

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

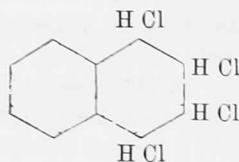
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

Chimica. — *Ossidazione della tetra-cloro-naftalina* (1). Nota di DEMETRIO HELBIG presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« Gli splendidi risultati ottenuti da Bamberger sulla ossidazione dei tetra-idro-derivati aliciclici ed aromatici della naftalina mi suggerirono l'idea di studiare l'azione dei diversi ossidanti sulla tetra-cloro-naftalina



« Essendo in questo corpo il cloro da considerarsi addizionato come l'idrogeno nei suddetti tetra-idro-derivati, ho intrapreso le mie ricerche colla speranza di poter stabilire qualche parallelismo tra il comportamento di questo composto con quello della tetra-idro-naftalina suddetta.

« La tetra-cloro-naftalina fu preparata col metodo di Fischer (2), trattando la naftalina con clorato potassico ed acido cloridrico: il prodotto grezzo fu stemprato lungamente in acqua corrente, spremuto in un torchietto, e lavato alla pompa con ligroina; quindi si cristallizzò dal benzolo, si lavò con cloroformio, e si ricristallizzò da quest'ultimo solvente, disturbando la formazione dei cristalli. Ottenni così la tetra-cloro-naftalina sotto forma di polvere cristallina bianchissima, fondente a 182°, come lo dicono Faust e Saame (3).

« Per convincermi della identità della sostanza eseguii la determinazione del cloro, che mi diede i risultati seguenti:

- I. gr. 0,2778 di sostanza diedero gr. 0,5862 di Ag Cl
 II. gr. 0,2861 di sostanza diedero gr. 0,6029 di Ag Cl

Cl %	calcolato per C ₁₀ H ₈ Cl ₄	trovato	
		I	II
	52,59	52,19	52,11

Le mie ricerche si portarono sull'azione di tre ossidanti: l'acido nitrico, l'acido cromico, ed il permanganato di potassio.

Ossidazione con acido nitrico.

« Gr. 100 di tetra-cloro-naftalina, seccata all'aria, furono introdotti in

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Ber. 11, 735.

(3) Lieb. Ann. 160, 66.

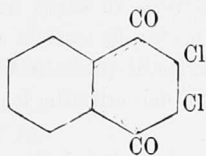
un pallone da un litro con 600 cc. di acido nitrico ($d = 1,45$) e si scaldò su b. m.

« Trascorsi pochi minuti di riscaldamento incominciò una reazione energica con abbondante sviluppo di vapori nitrosi, ed il liquido si riscaldò fortemente. Dopo circa 45 minuti la cloro-naftalina era completamente disciolta. A questo punto si sospese il riscaldamento.

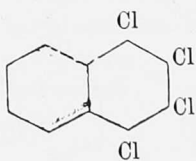
« Col raffreddamento dal liquido si separò una sostanza gialla, cristallina, che si raccolse su lana di vetro e si lavò con acqua calda sino a che il filtrato non aveva più reazione acida. Si essiccò a 100° , e si cristallizzò reiterate volte dall'alcool bollente.

« Così ottenuto, il prodotto di ossidazione si presenta sotto forma di aghi giallo-oro, setacei. Fonde costantemente a 196° . È solubilissimo tanto a freddo, quanto a caldo nel benzolo e nel cloroformio; molto solubile nell'alcool bollente, poco in quello freddo; abbastanza nell'etere, nell'acido acetico e nell'acetato d'etile; finalmente negli alcali, i quali si colorano intensamente in rosso.

« Questo prodotto d'ossidazione fu identificato per l' α -dicloro-naftochinone



ottenuto da Graebe (1), trattando il giallo Martius (sale sodico o calcico del dinitro- α -naftol) con clorato potassico ed acido cloridrico, ed anche da Claus e Mielcke (2), ossidando con acido nitrico la tetra-cloro-naftalina *di sostituzione*



dal p. fus. 140° .

« Vi è una differenza nel punto di fusione: Graebe trovò 189° , mentrechè nella sostanza da me ottenuta, proveniente da diverse preparazioni, fonde costantemente a 196° .

(1) Lieb. Ann. 149, 14.

(2) Ber. 19, 1184.

* L'analisi elementare diede i risultati seguenti:

- I. gr. 0,2874 di sostanza diedero gr. 0,5588 di CO² e gr. 0,0589 di H²O.
 II. gr. 0,3916 di sostanza diedero gr. 0,7583 di CO² e gr. 0,0691 di H²O.

	calcolato per C ₁₀ H ₄ Cl ₂ O ₂	trovato	
		I	II
C%	52,86	53,02	52,80
H%	1,76	2,27	1,96

* Il cloro fu determinato col metodo di Volhard:

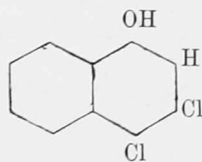
gr. 0,3826 di sostanza corrisposero a cc. 33,5 di AgNO ³	$\frac{N}{10}$	
	calcolato	trovato
Cl%	31,27	31,09

Ossidazione con acido cromico.

Gr. 10 di tetra-cloro-naftalina furono disciolti in 200 cc. di acido acetico al 95%: al liquido mantenuto sui 90° si aggiunse a poco per volta una soluzione di 80 gr. d'anidride cromica in 200 cc. d'acido acetico leggermente diluito. Dopo 8 ore di riscaldamento si distillò nel vuoto l'acido acetico sino a piccolo residuo, il quale si versò in acqua fredda. Precipitò una sostanza bianca, che, ben lavata alla pompa, fu trattata a caldo e ripetutamente con potassa diluita: restò un residuo, il quale disciolto nell'alcool bollente lasciò depositare col raffreddamento dei cristalli bianchi, identificati per tetra-cloro-naftalina inalterata.

* La soluzione alcalina sottoposta ad una corrente di anidride carbonica diede luogo ad un precipitato bianco, voluminoso, che raccolto su filtro e lavato con acqua fu ridisciolti nella barite, e da questa riprecipitato con acido cloridrico diluito. Cristallizzata finalmente dall'alcool acquoso, la sostanza si presentò sotto forma di aghi bianchi: fuse a 106°-107°, colorandosi in verdastro.

* Questo prodotto di ossidazione è il dicloro- α -naftol (134)



già ottenuto da Cleve⁽¹⁾ facendo agire il cloro sull' α -naftol in soluzione acetica, e da Zincke⁽²⁾ per riduzione della tricloro- α -cheto-naftalina e della tetracloro- α -cheto-naftalina.

(1) Ber. 1888, 891.

(2) Ber. 1888, 1030.

« L'analisi elementare diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2704 di sostanza diedero gr. 0,5587 di CO² e gr. 0,0780 di H²O
 II. gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,6166 di CO² e gr. 0,0835 di H²O

	calcolato per C ₁₀ H ₆ Cl ₂ O	trovato	
		I	II
C%	56,33	56,35	56,54
H%	2,81	3,20	3,11

« La determinazione di cloro, eseguita col metodo di Carius, diede i numeri seguenti:

gr. 0,2373 di sostanza diedero gr. 0,3184 di AgCl

	calcolato per C ₁₀ H ₆ Cl ₂ O	trovato
Cl%	33,33	33,62

« Per viemmeglio identificare la sostanza, ne feci l'acetilderivato, facendola bollire con cloruro d'acetile. Il derivato fuse a 73°-74°, come indica Zincke (loc. cit.), e diede all'analisi i numeri seguenti:

gr. 0,3040 di sostanza diedero gr. 0,6298 di CO² e gr. 0,0920 di H²O.

	calcolato per C ₁₂ H ₈ O ₂ Cl ₂	trovato
C%	56,47	56,50
H%	3,13	3,36

« Inoltre:

gr. 0,2890 di sostanza corrisposero a cc. 23,0 di AgNO³ $\frac{N}{10}$

	calcolato	trovato
Cl%	27,87	28,02

« Le soluzioni alcaline, specie quella ammoniacale, del naftolo, a contatto dell'aria per 24 ore, danno luogo alla formazione d'una sostanza polverosa, d'un bell'azzurro, avente riflessi metallici quando è secca, solubile nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetato d'etile, insolubile nell'alcool, il quale la riprecipita dalle soluzioni nei primi tre solventi. Mi riservo di studiare questa sostanza.

« L'ossidazione della tetra-cloro-naftalina con permanganato potassico sinora non mi ha dato risultati soddisfacenti.

« In una prossima pubblicazione spero di comunicare i risultati di ricerche eseguite cogli altri ossidanti ».

Chimica. — *Azione del cloroformio e della potassa sulle diammine.* — *Nuova sintesi della benzo-gliossalina.* Nota di G. GRASSI-CRISTALDI e G. LAMBARDI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

« Finora l'azione del cloroformio e della potassa alcoolica sulle ammine