

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

**Chimica.** — *Azione della luce sopra soluzioni di alcune sostanze organiche nella cloropicrina* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio A. PIUTTI e del dott. PASQUALE BADOLATO <sup>(2)</sup>.

La cloropicrina dal tempo in cui Stenhouse la scopriva (1847) e, indipendentemente dalle sue applicazioni, è stata ripetutamente oggetto di studio da parte dei chimici. Vari sperimentatori misero in evidenza le sue proprietà <sup>(3)</sup>, mentre altri ne studiarono il comportamento all'azione di opportuni riduttori <sup>(4)</sup> ed altri ancora stabilirono la natura labile di uno dei suoi atomi di cloro <sup>(5)</sup>. Il suo modo di agire nella reazione di Friedel-Krafts fu oggetto di studio da parte di Boedetker <sup>(6)</sup> e Rây e Das <sup>(7)</sup> approfittando della reazione che dà coi mercaptani, coi quali forma composti del tipo  $(R.S)_3 \equiv C - NO_2$ , hanno dimostrato che essa, può opportunamente servire a distinguere i mercaptani dai cosiddetti mercaptani potenziali. Le ricerche poi, che si sono perseguite in questo Istituto durante la guerra sull'azione che esercita la cloropicrina sui metalli comuni, sopra alcuni esplosivi e sopra alcune sostanze organiche, hanno dimostrato, che mentre all'oscuro non agisce sopra di esse, alla luce si decompone colorandosi in bruno ed i prodotti di tale decomposizione, agiscono sulle sostanze impiegate talvolta energicamente.

Apparve perciò di qualche interesse lo studio delle trasformazioni che la cloropicrina può produrre sotto l'influenza della luce, sopra sostanze organiche disciolte in essa. Sin dall'estate 1920 si provvide ad esporre sopra una terrazza ben soleggiata, una serie di beute codate, con soluzioni di varie sostanze in cloropicrina, fatte a pesi uguali.

L'esposizione veniva protratta fino a che non si notava, macroscopicamente, una qualche trasformazione della soluzione e ciò sempre dopo alcuni mesi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica organica e farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pervenuta nella seduta del 30 maggio 1924.

<sup>(3)</sup> Stenhouse, Ann., 66, 241 (1848); Cossa, Gazz. chim. ital., 2, 187 (1872); Piutti, Gazz. chim. ital., 51, I, 145.

<sup>(4)</sup> Geisse, Ann., 109, 280 e 284 (1859); Rascig, Ber., 18, 3326 (1885).

<sup>(5)</sup> Killen Macbeth e Doig. Pratt, Journ. Chem. Soc., 119, II, 1356-1359.

<sup>(6)</sup> Boedetker, Bull. Soc. Chim., 4, 3, 726.

<sup>(7)</sup> Rây e Das, Journ. Chem. Soc., 121, I, 323.

I prodotti così ottenuti (in generale prodotti cristallini, liquidi e resinosi) venivano in un primo tempo separati per filtrazione o decantazione e quindi distillati a pressione ridotta, e, se cristallini, raccolti e sottoposti a successive cristallizzazioni frazionate. Nel caso poi di abbondante formazione di resine, si procedeva invece, in un primo tempo, alla distillazione in corrente di vapore e successivamente, alle operazioni di purificazione per quanto era possibile.

Alcuni dei risultati che qui esponiamo sono già stati comunicati in sunto<sup>(1)</sup>; altri sono ancora inediti; ma a questo punto ci è sembrato opportuno riunire in una comunicazione sola, ciò che è stato da noi osservato.

*Acido acetico-cloropierina.* — Le soluzioni di cloropierina nell'acido acetico glaciale (fus. 16°,5), sino dai primi giorni dell'esposizione si colorano in giallo-bruno e si dividono in due strati. Dopo un mese nello strato inferiore, compaiono piccoli cristalli che vanno aumentando di numero e di volume. Dopo sei mesi questi cristalli si separano e si riconoscono per *acido ossalico* (fus. 100-101°).

Il filtrato si divide in due strati: l'inferiore rosso-bruno, colla distillazione da 99° a 115°, fornisce cloropierina inalterata; al disopra di questa temperatura si osserva un forte sviluppo di ipoazotide. Gli estratti acquosi del residuo e del distillato contengono *cloro*, *acido cloridrico*, *acido nitroso* e finalmente *acido acetico* che non prese parte alla reazione. Lo strato superiore distillato a pressione ordinaria fino a 128°, fornisce frazioni contenenti le sostanze sopra menzionate; ma continuando a distillare a pressione ridotta (4° mm.), passa verso 84° un liquido che in breve, nel refrigerante, si rapprende in una massa cristallina ed all'analisi la si riconosce per *acido monocloroacetico* (fus. 62°).

Per approfondire alquanto le reazioni avvenute, vennero esposte alla luce due serie di tubi chiusi contenenti l'una, parti uguali di cloropierina e di acido acetico glaciale (fus. 16°,5) e l'altra, cloropierina con acido acetico (fus. 9°). Ogni cinque giorni si ritirava un tubo da ciascuna serie e se ne identificavano i prodotti formati.

I prodotti gassosi constatati, furono gli *acidi carbonico e cloridrico*; nella soluzione si rinvennero le sostanze già riscontrate. Solo con l'acido acetico acquoso il processo di ossidazione è più lento e l'acido nitroso dopo il decimo giorno scompare, mentre si trova in tutta la serie in cui venne adoperato l'acido acetico fus. 16°,5. L'acido ossalico comincia a comparire invece dopo 15 giorni di esposizione in entrambe le serie, in minor quantità però in quella con l'acido acetico acquoso.

*Succinato dietilico-cloropierina.* — Le due sostanze danno una soluzione limpida, la quale dopo quattro giorni di esposizione alla luce si riempie di minuti cristalli nei quali si trasforma interamente dopo un mese. Quest'am-

(1) Piutti, Atti 1° Congresso chimico, Roma, 1923.

masso cristallino sottoposto a ripetute cristallizzazioni frazionate ha dato principalmente *acido succinico* (fus. a 180°) ed in minima quantità *acido ossalico*, evidentemente formato per ossidazione dei resti alchilici dell'etere.

*Salicilato metilico-cloropicrina.* — In questo caso dopo cinque giorni di esposizione comparisce qualche cristallo in seno al liquido, che imbrunisce fortemente. Dopo un anno la massa bruna vischiosa viene sottoposta a successive lisciviazioni con acqua calda; essa cede così sostanze cristalline che si sottopongono a cristallizzazione frazionata. La sostanza più abbondante così separata, si presenta in aghi fus. a 48° e dai caratteri ed all'analisi si riconosce per *clorosalicilato di metile* (1, 2, 3). Anche in questo caso si ottiene una piccola quantità di *acido ossalico* e di *tetraossalato ammonico*. Alla fine rimane una resina bruna, poco trattabile.

*Toluolo-cloropicrina.* — Le due sostanze si mescolano perfettamente e la soluzione esposta alla luce si colora prima in giallo, poi in bruno. Dopo due mesi compaiono gocce oleose che galleggiano e dopo cinque mesi molti cristalli incolori, minutissimi e qualche grosso cristallo bianco.

Dopo sette mesi si sospende l'esposizione alla luce e si separa la parte liquida da quella cristallina filtrando a pressione ridotta. Il filtrato si divide in due strati, dei quali, il superiore è una soluzione concentrata di *acido cloridrico* e l'inferiore, sottoposto a rettificazione, risultò all'analisi: *ortonitro toluolo* boll. 223°. La parte cristallina dopo molte cristallizzazioni frazionate fornì dell'*acido benzoico*, fus. 120°-121° (gr. 13,2 ossia il 26,4 % del toluolo impiegato).

Dalle acque madri si ricavano ancora pochi cristalli di *acido ossalico*.

*Naftalina-cloropicrina.* — La soluzione appena dopo quattro giorni di esposizione imbrunisce fortemente. Dopo venti giorni, la colorazione si attenua e si osservano formarsi alcuni cristalli nei quali tutto il liquido finisce col rapprendersi dopo tre mesi e mezzo. Sospesa dopo questo tempo l'esposizione alla luce, l'intera massa si sottopose alla distillazione in corrente di vapore. In principio passò un po' di cloropicrina inalterata e dopo si condensò nel refrigerante una massa semi-solida contenente ancora molta cloropicrina che venne eliminata quasi completamente filtrando alla pompa. Il prodotto costituito da squamette poco colorate, si ricristallizza varie volte dall'acqua; esso fonde a 120°-121° e viene identificato per *acido benzoico*. Il residuo della distillazione in corrente di vapore è costituito da resina poco trattabile, mentre il liquido lascia depositare un'abbondante massa cristallina, che, purificata con varie cristallizzazioni dall'acqua, fonde verso 212° e si identifica per *acido ftalico*.

I rendimenti riferiti alla naftalina furono i seguenti:

acido benzoico . . . . .	gr. 4,34 = 8,69 %
» ftalico . . . . .	» 3,79 = 6,58 %

*Fenolo-cloropicrina.* — La soluzione limpida dopo un mese incomincia a resinificarsi. Dopo due mesi sulla parete della beuta si depongono piccoli aghi gialletti. Sospesa, dopo tre mesi, l'esposizione alla luce, i cristalli lungo la parete sono molto aumentati mentre nel fondo della beuta vi è una massa resinosa. Si raccolgono i cristalli e si purificano dall'alcool acquoso: si presentano in piccoli aghi gialli fus.  $122^{\circ}$  che all'analisi e dalle proprietà si identificano per *dicloro-nitro-fenolo* (2, 4, 6).

*Pseudo-cumolo* (p. e.  $169^{\circ}$ )-*cloropicrina.* — Dopo quattro giorni la soluzione si colora in giallo-arancio e si notano in essa parecchie goccioline oleose e delle lamellette brune. Dopo venti giorni compaiono abbondanti cristalli nerastri e dopo un mese e mezzo la massa accenna a resinificarsi; perciò dopo tre mesi e mezzo si sospende l'esposizione e l'intera massa resinosa si liscivia con acqua calda.

Le acque evaporate lasciano due prodotti cristallini che, separati per cristallizzazione frazionata, si identificano uno per *acido ftalico* e l'altro per *cloruro ammonico*. La resina anche in questo caso è intrattabile.

*O-xilolo-cloropicrina.* — La soluzione, dopo 4 giorni, si colora in gialletto e fornisce qualche rara gocciolina oleosa bruna. Dopo venti giorni si nota qualche cristallino che va sempre aumentando di volume. Si sospende l'esposizione dopo tre mesi e mezzo, quando nella beuta si è formata un'abbondante massa cristallina e poco liquido che contiene in prevalenza *acido cloridrico*. La massa cristallina estratta con acqua e cristallizzata frazionatamente da due prodotti, uno più abbondante, fus. a  $105^{\circ}$  e che si riconosce all'analisi per *acido-o-toluico* e l'altro, in piccolissima quantità fus. a  $100^{\circ}$ - $101^{\circ}$ , che è *acido ossalico*. Rimane una resina dalla quale nulla si è potuto ottenere di cristallino con vari trattamenti.

*m-xilolo-cloropicrina.* — Anche questa soluzione si colora in gialletto dopo pochi giorni e compaiono in essa goccioline oleose e brunastre.

Dopo due mesi e mezzo si osserva qualche cristallo e dopo un altro mese si sospende l'esposizione essendo il liquido molto colorato. Si separano, filtrando alla pompa, i pochi cristalli che si sono formati, mentre si distilla frazionatamente il liquido a pressione ridotta: ma verosimilmente, essendo una miscela di vari prodotti clorurati e nitrati, la separazione riesce molto difficile e nulla si è potuto ottenere di definito. I cristalli sottoposti a varie cristallizzazioni hanno dato una piccolissima quantità di *acido ossalico*, e, in quantità ancora più piccola, una sostanza in aghi che fonde a  $111^{\circ}$  e si identifica per *acido-m-toluico*.

*p-xilolo-cloropicrina.* — Dopo quattro giorni di esposizione alla luce il liquido si mostra colorato in gialletto con alcune goccioline oleose; dopo venti giorni vi è una discreta massa di cristalli bianchicci che va sempre aumentando. Dopo tre mesi e mezzo si sospende l'esposizione e l'intera massa semisolido viene lisciviata con acqua calda. Dopo questo trattamento

rimane indisciolta una resina color rosso-mattone, poco trattabile, mentre le acque evaporate lasciano depositare abbondanti cristalli che, al solito, vengono purificati per cristallizzazione frazionata dall'acqua. Si ottengono anche in questo caso due prodotti dei quali, l'uno, abundantissimo, in piccoli aghi che fondono a 179° e che all'analisi si identifica per *acido p-toluico* e l'altro, in piccolissima quantità, riconosciuto per *acido ossalico*.

Il rendimento in acidi toluici che hanno dato separatamente i tre xiloli fu il seguente :

o-xilolo . . . . .	1,5 %
m-xilolo . . . . .	0,8 %
p-xilolo . . . . .	17,2 %

*Conclusioni.* — Mentre la cloropicrina è stabile nell'oscurità, esposta alla luce si scompone ed i prodotti della sua decomposizione agiscono sulle sostanze che mantiene disciolte come cloruranti, come ossidanti e come intruranti.

In taluni casi il gruppo nitrico viene ridotto in gruppo ammonico che si separa come cloruro od anche come ossalato.

Sono in corso di studio i prodotti dell'azione della luce sopra soluzioni di terpeni e di canfore nella cloropicrina.

**Geologia.** — *Sulle condizioni tettoniche del Promontorio Circeo.* Nota del Corrisp. GAETANO ROVERETO (1).

Alcune delle asserzioni che ho avanzate a proposito delle condizioni tettoniche dell'Appennino, in ispecie del meridionale, in un mio *Trattato di geologia morfologica* (2), richiedono delle ulteriori dilucidazioni. Comincio dal Promontorio Circeo.

Questo, ventott'anni or sono, è stato rilevato con cura dal Viola, e investigato paleontologicamente, con la consueta maestria, dal Di Stefano (3). Come voleva l'uso del tempo, il suo isolamento veniva attribuito a tre ipotetiche *paraclasi* principali, incrociantsi ad angolo retto; e con una *paraclase* minore erano spiegati i rapporti del suo in allora creduto eocene con i terreni mesozoici. La serie dei suoi strati, considerata monoclinale e a non molta inclinazione, si riconosceva consistente in *lias inferiore* con calcari cristallini, in *lias medio* con calcari compatti a spiriferine, in *eocene superiore* con marne arenarie e argille a nummuliti, in quaternario con tufi alluvionali detriti di falda.

(1) Presentata nella seduta del 30 maggio 1924.

(2) Cfr. pag. 317, e la cartina tettonica a pag. 319.

(3) Boll. R. Comitato Geologico n. 2, 1896 e tav. III.