

ratul intermediar pentru tensiunea cablurilor purtătoare. care este indicat pe foaia No. 10.

Prin intercalarea acestui aparat de tensiune se reduce la jumătate lungimea asupra căruia lucrează greutatea de tensiune P . (foile No. 7, 8, 9 și 10) și prin urmare se menține mai cu înlesnire tensiunea constantă a cablurilor purtătoare.

Circulațiunea pe aparatul intermediar de tensiune se face fără întrerupere, cablurile purtătoare fiind înlocuite pe lungimea $c. d.$ (foaia No. 10) cu câte o șină de fer ascuțită la capete.

Intre punctele $c d$ cablurile purtătoare sunt tăiate; extremitățile ramurilor despre saline sunt fixate în e , iară cele alte două sunt continuate cu lanțuri cari după ce se înfășoară pe roatele de scripete $a b$ se termină cu greutatea P , destinate a menține constantă tensiunea cablurilor.

(Va urma)

M. M. Romnicanu



CÂTE-VA DATE NOUI RELATIV LA FRANCEINE



Pentru a se putea mai lesne înțelege, câte-va din punctele esențiale ce vor urma și pe care țin și trebuie a le pune în relief, este cred necesar și practic a expune mai întâiu faptele ast-fel cum ele s'au succedat, trăgând în urmă conclusiunile necesare.

La 18 Mai anul trecut urmând studiul franceinelor, am voit să obțin și pe acele ce trebuiau să derive de la derivații bromici și iodici ai benzolului, fiind aproape sigur că se vor obține acești corpi, în același mod ca

și cu derivații clorici. Pentru aceasta luai 10 grame din benzolul trei bromurat (1, 2, 4) și le trătăi cu 100^{cm} cubici acid sulfuric (1,84).

Imediat amestecul începu a se colora în roșu, care după de două ori, 6 ore de fierbere deveni roșu foarte închis, substanța solidă dispăruse cu totul fiind disolvată în acidul sulfuric. S'au observat în același timp producere de bioxid de sulf, apă și acid bromhidric. Era lesne de observat că reacțiunea cu benzolul trei bromurat solid (1, 2, 4) se făcea aproape de cinci ori mai iute de cât cu derivatul cloric (1, 2, 4). Cu toate aceste crezând necesar tocmai din cauza timpului puțin întrebuintat, a mai ferbe șase ore, observai la răcire producțiunea unui corp cristalin alb. Fiind surprins de producțiunea acestui corp, rămânea să știu dacă el era sau nu, tot corpul solid de la care am plecat. Trebuie încă să mai adaog că în această reacțiune am obținut franceina corespondentă, care va fi descrisă în curând într'o notă specială.

La 11 Iunie urmărind aceeași reacțiune pusei 10 gr. de iodur de foenil cu 20^{cc}. același acid sulfuric. La rece, amestecul capătă o colorațiune verde, și balonașul pus pe baia de nisip se menține la o temperatură inferioară punctului de fierbere a iodurului de foenil. La cald, chiar după o jumătate de oră, colorarea a devenit roșie neagră, se producea bioxid de sulf, vapori de apă, foarte mult acid iodhidric și cea ce este cu totul curios, e că, balonul conținea vapori de iod.

După două ore de fierbere s'a lăsat totul în repaus 12 ore și iată ce s'au observat. Liquidul de colorare roșie închisă, neputându-se deosebi acidul sulfuric de iodurul de foenil. Se putea lesne observa cristale fine aciculare la suprafață și un corp solid în fundul balonului, ce răspândea un miros caracteristic de benzol. În aceste

condițiuni s'au continuat în ziua de 12 Iunie, încălzirea încă un timp de 6 ore. La 13 dimineața corpul solid pare mai abundent și se observă iod sublimat pe pereții interiori ai balonului. Liquidul turnat în apă lasă să se depună frangeina ce va forma iarăși obiectul unei note separate. Deci și în cazul de față cu toate că am plecat de la iodurul de foenil liquid, s'au putut lesne observa producțiunea unui corp solid, odoarea caracteristică a benzolului și punerea iodului în libertate.

Tot la 13 Iunie s'a luat câte 10 grame bromur de foenil și para-di-bromo-benzol, tratându-se fie-care separat cu câte 15^{cc}. acid sulfuric (1,84), și cu toate că ambele au fost fierte 4 zile aproximativ, câte 6—7 ore, totuși nu s'au observat producerea de vre-un corp solid, afară numai că și în acest cas s'au obținut apă, bioxid de sulf, acid bromhidric și frangeinele corespondente, din care cea de la para dibromo era cu mult mai intens colorată, lucru ce e în concordanță cu faptele observate cu derivații chlorici.

Producțiunea corpului solid ce se obține cu deosebire, când se tratează iodurul de foenil prin acidul sulfuric, era cu totul o enigmă pentru mine, când prin o scurtă dare de seamă apărută la acea epocă în buletinul societății de chimie, fusei pus în pozițiune se cunosc importanta lucrare din 13 Iunie 1887 a d-lui Neuman (1).

Cred necesar a resuma pe scurt această importantă lucrare pentru a se vedea mai în urmă, care a fost scopul lucrărilor mele ulterioare.

(1) Schwefelsäure als Iodüberträger von Georg Sigismund Neuman, Yustin Liebig, Annalen der Chemie Band 241 (1887) Dresden 1887.

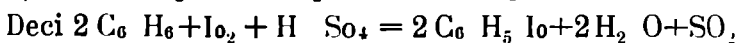
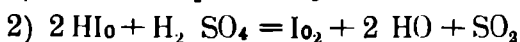
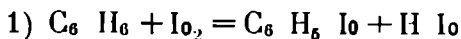
Dl. Neuman începe lucrarea sa punând în relief oarecare observațiuni făcute ceva mai înainte de către dl. Herzig (1).

Ast-fel Herzig tratând bromura de foenil cu acid sulfuric, observă producțiunea de bioxid de sulf și a unui derivat sulfonic de la dibromo benzol. În aceleași condițiuni lucrând cu para dibromo-benzol, obține derivatul tetra și hexa-bromic. Cu trei bromo-benzol, obține hexa bromo benzol.

D. Neuman plecând de la orto și para iodo toluol, obține di și tri iodo toluol și cu orto iodol foenol obține di și tri iodo foenol; și iată ce zice d-sa în această privință la pagina 82.

„Incercările descrise de mine relativ la acțiunea acidului sulfuric asupra unor derivați iodici ai benzolului, au dat ca rezultat că în această acțiune grupa sulfonică a acidului sulfuric elimină atomii de iod, și astfel acesta în stare de naștere intră în a doua moleculă a derivatului iodic respectiv. Fiind-că după această, sub influența acidului sulfuric iodul este trecut din o moleculă în alta am numit acidul sulfuric pentru acest, caș un transpunător de iod,.

Tot d-sa punând iodul cu benzol și acid sulfuric în tuburi închise la 150 c., sau agitându-l în fața razelor solare observă producerea de bioxid de sulf și iodur de foenil și para diod benzol. Iată chiar cum explică d-sa acțiunea corpurilor în prezentă:



Ceea ce e curios e că în toate aceste reacțiuni mul-

(1) Monatshefte für chemie 2,192.

tiple nu ved indicat nicăeri producere de iod, acid iodhidric sau bromhidric sau a franceinelor corespondente. O singură dată găsim o indicațiune datorită lui Pinner ¹⁾ care plecând de la tribromo mizitilen, spune în mod incidental că obținu o masă amorfă brună. Sunt convins că aceasta este franceina corespondentă.

Din lucrările lui Herzig și Neuman rezultă, că corpul solid ce se obține, tratând benzolul tribromurat și iodoru de foenil nu sunt alt-ceva, lucru ce am și probat în urmă, de cât tetra bromo-benzol și para-diodo-benzol. Dar pentru mine odată elucidată această chestiune ea presintă un interes cu mult mai mare.

În mai multe note am arătat sper că, plecând de la clorura de foenil și până la benzolu pentaclorat, prin acidul sulfuric se obține câte o franceină corespondentă. Si dacă în realitate se observă fenomene de transpunere din moleculă în moleculă a bromului și iodului sub influența acidului sulfuric, același lucru ar trebui să se întâmple și cu derivații clorici.

Și dacă prin urmare plecând de la un derivat $n\ cl$ substituit, căpătăm sub influența acidului sulfuric un altul mai clorurat $n + n'\ cl$, atunci în definitiv ar rezulta să avem nu numai franceina de la $n\ cl$ dar un amestec de acesta și cu o cantitate mai mult sau mai puțin mare de franceină, rezultând și din acțiunea acidului sulfuric asupra lui $n + n'\ cl$. Tot din aceeași cauză va mai fi și o a treia franceină derivând la corpul ce a perdut cl pentru a se forma $cl\ n + n'$ și pe care putem a'l nota $n - n'\ cl$. Resultă deci că în loc de a obține o singură franceină riscăm a obține un amestec de trei

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen gesellschaft, vierzenter Jahrgang, Berlin 1881 pag. 1205—1206.

franceine de odată. Orî chiar de la începutul studiului meu asupra franceinelor, am observat acest lucru. Plecând de la benzina tetra clorurată (1, 2, 4, 5) perfect rectificată, obținui totuși două franceine : una conținând 33,121 *cl* la sută și alta 38,719 (1)

Plecând de asemenea de la benzina pentaclorată am caracterizat de asemenea 2 franceine *a* și *b* (2).

Iată lucrările de control ce am întreprins și care confirmă vederile mele de mai sus, și din cari voi expune pentru moment numai primele rezultate obținute.

Am obținut în mai multe rânduri, franceina de la tricoloro benzol, și am putut bine observa că conținutul în Cl varia foarte mult. Iată date, care până la evidență probează că franceina obținută în acest caz nu este decât un amestec de cel puțin două franceine după cum am văzut mai sus, și după cum predomină una, mai mult sau mai puțin avută în Cl va rezulta și pentru amestec aceeași variațiune la $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ în cantitatea clorului.

Iată analiza franceinelor de la $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (1, 2, 4) obținute și analizate în decursul lunii 1 Ianuarie 2 Februarie și 30 Octobre 1888.

1 Ianuarie

	<i>a</i>	<i>b</i>
Materie	0,5997	0,9677
Ag Cl	0,6021	1,0584
Cl $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	24,836	24,73

(1) Vezi C. Istrati. Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures, in Buletin de la société chimique de Paris Juillet 1887.

(2) Istrati Sur les francéines (Comptes rendus, No. 4, 23 Janvier 1888).

2 Februarie

	a	b	c	
Materie	0,6944	0,6626	0,5728	0,4258
Ag Cl	0,7611	0,7275	0,6350	0,4695
Cl ^o / _o	27,114	27,161	27,453	27,277

30 Octombrie.

	a	b
Materie	0,4529	0,5151
Ag Cl	0,4329	0,4912
Cl ^o / _o	23,645	23,59

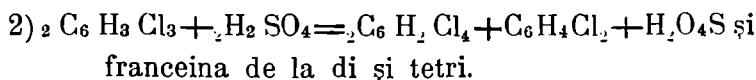
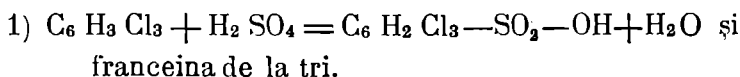
Tote aceste franceine variau in privința modului lor de formațiune, având în vedere temperatura și durata reacțiunei.

Am căutat să ved dacă în realitate alătura cu benzolul triclorurat rămas neatacat se găsește la sfârșitul reacțiunei și un derivat tetracloric, și anume care dintre ei.

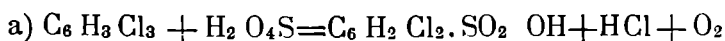
Pentru aceasta rectificând substanța rămasă neatacată am obținut tot-d'a-una o mică cantitate de un corp solid fusibil la 137°,—8 și care analizat ne-a dat următoarele :

Materie	0,1295	Calculat
Ag Cl	0,3442	
Cl ^o / _o	65,748	65,736

Prin urmare sub influența acidului sulfuric se petrec următoarele reacțiuni :



mecanismul transmutărei, poate fi interpretat în modul următor :

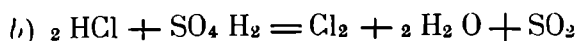


Ast-fel se poate și esplica marea cantitate de acid chlorhydric ce se produce în timpul reacțiunei.

După credința mea O_2 lucrează a face grupul quinonă și phenol ce caracterizează pe franceine.

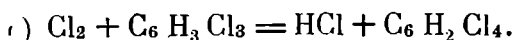
Derivatul sulfonic corespunzător trebuie să se producă ca și cu Bromul și jodul, corpi ce au și fostisolați de autorii numiți mai sus.

În fine.



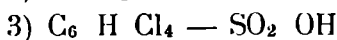
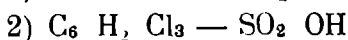
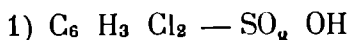
Ceea ce explică enorma Cantitate de SO_2 .

și reacțiunea ultimă



Ceia ce explică formația benzinei tetra-chlorurate.

Resultă deci că în oare-care condițiuni operatorie plecând de la $\text{C}_6 \text{H}_3 (\text{Cl}_3)$ (1, 2, 4) vom avea cel puțin $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl}_4$ și trei derivați sulfonici,



precum și franceinele ce se lăgă de acest corpi.

Analisa dată mai sus probă că se formează derivatul tetra și că chlorul se trausmută de la moleculă sub influența acidului sulfuric, dăr în cantitate incomparabil mai mică ca bromul și jodul.

E natural de aseminea că derivatul 2 va fi în mult mai mare cantitate, și poate chiar exclusiv cum voiu dovedi în o notă complimentară.

Diferența în valoarea moleculară diferită a acestei franceine, o pot proba și în modul următor:

Ast-fel am observat că plecând de la o franceină obținută cu $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl}_3$ și voind a dosa argintul din sarea sa insolubilă, am găsit

Substanță 1,1133

Ag 0,4996

Ag % 44,875

În urmă făcând aceeași sare de argint, cu o franceină tot de la $C_6H_5Cl_3$ ce obținusem în alt timp, și probabil în alte condițiuni, analiza 'mi-a dat

Substanță 1,4963

Ag 0,4573

Ag % 34,54

deci o diferență de 10%.

Același lucru se observă și cu acțiunea acidului sulfuric asupra benzinei tetracolorate (1, 2, 4, 5).

Am spus mai sus că în prima mea notă arătasem deja producțiunea a două franceine, diferând prin conținutul lor în Cl.

Prin inegala lor solubilitate în alcool am putut separa după mai multe luni de epuizare cu alcool; corpul fiind puțin solubil în acest vehicul, în 5 porțiuni cu caracterele următoare :

- 1) Pulbere roșie identică kermesului mineral ușor solubilă în alcool, soluțiune dicroică, ușor hygroscopică ;
 - 2) Pulbere roșie închisă, mai puțin solubilă în alcool ;
 - 3) Pulbere neagră puțin roșietică
 - 4) Pulbere neagră foarte puțin roșietică
- } slabsolubile
} în alcool
- 5) Pulbere absolut neagră, lucitoare, foarte puțin solubilă în alcool, soluțiune nedicroică. În pondere, acesta e aproape de opt ori mai abundent ca No 1. Unul și 2 sunt substanțe pure cu multă probabilitate. Trei, 4 și 5 fiind amestecul lor.

Iată și conținutul lor în Cl :

	I	II		III	IV		V	
		a	b				a	b
Materie	0,4798	0,3541	0,5526	0,3063	Puțină materie nu s'a putut face do- sagiu		0,6462	0,6504
Agcl	0,7227	0,4754	0,7432	0,3751			0,7533	0,7574
Cl o/o	37,261	33,212	33,270	30,294			28,838	28,807

Resultă deci că în aceeași reacțiune obținem două franceine, care variază cu totul în privința conținutului lor în Cl.

Sunt uniți derivați chlorici, cu mult mai stabili, ce par că pun un obstacol transpunerii chlorului.

Ast-fel d-nii Georgescu¹⁾ și Mincu plecând de la $\text{Cl}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1, 3, 4, 5) obținură o singură franceină $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_6$, ce are 26,8 clor la sută, prin urmare cu 2 mai puțin chlorată ca cea mai avută în chlor (28,8) ce se obține cu $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1, 2, 4, 5). Resultă deci că adesea prin acțiunea acidului sulfuric asupra derivaților chloriei ai benzolului, se obțin 2 sau mai multe franceine, grație transmutațiunei chlorului.

Prin notele ce urmează sper a elucide și mai mult aceste puncte exențiale,

6 (18) Fevr. 89.

DESPRE FRANCEINA

DE LA $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (1, 2, 4)

Intr'o notă anterioară sper că am probat, că în ce privește constituțiunea franceinei ce se obține, plecând de la franceina tricolorată 1,2,4 aceasta variază foarte mult, ast-fel că dosagiul de *cl* în termen mediu ne au dat 23,5 24,5 27,5% pe 3 echantilioane diferite.

Am vrut să'mi dau cont despre oare-care momente particulare în ce privește temperatura și durata reacțiunei. Iată cea-ce am făcut :

Am luat 3 baloane de aceeași capacitate cu tuburi aductorii de aceeași înălțime, terminate în balonase mici cu puțină apă, și după ce în fie-care s'a pus câte 150 c. c. de benzină tricolorată pură (1. 2. 4.) și 450 gr. acid sulfuric concentrat (1,84) s'au pus toate la baia de

(¹⁾ Sur une nouvelle francéine dérivée de la benzine tetrachlorurée (1. 3. 4. 5) ; Bul. de la Soc. chimique de Paris, 5 Dec. 1888 pag. 625.

lei la o temperatură ce varia între 200° și maximum 210° . Primul balon s'a scos după 20 de zile, aproximativ 140 ore de fierbere. Acidul era colorat roșu brun închis, se găsesc neatacate 71 c. c. din substanța pusă și în care prin distilare s'a obținut în stare de puritate $\frac{1}{2}$ gr. de benzină tetra clorurată (1,2,4,5) ceea-ce probează din nou transmutarea clorului.

Acidul sulfuric tratat cu apă depune foarte puțină franceină și pot isola 30 c. gr. absolut pură cu care s'a făcut dosagiul clorului. Materie 0,2576

Agcl. 0,2724

Cl% 26,159

Apa acidă după neutralizare cu oxid de calciu, fin pulverisat și filtrată, la cald este concentrată până la completă siccitate și atunci prin alcool cald se isolă sulfonatul corespondent de calciu, de sulfatul de calciu cristalin ce l însoțește. Ast-fel s'a obținut în stare de puritate 8,6 gr. de substanța $(C_6H_3Cl_3-SO_3)_2 Ca + 2H_2O$

Dosagiul clorului ne au dat:

Materie:	0,4259	Calculat.
----------	--------	-----------

Agcl.	0,5910	
-------	--------	--

Cl%	34,327	35,678
-----	--------	--------

De asemenea dosagiul oxidului de calciu ne dă :

Materie:	1,0030	Calculat
----------	--------	----------

CaO	0,0833	
-----	--------	--

CaO%	8,350	9,380
------	-------	-------

După dosagiul clorului se poate lesne vedea că derivatul sulfonic de la benzolul triclorat conține și mici cantități de derivat sulfonic de la benzolul biclorat, ce nu are de cât 23,851% Cl, produs prin faptul transpunerii unei atome de Cl de la o moleculă de benzol triclorurat, sub influența acidului sulfuric la o altă moleculă ce a dat naștere la derivatul tetra.

Temându-mă ca nu cumva diferența în dosarea clorurului să nu țină la apa de constituție a corpului, am voit a vedea dacă corpul ce avem corespunde formulei date de Beilstein și Kurbatow $C_6H_2Cl_3SO_2)_2Ca + 2H_2O$ (1), iată rezultatul dosărei apei la 125—130°.

Materii : 0,3095 Calculată

H_2O 0,0178

$H_2O\%$ 5,751 6,030.

Balonul al doilea s'a scos după alte 20 de zile, ceea ce face în total o fierbere de 40 zile, aproximativ 28 ore.

Acidul sulfuric prezintă aceeași colorațiune roșie-brună închisă și ceea-ce e curios e că în acest caz am găsit 110 c. c. de substanță neatacată, din care prin distilațiune fracționată am putut isola aproape 1½ gr. de același benzol tetraclorurat. Franceina obținută au fost și în acest caz în mică cantitate, izolându-se cu totul pură 0½ gr. care ne a dat datele următoare :

Materii : 0,4220

Agcl 0,5101

$Cl\%$ 26,186

Apa acidă tratându-se cu oxidul de calciu în modul descris mai sus, am fost foarte surprins a vedea că prin alcool nu am putut scoate de cât o foarte mică cantitate de sulfonat de calciu, suficientă a se face dosagiul de clor dar insuficient pentru a se dosa și calciul.

$M=0,3157$

$AgCl=0,0412$

$Cl\%$ 31,438

¹⁾ Handbuch der organischen chemie, Dr. F. Beilstein, pag. 86—18 lief. 1886.

Vom vedea mai la urmă în ce mod se poate explica disparițiunea derivatului sulfonic.

Ultimul balon a fost scos din baia de ulei după 60 zile (aproximativ 420 ore), acidul sulfuric presenta colorațiune și mai închisă încă. S'a putut isola 60 cc. substanță neatacată, conținând și izolându-se prin rectificare aproximativ 2 gr. de derivat tetracloric.

S'a obținut aproape mai bine de un gr. de franceină pură care mi-a dat următoarele date analitice :

Materie 0,3101

Ag Cl. 0,3291

Cl. % 26,269

Apele accide mi-au dat și în acest cas 8,85 gr. derivat sulfonic care analizat mi-a dat rezultatul următor :

Materie 0,3838.

Agcl. 0,5230.

Cl. % 33,712.

Iar dosagiul calciului

Materie 0,7225.

Ag Cl. 0,0675.

Cl. % 9,342.

Se poate lesne observa că conținutul în Cl față cu durata reacțiunei merge crescând în mod accentuat.

Franceină de 20 zile 26,159

„ „ 40 „ 26,186

„ „ 60 „ 26,269

Aceasta s'ar explica prin faptul că acidul sulfuric aflându-se și în prezență cu benzolul tetra clorurat ce ia naștere s'ar produce și cantități mici de franceină de la Cl 4 (1, 2, 4, 5), care este un amestec de două franceine, din care una în abundență cu 28,8 și alta în mult mai mici cantități cu 37,2% cl. după cum am arătat în o notă precedentă.

Am  us în urmă din același tricloro benzol într'un balon identic tot 150 cc. cu 450 gr. același acid sulfuric ; însă balonul a fost pus pe o p nz  metalică  i  nfierb ntat  rin un bec Bunzen, astfel că în mai multe r nduri o parte din benzolul triclorurat ce fierbe la 210  distilase în balonul cu apă în care cufunda tubul obturator. A  fost  nfierb ntat ast-fel timp de 10 zile (aproximativ 85 ore)  i în urmă s'a putut isola 90 cc. de substan  neatacată, care n'a lăsat prin rectificare de c t o urmă (0,2 – 0,3) de substan  tetraclorurata solidă.

Dar acidul sulfuric tratat cu apă ne au dat un precipitat abundent de franceină din care am putut isola în stare pură 9 1/2 gr.  at  con inutul său în c/.

Materie 0,5883

Ag. Cl. 0.567

Cl. % 23,842

Apele acide ne au dat în cazul de fa   o cantitate foarte mică de derivat sulfonic O.  O.

Prin un accident s'a pierdut dosagiul de Cl. dar dosarea calcei ne a dat :

Materie— 0,3659

CALCULAT PENTRU

Ca. O. — 0.0507	$(C_6H_3Cl_3SO_3)_2 Ca. + 2 H_2O_6$	$C_6H_2Cl_2(SO_3)_2 Ca + H_2O$
Ca. O. % 13.856	9.380	13,897

Deci derivatul sulfonic de la tri, în acest cas nu se obține de c t sub forma de derivat disulfonic, în care un grup SO_3 a înlocuit pe un Cl, al benzolului triclorurat.

Se poate vedea cu u ur n  din cele descrise mai sus că produci unea franceinei este în raport direct cu temperatura înaltă la care se lucrează,  i în raport invers cu derivatul sulfonic obținut. Acela i lucru l'am observat  i cu franceina de la tetr  cloro benzol (1, 2, 4, 5), lucr nd cu două baloane  i cu acelea i cantit  i de substan  am obținut în unul din baloane ce fusese  nfier-

bântat prin un bec triplu, aproape 20 gr. franceină, pe când în balonul alăturat încălzit prin un bec slab de abia am izolat un gr. din această substanță.

Ceea-ce este foarte curios însă e că după dosagiile de clor făcute mai sus lesne se poate vedea o diferență enormă într'acele obținute la temperaturi joase ; de și încălzite până la 60 dîle, față cu acea obținută după 10 dîle de fierbere numai, însă la o temperatură cu mult superioară.

Dosagiul acesta de cl o apropie de acea obținută în luna lui Octombrie în condițiuni aproape identice și care ne dădu după cum am expus în nota precedentă 23,645 Cl. $\frac{0}{10}$.

Rămâne încă a se elucida disparițiunea derivatului sulfonic, de la reacțiunea de 40 dîle, fapt ce voi căuta a deslega în o altă notă ce urmează.

Transformațiunile derivaților sulfonici sub influența căldurii, față cu acidul sulfuric.

Când se tratează la cald benzolul cu acidul sulfuric se poate lesne observa faptul următor :

1) Dacă se ia s. e. 200 c. c. benzol pur cristalizabil și se tratează cu 300 c. c. Acid sulfuric concentrat la cald, aproape de 80°, benzolul după trei-patru dîle aproximativ 35 ore de fierbere, dispare cu totul. Acidul ia deja o colorație neagră destul de intensă prin formație în mică a franceinei.

Neutralisând atunci cu barita seu calce se observă, că benzolul a dispărut cu totul și că e transformat în acid monosulfonic.

2.) Dacă din contra după totala combinație a benzolului, se continuă cu încăldirea, rădicând temperatura

peste 200 gr. se observă că din balon distilă benzol în cantitate de 30—40 c. c. din preună cu apă și o mare parte de SO_2 . 3). Indată ce [benzolul acestă a distilat și temperatura se ridică peste 150° a cincea sau a șasea Ți de fierbere, se observă ușor că acidul sulfuric, devine cu totul negru, și că un corp cristalin, se sublimă pe gâtul rece al balonului, în cristale mari și sclipitoare, incolori. Aceasta e sulfo benzida. Atunci turnând totul în 3—4 litruri apă, se observă o colorație închisă a liquidului, prin faptul că franceina e foarte solubilă în apă, și formarea unui deposit negricios, datorit sulfo-benzidei ce reține franceina, de care ușor se curată prin spălare în apă. În aceste condițiuni producțiunea sulfo benzidei e destul de abundentă, apele conțin derivatul sulfonic.

Cum putem a ne esplica aceste fapte? Iată conclusiunile la care am ajuns, având în vedere și faptele ce vom descri în urmă.

1). $\text{C}_6 \text{H}_6 + \text{SO}_4 \text{H}_2 = \text{C}_6 \text{H}_5 \text{SO}_2 - \text{OH} + \text{H}_2 \text{O}$
cari esplică și producțiunea apei.

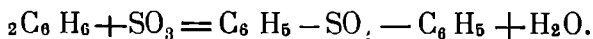
2). a $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{SO}_2 - \text{OH} + \text{SO}_4 \text{H}_2 = \text{C}_6 \text{H}_6 + \text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$
și mai probabil

b). $2\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{OH} = 2\text{C}_6 \text{H}_6 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$
Oxygenul servă la formarea franceinilor, se esplică reproducerea benzolului și marea cantitate de SO_2 .

3). $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{OH} = \text{C}_6 \text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{SO}_4 \text{H}_2$
sau $2\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{OH} + \text{C}_6 \text{H}_6 = \text{C}_6 \text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{H}_2 \text{O}$.
și pe lângă această sulfobenzida și franceină, căci în acest mod ¹⁾ Michael și Adair, obținuse sulfobenzida, inferbântându-le în tubi închiși la 150° .

1). Handbuch der Organ Chimie, von F. Beilstein, Band II, Lieferung 7—1887. pag. 505.

Sulfobenzida se obținuse de Mitscherlich la 1835 în modul următor :



Corpul fu obținut prin distilația sulfonatului de calciu (Freund 1862), Oxydând sulfurul de phenyl (Stenhouse 1867) sau făcând se reacționeze la cald asupra benzolei, acidul clorosulfuric (Knapp), sau chlorura sulfonilului, față cu chlorura de aluminiu (Beckurtz și Otto 1878).

Cu toate aceste am găsit totuși că era cunoscută și această producțiune a sulfobenzidei, 5-6 la sută din benzol, prin acidul sulfuric concentrat, și este cred unul din cele mai bune proceduri ¹⁾.

Rămâne să se probeze numai cum se produce benzolul din derivatul sulfonic și dacă aceasta se explică prin ecuațiunile de la No. 2, atunci s'ar esplica și producerea lui SO_2 , și a franceinelor prin producerea O.

Acest fapt a fost dovedit mai întâi acum câte va luni de D-lu Dimitriu în laboratoriu meu, care punând $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ca}$, cu acid sulfuric concentrat, la o temperatură rădăcată 150—200° în un balon, au observat, producerea de apă SO_2 , C_6H_6 și puțină franceină. In acest mod ambele moduri aratate la No. 2 pot fi admis, și mai ales cel de la b.

Este un an trecut de când am publicat că punând la cald $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ in acid sulfuric, ce produc apă HCl, SO_2 , puțină franceină și $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ²⁾, dar atunci nu sciam ce importanță se atribui reproducerei clorurului de phenyl.

¹⁾ Handbuch der organischen Chemie, von Leopold Gmelin. Zweiter Band, pag. 625—644: Heidelberg 1844.

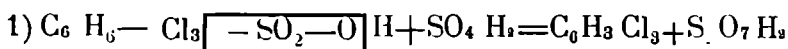
²⁾ Istrati, sur le francéines (Buletin de la société de des medecins et naturalistes de Iasy, No. 10 Octobre 1887 pag. 334—35.

La 24 Noembre trecut am pus aproximativ 150 gr. de $C_6H_2Cl_3SO_3$, $Ca+H_2O$ să fiarbă în un balon cu 300 c. c. acid sulfuric în condițiile ordinare. După 10 zile de fierbere, aproximativ 70 ore, Acidul se coloră roșiu închis, se producea apă, HCl și un liquid oleos ce distilă în balonaș totul au fost aruncat în 2—3 litruri de apă.

În apă s'a observat un precipitat roșietic datorit franceinei și în urmă formarea unui strat cristalin de sulfat de calciu. Tot la fund s'a adunat o mică cantitate de liquid oleos, ca și acel ce distilase, iar la suprafața plutea altul cu mirosul benzolului în cantități foarte mici.

Liquidul oleos, rectificat prin distilare, mi a dat 12 c. c. $C_6H_3Cl_3$ (1, 2, 4).

Deci derivatul sulfonic s'a distrus și s'a regenerat benzolul trichloric cu care se obținuse. Cum putem a ne explica această regenerare.



Deci se petrec lucrurile întocmai ca la benzolul simplu.

Restul derivatului sulfonic, sau chiar trichlorura formată au dat naștere franceinei. Producțiunea acidului chlorhydric ar fi explicată în două moduri.

1). ${}_2C_6H_2Cl_3-SO_2-OH + SO_4H_2 = {}_2C_6H_2Cl_3(SO_2OH)_2 + O_2 + HCl$, această se întâmplă de sigur la temperaturi înalte, căci tratat $C_6H_3Cl_3$ după cum am văzut în nota precedentă 10 zile cu SO_4H_2 am obținut $C_6H_2Cl_2(SO_3H)_2$.



Pentru fapte ce voi indica în urmă, și acest ultimul mod de producțiune are adesea loc.

Acum putem a ne explica și anomalia ce am obser-

vat cu benzolul trichlorurat față cu acidul sulfuric, și despre care am vorbit în o notă anterioară ¹⁾.

	Baia olei 200—210			La foc liber peste 210° 10 zile
	20 zile	40 zile	60 zile	
Reacțiune după				
Corp găsit neatacat din				
150 c. c.	71 c.c.	110 cc.	60 cc.	90 cc
Franceină pură	0,30	0,50	1gr. 20	9,50
Derivat sulf. obținut . . .	8 gr. 6	0,40	8,85	0,60
	$(C_6H_5Cl_3 - SO_2)_2 Ca + 2 H_2O$			$C_6H_5Cl_3(SO_2)_2$ $Ca + H_2O$

Deci între 20 și 40 zile de fierbere derivatul sulfonic a fost distrus și reformat corpul, și în urmă a fost din nou atacat pentru a produce derivat sulfonic și franceină.

Acesta poate a se vedea și prin compoziția derivatului sulfonic obținut

		Chlor la sută	
		găsit	calculat
Derivat sulfonic de 20 zile .	34,327	$(C_6H_5Cl_3SO_2)_2Ca + 2 H_2O$	
40 „ .	31,438		35,678
60 „ .	33,712		$(C_6H_5Cl_3SO_2)_2Ca$ 28,861.

se poate lesne vedea că după 40 zile de fierbere derivatul sulfonic, nu numai că aproape dispare cu totul, dar acel ce a putut fi isolat (0,40) e format în mare parte prin derivatul benzolului bichlorat produs cum am arătat mai sus la No. 2.

A spus mai sus că plecând de la $C_6H_5Cl_3-SO_2.OH$ am obținut și puțină franceină, din care am isolat perfect pură 0,22. Analisată, ea mi-a dat datele următoare:

Materie	0,1929
Hg Cl	0,1581
Cl %	20,269

Prin aceasta vedem că ea se apropie de cea obținută la temperaturi înalte 23,842 Cl%, iar nu de cea ce se obține la 200—210 și care are 26,2 Cl%. Eu cred că

¹⁾ Despre franceina de la $C_6H_5Cl_3$ s (1, 2, 4).

este absolut identică cu prima, dar mica cantitate de substanță și urmele poate da SO_4Ca , au făcut ca chlorul să fie mai puțin. Studiul se continuă, dar cred că era necesar să indic ca derivații sulfonici de la benzol sau produsele sale chlorurate, regenerază în oare-care parte, sub influența acidului sulfuric, corpul de la care derivă și dau și franceina.

În altă notă voi arăta continuarea acestei lucrări.

Dr. C. Istrati.

