

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.

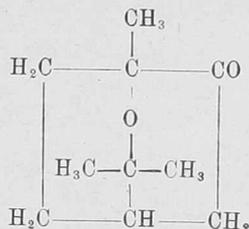


ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

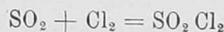
1918

Chimica. — *Sintesi del cloruro di solforile in presenza di composti organici* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

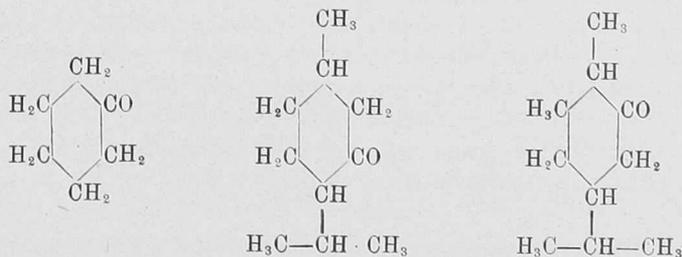
La continuazione dello studio del chetocineolo che descrissi con A. Li-



nari ⁽³⁾ nel 1912 mi ha dato occasione di rilevare che questo composto ha molte proprietà chimiche simili a quelle della canfora. Fra l'altro, esso può sostituirla nella preparazione del cloruro di solforile da anidride solforosa e cloro, secondo il metodo segnalato da Schulze ⁽⁴⁾ e che attualmente trova applicazione industriale. Però un tal fatto non può citarsi come una prova di più dell'intima analogia che ricorre tra i due chetoni, perchè esso si verifica egualmente bene per altri chetoni ciclici saturi, per alcuni loro derivati e, inoltre, per il cineolo o eucaliptolo, da cui deriva il composto preparato da me e Linari. Difatti, ho determinato che la reazione:



viene accelerata dalla presenza di cicloesanone, di mentone e di tetraidrocarvone



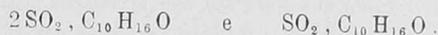
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 ottobre 1918.

⁽³⁾ Gazz. ch. it. XLII, parte I, pag. 1 (1912). In altra occasione farò noto un secondo metodo di preparazione di questo composto.

⁽⁴⁾ Journ. für prakt. Ch. 24, 168 (1881).

l'alogeno si combina rapidamente con l'anidride, formando cloruro di solforile, senza che la canfora venga alterata. Schulze non potè precisare il meccanismo della reazione; ma escluse che esso sia in rapporto con la proprietà del chetone di condensare molto gas solforoso e respinse l'ipotesi che nel processo si formino transitoriamente composti di canfora e cloro. Molti anni dopo, però, Bellucci e Grassi (1), per mezzo dell'analisi termica del sistema *anidride solforosa-canfora* determinarono l'esistenza a bassa temperatura di due composti



e ammisero che l'azione della canfora nella sintesi del cloruro di solforile sia con ogni probabilità connessa con la formazione di essi; e ciò perchè, mentre nelle condizioni favorevoli alla loro esistenza si forma la cloroanidride, la canfora non ha nessun potere assorbente, nè si altera di fronte al cloro. L'ipotesi degli autori va d'accordo con l'interpretazione che si suole dare (2) dei processi catalitici che avvengono in sistemi omogenei.

Le mie esperienze non contraddicono a quest'interpretazione; credo che convenientemente ampliate forniranno dei fatti per stabilire la natura dei composti transitori per i quali si renderebbe utile la presenza delle suddette sostanze — e, senza dubbio, di molte altre (3) — nella sintesi del cloruro di solforile.

Per eseguire le ricerche accennate in questa nota preliminare si usò un palloncino da distillazione, nel fondo del quale arrivava il ramo verticale di un tubo a T, fissato al collo con un tappo di gomma: introdotta la sostanza da saggiare come catalizzatore, si raffreddava esternamente il palloncino sino a -10° e poi, fattavi condensare un poco di anidride solforosa secca, si mandava per i rami orizzontali del tubo a T, il cloro e l'anidride gassosi e a volumi eguali.

Tutte le sostanze cimentate (chetocineolo e suoi derivati alogenati, cineolo, cicloesanone, mentone, tetraidrocarvone, bromocanfora, canforissima, pernitrosocanfora, canfochinone, isonitrosocanfora, acido canfosolfonico e sua anilide) si sciolgono bene nell'anidride solforosa liquida, fornendo, salvo il canfochinone, soluzioni incolori. E tali esse rimangono, introducendovi il cloro, se la sostanza organica favorisce la sua combinazione con l'anidride; se no, si colorano subito in giallo verdastro.

Dopo un tempo conveniente si toglie il palloncino dal miscuglio frigorifero, si sostituisce il tappo che porta il tubo a T con un altro munito di

(1) Rendiconti Società Chim. It., serie II, vol. V, pag. 191 (1913).

(2) Cfr. p. es.: P. Sabatier, *En catalyse en Chimie Organique*, pag. 242 (Parigi e Liegi, 1913).

(3) Già è nota l'azione spiegata in questo senso dall'acido formico e dall'acido acetico.

termometro e si sottopone il liquido raccolto alla distillazione. Se non si è formato cloruro di solforile si ha per residuo il composto organico inalterato (caso della monobromocanfora, del monocloro- e monobromochetocineolo, del canfochinone, dell'acido di Reychler e della sua anilide alogenata). Se si è formata la cloroanidride essa distilla a circa 69° e il residuo, a volte, non è costituito dal catalizzatore, ma da un suo prodotto di trasformazione. Così, per il caso del chetocineolo si ha una sostanza, la quale purificata per distillazione al vapor d'acqua, cristallizza in prismi incolori appiattiti e si manifesta identica con il composto clorurato che si ottiene per azione del cloro sul chetone disciolto in etere di petrolio. Però esso non si forma durante la sintesi del cloruro di solforile, ma per azione di quest'ultimo, alla temperatura dell'ebollizione, sul chetocineolo. Difatti, in un saggio apposito, furono preparati, in presenza di gr. 1 di chetocineolo, gr. 6 di cloruro di solforile e la miscela fu versata su ghiaccio pesto e carbonato sodico; indi si riprese con etere e questo, per evaporazione, lasciò il chetone inalterato in rosette di bei cristalli laminari.

E. M.
