

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

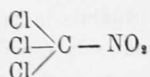
1924

coefficiente angolare $\frac{1}{H}$. Quindi la conoscenza di H è sufficiente per costruire tale retta.

Quanto precede mostra come pel caso di un gas perfetto, ossia pel caso in cui si sia potuto ritenere costanti M e H (entro certi limiti di temperatura), il calcolo dia modo di conoscere perfettamente i diagrammi $\theta - T$, t e $\theta - T$, K per un certo gas. Non si può peraltro sapere in quali rapporti stiano, nelle stesse condizioni, questi diagrammi per diversi gas perfetti, poichè non sappiamo da quali fattori dipenda la costante H o più precisamente la capacità di trasporto del calore per moti convettivi. La costante H risulta solo dai valori determinati sperimentalmente.

Chimica. — *Azione della cloropicrina sul fenolo* ⁽¹⁾. Nota di S. BERLINGOZZI e P. BADOLATO, presentata dal Socio A. PIUTTI ⁽²⁾.

Il comportamento chimico della cloropicrina



è stato frequentemente oggetto di studio. Il suo potere ossidante, nitrante e clorurante è stato rilevato da diversi sperimentatori ⁽³⁾; e la natura labile di uno dei suoi atomi di cloro fu segnalata da Killen Macbeth e Doig Pratt ⁽⁴⁾, i quali per azione dell'idrazina e dell'idrato potassico sulla cloropicrina riuscirono ad eliminare da essa un atomo di cloro.

Recentemente Rây e Das ⁽⁵⁾ in una serie d'interessanti ricerche hanno ampiamente illustrata la reazione fra cloropicrina e mercaptani che conduce a composti del tipo $(R \cdot S)_3 \equiv C - \text{NO}_2$ e che può impiegarsi opportunamente come mezzo per distinguere i mercaptani dai cosiddetti mercaptani potenziali, i quali in condizioni analoghe si comportano diversamente con separazione di solfo con svolgimento di acido solfidrico.

Della cloropicrina fu pure studiato il comportamento nella reazione di Friedel-Krafts. A questo proposito il Boedetker ⁽⁶⁾ facendo reagire benzene

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica organica e farmaceutica della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 2 marzo 1924.

⁽³⁾ Stenhouse, *Ann.*, 66, 241 (1848); Geisse, *Ann.*, 109, 282 (1859); Cossa, *Gazz. chim. ital.*, 2, 181 (1872); Piutti, *Gazz. chim. ital.*, 51, I, 145 (1921); Piutti, *Atti 1° Congr. nazioni di chimica*, Roma, pag. 437 (1923).

⁽⁴⁾ *Journ. chem. Soc.*, 119, II, 1358 (1921).

⁽⁵⁾ *Journ. chem. Soc.*, 121, 323 (1922).

⁽⁶⁾ *Bull. Soc. chim.*, [4], III, 726 (1908).

e cloropicrina in presenza di cloruro d'alluminio ottenne la formazione del trifenil-metano e del trifenil-carbinolo proveniente dalla ossidazione del primo. Nelle suddette condizioni, dunque, avviene facilmente la eliminazione del gruppo NO_2 che verosimilmente viene speso ad ossidare parte del trifenil-metano.

A noi parve di qualche interesse studiare anche il comportamento della cloropicrina nella reazione di Reimer-Tiemann per la sintesi delle ossialdeidi cicliche; ed a questo scopo abbiamo fatto reagire fenolo e cloropicrina in presenza di idrato potassico. Nelle condizioni che saranno descritte particolareggiatamente più avanti si ebbe pure la eliminazione del gruppo NO_2 che spiegò azione ossidante riducendosi ad ammoniacca. I prodotti principali della reazione furono le aldeidi orto- e para-ossibenzoiche e gli acidi corrispondenti. Contemporaneamente si formarono notevoli quantità di acido para-rosolico proveniente verosimilmente dalla condensazione del fenolo con l'aldeide salicilica.

Anche nella reazione di Reimer-Tiemann la cloropicrina si comporta dunque in modo simile a quello del cloroformio, con la sola differenza che accanto alle ossialdeidi si formano per ossidazione i corrispondenti acidi.

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 20 di fenolo sono aggiunti ad una soluzione di 50 gr. di soda caustica in 100 di acqua. Si scalda il miscuglio a $50^\circ\text{-}60^\circ$ e ad esso si aggiungono a poco per volta, agitando, 30 gr. di cloropicrina. Il liquido assume così una colorazione gialla che va sempre accentuandosi. Terminata l'aggiunta di cloropicrina si scalda la miscela su bagno di sabbia all'ebullizione a ricadere fino a che non si nota più la presenza di cloropicrina; ciò che si ottiene, di solito, dopo 4-5 ore di riscaldamento. L'ebullizione, dapprima tumultuosa, si va man mano regolarizzando; il liquido schiumeggia ed appare intensamente colorato in rosso sangue; verso la fine della reazione si nota un sensibile e prolungato sviluppo di ammoniacca. A questo punto si acidifica fortemente con acido cloridrico ottenendosi la separazione di un olio bruno denso; dopo di che si distilla in corrente di vapore fino a che il distillato non dà più la reazione dei fenoli con cloruro ferrico.

Trattamento del distillato. — Il distillato è costituito da un liquido acquoso colorato in giallo, contenente una certa quantità di olio giallo-scuro che si raccoglie ben presto al fondo del recipiente (¹). Con etere si scioglie l'olio e si estrae ripetutamente il liquido. Le soluzioni eteree dibattute prima con bisolfito sodico, poi con carbonato sodico diluito, e finalmente evaporate

(¹) Alla superficie del liquido acquoso si raccoglie una sostanza cristallizzata in leggeri aghetti bianchi fusibili a $74^\circ\text{-}75^\circ$, in quantità insufficiente per effettuarne lo studio

lasciano un residuo di fenolo. Il liquido bisolfittico, acidificato con acido solforico ed estratto con etere cede una sostanza oleosa la quale per distillazione frazionata fornisce, come prodotto principale, un liquido quasi incolore bollente a 195°-197° che mostra tutti i caratteri dell'aldeide salicilica.

Dalla soluzione di carbonato sodico acidificata con acido solforico cristallizzano degli aghetti bianchi fusibili a 157°, che si identificano per acido salicilico.

Trattamento della parte non volatile in corrente di vapore. — Il residuo è costituito da un liquido giallo-bruno e da una massa semisolida raccolta al fondo del recipiente. Si filtra a caldo per separare quest'ultima; il filtrato si fa bollire con carbone animale, si filtra di nuovo e dopo raffreddamento si estrae con etere. Per evaporazione dell'etere si ottiene un residuo oleoso che col lungo riposo si trasforma in una massa cristallina. Questa sottoposta a cristallizzazione frazionata dall'acqua fornisce due prodotti. Il più solubile si presenta in aghetti prismatici bianchi fusibili a 210° e mostra tutti i caratteri dell'acido p-ossibenzoico. Il meno solubile cristallizza pure in rosette formate da aghi bianchi fusibili a 115°-116° che si identificano per aldeide p-ossibenzoica.

La massa rimasta sul filtro si solidifica per raffreddamento ed è colorata in rosso-bruno con riflessi verdastri. Essa contiene ancora quantità non trascurabili di aldeide ed acido p-ossibenzoici, che si possono estrarre macinando a lungo con carbonato sodico diluito ed evaporando la soluzione dopo averla acidificata. Il residuo solido viene lavato con acqua, per asportarne completamente il carbonato sodico, e quindi cristallizzato ripetutamente da un miscuglio di alcool ed acido acetico; si ottiene così una massa cristallina rosso-scura, solubile negli alcali con colorazione rosso-fucsina intensa. La sostanza mostra tutti i caratteri dell'acido pararossolico; l'accompagna una resina bruna da cui difficilmente si riesce a liberarla.