

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. — *Sulla fenolnaftaleina* (1). Nota di G. JAUBERT, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« A. Terrisse (2) dodici anni fa, provò se si potevano preparare, condensando l'acido naftalico (1:8. naftalindicarbonico) coi fenoli, corpi di costituzione analoga alle ftaleine di Baeyer, e se poi, per condensazione ulteriore, era possibile arrivare ad ossiantrachinoni misti. Dalle sue ricerche risultò che l'acido naftalico non reagiva col fenolo ordinario nè per mezzo dell'acido solforico concentrato, nè per mezzo del cloruro di zinco o del cloruro di stagno, tanto a 130°, quanto a temperature ancora più elevate. La resorcina invece reagiva coll'acido naftalico a circa 240°-260° e dava un composto solubile negli alcali con una stupenda fluorescenza verde. Ricerche ulteriori coll'idrochinone, colla floroglucina, la pirocatechina e il pirogallolo davano solamente risultati negativi.

« Nel laboratorio dell'Università di Ginevra, il dottore Rabbinson tentò nell'estate del 1892 di ottenere a sua volta la fenolnaftaleina, senza però arrivare a migliori risultati.

« Da parte mia, non posso che confermare i risultati di Terrisse; l'anidride dall'acido naftalico non reagisce col fenolo quando si adoperi come mezzo di condensazione l'acido solforico concentrato, il cloruro di zinco o il cloruro di stagno. Adoperando però il cloruro d'alluminio si ottiene facilmente la fenolnaftaleina ricercata.

« In presenza di cloruro d'alluminio, l'acido naftalico agisce sulla dimetilanilina, e dà una materia colorante verde la quale è molto probabilmente una dimetilanilina naftaleina. Su questa materia colorante ritornerò in un'altra occasione. Per ora mi limito a riferire sui risultati ottenuti sulla fenolnaftaleina.

Preparazione della fenolnaftaleina.

« Questa viene preparata, riscaldando a 160° a bagno d'olio:

- 20 gr. d'anidride naftalica
- 80 " di fenolo
- 50 " di cloruro d'alluminio.

« Si osserva presto uno sviluppo violento di acido cloridrico, la massa fa schiuma, diventa più liquida e assume un colore giallo-verde. Dopo al-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio dell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) André Terrisse. Ueber die Einwirkung der Naphtalsäure auf Resorcin. Inaugural-Dissertation, Würzburg, 1883. Liebig's Annalen. 227, 333.

cune ore, sempre riscaldando, la massa fusa diviene solida e a poco a poco assume il colore rosso coi riflessi verdi, caratteristico per la fenolnaftaleina fusa. Dopo circa 7 ore la reazione è finita, la massa fusa ancora calda viene gettata nell'acqua e bollita con questa per allontanare il fenolo inalterato. Il residuo insolubile è sciolto a caldo nell'idrato sodico diluito, la soluzione rosso cupa viene filtrata e dopo raffreddamento precipitata con l'acido cloridrico. La fenolnaftaleina viene filtrata, lavata ed essiccata a temperatura ordinaria.

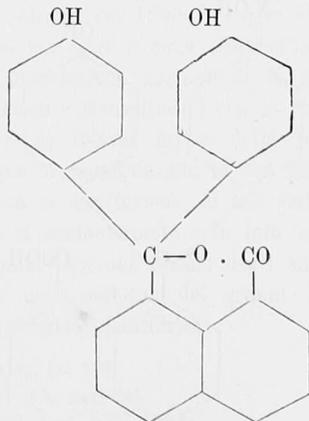
« Il rendimento è di circa 25 gr.

« Il prodotto greggio è quasi puro, però contiene sempre tracce di sale d'alluminio. Per ottenerlo assolutamente privo di ceneri si estrae con etere e, per evaporazione delle soluzioni eterree, la naftaleina pura rimane sotto forma di croste. La fenolnaftaleina amorfa fonde a 120° scomponendosi parzialmente.

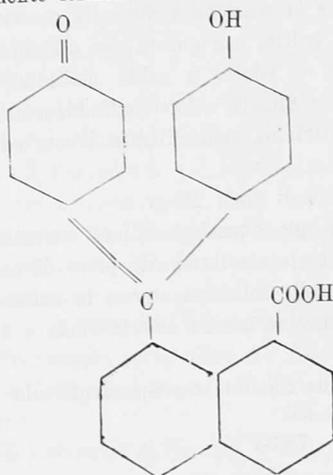
« Analizzata diede risultati corrispondenti alla formola $C_{24}H_{16}O_4$.

	calcolato	trovato
C =	78,34	77,80
H =	4,55	4,95

« Per ottenere la fenolnaftaleina allo stato cristallizzato si scioglie il prodotto greggio nell'alcool e si fa bollire la soluzione a ricadere, per alcune ore, con circa metà peso di carbone animale. La soluzione alcoolica viene filtrata, il residuo lavato con alcool bollente, i filtrati concentrati insieme a bagno maria e precipitati poi con molta acqua. Dopo 24 ore, la fenolnaftaleina si è separata in forma d'una polvere bianca microcristallina. La fenolnaftaleina cristallizzata fonde sopra 200° carbonizzandosi e sviluppando vapori di fenolo. Essa è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie invece facilmente nell'alcool, l'etere, l'acido acetico glaciale, si scioglie anche negli alcali con un colore rosso fucsina. La fenolnaftaleina ha la seguente formola:



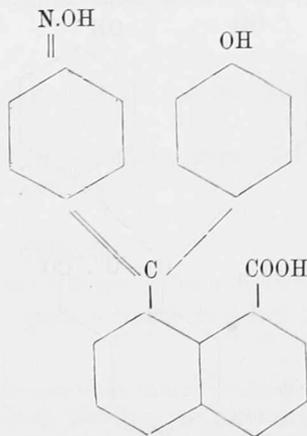
• I sali rossi secondo il modo di vedere di Bernthsen (1) devono essere rappresentati dalla seguente formola:



Cloruro di fenolnaftaleina.

• Il pentacloruro di fosforo reagisce facilmente sulla fenolnaftaleina formandone il cloruro. Questo composto, che non ho studiato dettagliatamente, si forma scaldando per 5 ore in bagno d'olio a 150°, quantità equimolecolari di pentacloruro di fosforo e di fenolnaftaleina essicata a 100°. Il prodotto della reazione viene versato sul ghiaccio ed estratto a caldo con soda. Il residuo poi viene cristallizzato dall'alcool o dall'etere. S'ottengono così piccoli aghetti fondenti a 180°.

Fenolnaftaleinossima.



(1) Bernthsen. Constitution der Rhodamine. Chem. Ztg., 16, 1956.

« Secondo Friedländer (Berichte, 26, 2258) reagirebbero coll'idrossilamina solamente quelle ftaleine che cogli alcali possono dare un « sale chinonico », indicando questa trasformazione con un cambiamento di colore caratteristico. Questo è il caso per la fenonalftaleina, e difatti essa reagisce coll'idrossilamina colla stessa facilità della fenolftaleina.

« Io ho seguito esattamente il modo di preparazione di Friedländer (1).

« Una soluzione alcalina di fenolnaftaleina viene mescolata con una quantità poco più superiore alla teoretica d'idrossilamina. Dopo un breve riscaldamento a bagno maria, il colore rosso cupo della soluzione di fenolnaftaleina si era trasformato in un giallo-bruno. Il liquido viene diluito e dopo raffreddamento precipitato con l'acido acetico. In questo modo si ottiene la fenolnaftaleinossima sotto forma di fiocchi gialli chiari, questi vengono purificati sciogliendoli nell'idrato sodico diluito e precipitando con l'acido acetico. La fenolnaftaleinossima è una polvere microcristallina che fonde a 220°. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'acido acetico glaciale, ancora meno nell'alcool. Si scioglie negli alcali con un colore giallo bruno.

« Analizzata diede risultati corrispondenti alla formola: $C_{24}H_{17}N:O_4$.

	calcolato	trovato
N	3,65 %	3,30 %.

Chimica. — *Sulla massima temperatura di formazione e la temperatura di decomposizione di alcuni cloruri di diazocomposti della serie aromatica.* Nota di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

« In un lavoro pubblicato nel 1890 (2) esposi che volendo preparare le fluoronitrobenzine m- e p- feci agire a circa 100° sulle soluzioni delle basi in grande eccesso di HFl la soluzione acquosa di N_2NO_2 . Però, mentre quasi contemporaneamente Ekbohm e Mauzelius (3) con lo stesso processo ottennero le fluoronaftaline α - e β -, io ricavai invece delle soluzioni che filtrate e trattate con molta acqua si rappigliavano in una massa gialla gelatinosa.

« Non studiai allora la costituzione di tali sostanze; ma per l'elevata temperatura alla quale si erano formate e la loro solubilità nell'eccesso di HFl fui condotto ad ammettere che fossero degli amidoazo, i cui sali, poco stabili per la presenza nella molecola dei gruppi NO_2 , si decomponivano diluendo con acqua la soluzione fluoridrica.

(1) Friedländer. Berichte, 26, 172.

(2) Gazz. ch. ital., vol. XX, pag. 645.

(3) Berichte d. deut. ch. Ges., XXII, 1846.