

## II. MEMORII SI COMUNICARI



### ACȚIUNEA ACIDULUI AZOTIC

FUMANS ASUPRA BENZINEI HEXACLORATE DE D. DR. C. ISTRĂȚI <sup>1)</sup>

Unul din corpuri curioși în chimia organică este de sigur benzolul Hexaclorat ( $C_6 Cl_6$ ), alcătuit numai din carbon și clor.

Cu toate că este cunoscut dela începutul secolului <sup>2)</sup> și cu deosebire dela 1868, când D-nii Berthelot și Jungfleisch <sup>3)</sup> stabiliră adevărata sa natură, totuș până în present nu s'a obținut cu densusul absolut nici un derivat. Cauza o cred că rezidă în aceea că, după toate publicațiunile speciale corpul acesta ar fi absolut refractar la acțiunea acizilor concentrați asupra sa.

Toate aceste publicațiuni și au originea lor în alăturata frază din importanta teză a D-lui Jungfleisch <sup>4)</sup> :

---

<sup>1)</sup> Șapte din aceste opt note, au fost comunicate asociațiunei Franceze pentru înaintarea științelor, la congresul din luna August de la Paris.

<sup>2)</sup> Clorura lui Iulian.

<sup>3)</sup> Berthelot și Jungfleisch. *Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphthaline perchlorée et le chlorure de Julin.* Ann. de Chim et de Physique 1868 T. XV, p. 330.

<sup>4)</sup> E. Jungfleisch. *Recherches sur les dérivés chlorés de la benzine* Ann. de Chim. et de Physique 1868 T. XV pag. 290.

„C'est un corps d'une stabilité très grande ; les acides concentrés n'exercent sur lui aucune action.“

Cu toate acestea benzolul hexaclorat se atacă cu o extremă facilitate de acidul azotic fumans, singur sau însoțit de acidu sulfuric concentrat.

Iată cum am dovedit aceasta :

Intr'un balon terminat printr'un refrigerent ascendent, am făcut să lucreze asupra a 25 gr.  $C_6 Cl_6$  pur, fusibil la  $226^{\circ}$  c. un amestec făcut din 200 cc  $A_2 O_3 H$  fumans și 50 cc.  $SO_4 H_2$  ( $D=1.84$ ). Imediat să observă o vie efervescență cu producțiune de Hipoazotidă. Gazele produse, spălate prin apă, arată că conțin torente de H Cl. După 6 ore de reacțiune s'au cules din aceste gaze sub apă 50 cc. cari tratați cu potasă, după 16 ore de agitație și contact au pierdut 34 cc. Din cele 16 cc. ce au mai rămas, insolubile în potasă s'au luat 10 cc., și s'au tratat cu fosfor. Fosforul să moaie, tubul s'a încălzit puțin și să observă fum de anhidridă fosforică ; apa se ridică imediat și nu rămâne sub influența fosforului de cât 1,2 cc., gaz, ce pare a fi azot.

După 7 ore de ferbere, substanța era mai în total dizolvată și s'a filtrat la cald pe lâna de sticlă.

Chiar prin răcirea acidului azotic singur să observă depunerea unui corp galben, lucru ce să face cu mai mare repezeciune, adăogând apă.

Acest corp are astfel mult aparența iodoformului, fără însă a avea odoarea și densitatea mare a acestui corp.

E solubil în alcoolul ferbinte, din care să depune sub formă de lame galbene cu un luciu metalic, asemuitoare cu sulfura de staniū (or mussif) Benzina 'l dizolvă cu mai mare facilitate la cald, ca alcoolul, din care să depune în cristale lungărețe până la 2 cm., de lungime.

Corpul este infusibil la presiunea ordinară, sublimându-se la  $270^{\circ}$ .

Acidul azotic singur mi s'a părut că atacă cu mai mare facilitate benzolul hexaclorat. fapt ce am putut observa, făcând să lucreze asupra a 25 gr. substanță 300 cc.  $A_2 O_3 H$ ,

fumans. După 5 ore reacțiunea fiind aproape terminată, ea a fost oprită și totul filtrat prin vată de sticlă și tratat cu multă apă; corpul obținut astfel avea aceleași caractere ca și în cazul prim.

Și în acest caz s'a observat o abundantă degajare de acid clorhidric; culegându-se și din gazele ce s'au desvoltat în această reacțiune 29 cc. prin potasă, după agitare și 16 ore de contact au rămas neabsorbite 11c.c.

Din acest gaz, 10 cc., tratați cu fosfor, l'au oxidat așa de curând, în cât fosforul s'a muiat și aprins, producându-se o mică exploziune, astfel încât apa ridicându-se imediat, nu a rămas decât 1 cc., gaz probabil azot.

În apele din care prin filtrare s'a separat corpul nu am găsit cea mai mică urmă de acid oxalic.

De altfel corpul ce să obține, reprezintă ponderal o mare parte din cel întrebuițat.

Acest corp în contra așteptării mele nu conține azot.

Dozarea clorului ne-a dat rezultatul următor :

Materie întrebuițată	0,9426	Calculat pentru
Ag. Cl.	0,5810	$C_6 O_2 Cl_4$
Cl <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	57,62	57.72.

Acest corp după compoziția sa și după caracterele sale fizice și chimice, nu este altul decât chinona perclorată.

Grație potasei la cald, s'a putut obține sarea :

$C_6 H_2 Cl_2 (OK)_2$  și prin acidul clorhidric, hidrochinona diclorată  $C_6 H_2 Cl_2 (OH)_2$ .

Rezultă dar că acidul azotic fumans, atacă cu o extremă vioiciune benzolul hexaclorurat, producând în mare cantitate chinona perclorată.

Văzând procedeele întrebuițate până acuma pentru prepararea acestui corp, cred chiar, că cel mai bun mijloc ar fi acela prin acidul azotic, care e foarte expeditiv și cu atât mai mult, cu cât chinona perclorată odată formată, nu mai poate fi modificată sau distrusă, căci se știe, că acidul azotic fumans nu are nici o acțiune asupra acestui corp.

Trebue să notez înainte de a termina încă faptele următoare :

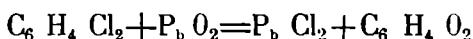
1. Că clorul atât de intim legat în această moleculă poate să fie scos de acidul azotic.

2. Că în momentul oxidațiunii prin acid azotic, să produce hipoazotidă și oxigen liber.

TRANSFORMAREA PARADICLOROBENZOLULUI ÎN ISOMERUL SĂU META.  
DE D-nu Dr. C. ISTRATI.

Dorind a obține Chinona prin o nouă reacțiune, am încălzit în mai multe rânduri, la temperatura de  $250^{\circ}$ — $350^{\circ}$ , 10 gr. de  $C_6H_4Cl_2$  (1.4) cu 20 grame de bioxid de plumb ( $PbO_2$ ).

Mă așteptam, ca reacțiunea să se petreacă în modul următor :



Din cele ce urmează însă, se vede lămurit, că căldura nu face alt-ceva, decât transformă o parte din paradichlorobenzol în isomerul său meta.

Intr'una din experiențele făcute în această direcțiune, din cele 7 tuburi introduse în bloc pentru a fi încălzite, 5 s'au spart înainte de a ajunge temperatura de  $200^{\circ}$ .

La deschiderea celor-lalte două, cari au rezistat, s'a observat o mică tensiune de gaze. Substanța organică se găsește în mare cantitate neatacată, cristalisată pe pereții tuburilor, între aceste cristale însă precum și în oxidul de plumb, se observă o mulțime de picături de o substanță uleioasă, cu miros foarte plăcut.

În locul bioxidului de plumb introdus, se găsește litargă. De sigur tensiunea mare gazoasă se datorește discompunerii bioxidului de plumb în litargă și oxigen liber.

Substanța organică s'a separat de litargă prin extracțiune la cald cu un amestec de alcool și eter, părți egale.

Prin cristalizațiuni repetate de mai multe ori se separă corpul solid de substanța uleioasă, care să scurge depuin-

du-se pe fund. Ast-fel am putut să obțin aproape pur, acest liquid viscos, care să solidifică chiar la temperatură ordinară, se topește aproximativ la  $+17^{\circ}$  C, are o culoare gălbue și un miros aromatic, plăcut.

Dosajul de Clor a dat :

Materie întrebuințată .	0,4279	Calculat pentru
Ag Cl . . . . .	0,8193	$C_6 H_4 Cl_2$
Cl % . . . . .	47,363	48,299

Am căutat să obțin vre unul din cei 4 derivați nitrici cunoscuți.

Derivatul para este atacat de acidul azotic fumans, cu mai mare ușurință, de cât derivatul meta.

Derivatul nitric de la para cristalizează în lame mari, cu o lungime de aproape 2 cm. și o lățime de 3—4 mm. ; cel de la meta însă se scoate din soluțiunea nitrică prin precipitare cu apă și are aspectul unei mase moi, care se întărește cu timpul, păstrând mirosul aromatic al metadichlorbenzolului din care a luat naștere. Uscat, el se presintă sub forma unei mase, amorfe, consistente, asemenea colophanei.

Derivatul nitric de la para se topește la  $55^{\circ}$ , cel de la meta se moae pe la  $65^{\circ}$ , și să topește la  $70^{\circ}$ — $75^{\circ}$ .

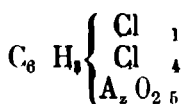
Dosajul de Clor a dat :

	<u>Carius</u>	<u>Cu Ca O</u>	
Materie întrebuințată .	0,3462—	0,2771	Calculat
Ag Cl . . . . .	0,5095—	0,4135	
Cl % . . . . .	36,407—	36,915	37,5

De sigur că el conține urme de un derivat dinitric.

Cei 4 derivați nitrici cunoscuți sunt următorii :

$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \quad 1 \\ Cl \quad 2 \\ A_x O_2 \quad 4 \end{array} \right.$	$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \quad 1 \\ Cl \quad 3 \\ A_x O_2 \quad 4 \end{array} \right.$	$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \quad 1 \\ Cl \quad 3 \\ A_x O_2 \quad 4 \end{array} \right.$
fus $43^{\circ}$	fus $32,2$	fus $65,4$
ace lungi	ace transparente	lamele subțiri
<u>Beilstein și Curbatow</u>		Körner.



fus 54.5

prisme transparente

lungfleisch.

Aşa dară, după cele obținute de Beilstein și Curbatow nitrificând meta diclorobenzolul, ar fi trebuit să obțin derivatul fus la 32,2 pe când am obținut un corp ce se apropie de cel obținut de Körner plecând de la derivatul nitric al metadichloranilinei.

Acelaș derivat meta l'am obținut, încălzind paradichlorobenzolul cu miniu sau direct cu litargă.

Am încercat să fac această transformare de pozițiune încălzind derivatul para singur, dar nu a fost posibil să obțin vre-o transformare în acest mod.

Care ar fi prin urmare rolul bioxidului de plumb în această transpozițiune în moleculă ? De sigur, că el servește numai ca conductor de căldură în masa derivatului cloric și înlesnește ast-fel acțiunea ei care consistă în transmutarea atomelor de Cl. în moleculă.

Acum continuu a obține acest corp servindu-mă și de alți oxydi metalici.

ASUPRA UNEI FRANCEINE IODATE ȘI TETRAIODOBENSOLULUI.  
DE D-ni ISTRATI ȘI GEORGESCU.

Unul dintre noi intr'o notă anterioară a anunțat deja, că punând 10 gr.  $C_6 H_5 I$  în prezența 20 cc.  $SO_4 H_2$  amestecul se coloră imediat în verde la rece, și că, după ce a fost menținut câtva timp la cald la o temperatură inferioară punctului de fierbere a iodurei de fenil, amestecul ia o culoare roșie negrie, producându-se în acelaș timp bioxid de sulf, apă, acid iodhidric, observându-se chiar și vapori de iod <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nouvelles données relatives aux francéines par M. Istrati. Bul. de la Soc. Clinique de Paris 3-me série, Tome I, No. 8.

Această franceină, cu toate că nu era în mică cantitate, totuși fiind solubilă în apă s'a isolat cu multă greutate de derivatul sulfonic. În această privință franceinele iodate nu fac deosebire de cele clorurate sau bromurate, care sunt cu atât mai solubile în apă, cu cât ele conțin mai puțin clor sau brom. Franceina aceasta avea o culoare neagră, dând o pulbere brună negrie. Ea nu este tocmai solubilă în alcool, soluțiunea e fără dicroism și are o culoare galbină roșiatică; sarea sa de potasiu e foarte solubilă în apă cu o culoare roșie brună.

Pentru a avea o franceină iodată aproape cu totul insolubilă în apă, trebuia neapărat să plecăm de la un benzol iodat superior întocmai ca în cazul cu clor.

Nu se cunosc însă până acum de cât produse de instituțiune ale iodului până la 3 inclusiv, și dorind a obține de para di—sau trichlorobenzol, ne-am gândit la procedeul indicat de către Neumann și prin care acesta obținuse  $C_6 H_5 I_0$  și  $C_6 H_4 I_0 2$  (1.4).

În acest scop să ia 200 cc. benzol, 500 cc.  $SO_4 H_2$  și 200 gr. Iod, care să pun să farbă împreună într'un aparat terminat printr'un refrigerent ascendent.

A doua zi benzolul dispăruse aproape cu totul, iodul rămas în esces să sublimă, iar după câte-va ore de ferbere să putea ușor observa un liquid mai dens ca benzolul, care destilând, redisolva iodul. La 14 Iunie, la 15 și la 17 s'a mai adăugat câte 100 gr. Iod. La 20 găsesc sub acidul sulfuric o substanță neagră solidă de un volum aproape de 300 c.c. iar acesta are o culoare neagră roșiatică. Să adăogară încă 100 gr. Iod și după alte 5 zile de ferbere se oprește reacțiunea.

Tot ce e lichid se toarnă într'un mare volum de apă, depunându-se la fund franceina și  $C_6 H_5 I_0$ , iar benzolurile iodate superioare solide rămân în balon.

Franceina se oprește pe filtru, undă e spălată cu multă apă, pentru a nu rămânea de cât partea grea solubilă în acest liquid, iar filtratul prin pâlnia cu robinet e împărțit în

două, iodurile liquide de o parte, și apa cu derivatul sulfonic, colorată închis prin franceinele solubile este astfel separată și neutralizată cu calce.

### 1) FRANCEINA IODATA GREU SOLUBILĂ IN APĂ

Acest corp a fost izolat prin filtrațiune, disolvat în potasă și reprecipitat prin acid clorhidric. Filtrul se spală cu acid clorhidric diluat pentru a depărta clorura de potasiu, în urmă cu puțină apă și se usucă la etuvă.

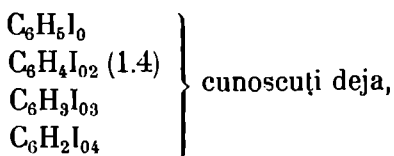
Ea este neagră cu aspectul sticlos și casura concoidală și pare cu totul identică aceleia obținute cu iodura de fenil.

Sarea sa de potasiu dă cu mătășurile tratate prin tanin o culoare splendidă de «vieille or». Soluțiunea alcoolică a franceinei, care nu este dicroică dă de asemenea cu mătășurile, ce se moae în urmă, într'un acid, o frumoasă culoare cenușie de argint. Dosagiul iodulului ne-au dat rezultatul următor, prin metoda Carius la 150° :

Substanță întrebuințată	0,3261
Ag. Io . . . . .	0,2428
Io <sup>o</sup> /o . . . . .	40,361

### II. BENZOLUL TETRAIODAT.

În această reacțiune s'a obținut următorii corpi :



Acest de pe urmă e în cantitate destul de mare și reprezintă singur aproape jumătate din ponderea amestecului.

Până în prezent nu se cunoștea nici unul dintre benzolii tetraiodurați și dacă este să judece constituția sa după faptul că s'a obținut în acest laborator și în cantitate tot atât de preponderentă benzolul tetraclorurat (1, 2, 4, 5) tot prin acțiunea clorului asupra benzolului față cu acidul sul-



furic <sup>1)</sup> ar trebui să admitem că și constituția acestui ben-  
zol tetraiodurat este (1, 2, 4, 5).

Cu toate acestea nu putea încă a ne pronunța definitiv  
asupra constituției acestui corp de oare-ce tratat cu acid  
azotic ne-a dat un derivat nitric particular iar nu o chi-  
nonă periodată comparabilă chinonei perclorate ce se ob-  
ține grație acțiunii acidului azotic asupra benzolului tetra-  
clorat (1, 2, 4, 5).

Corpul acesta este alb mat, ușor gălbui cristalizând în  
mici ace, solubil în  $\text{CHCl}_3$  și  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  și cu deosebire în  
 $\text{CS}_2$ . El fuzionează just la  $250^\circ$ .

Analiza ne-a dat următoarele date :

Materie întrebuițată 0,3443 ; Calculat pentru

Ag  $\text{I}_0$  . . . . . 0,5595 ;  $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_4$

$\text{I}_0\%$  . . . . . 87,82 ; 87,29.

Acest corp este ușor atacabil la cald prin  $\text{A}_2\text{O}_3\text{H}$  fumans :  
care îl disolvă în totalitate. Turnat în apă se naște un pre-  
cipitat floconos gălbui, care după filtrațiune luat prin alcool  
se depune sub forma de magnifice prisme lungi care fuzio-  
nează just la  $140^\circ$ .

El conține azot și dosarea iodulului ne-a dat :

Materie întrebuițată 0,4588

Ag  $\text{I}_0$  . . . . . 0,5392

$\text{I}_0\%$  . . . . . 63,512

Acest corp nu poate să fie chinona periodată (83,005%  
Iod) nici derivatul mononitric al  $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_4$  (81,02% iod), dar să  
apropie mai mult de corpul  $\text{C}_6\text{I}_3$  ( $\text{A}_2\text{O}_2$ ) 3 care conține  
64,467% iod.

S'ar putea crede, că  $\text{A}_2\text{O}_3\text{H}$  în acțiunea sa nu numai că  
se substituie în locul Hidrogenului dar chiar și în locul unui  
atom de  $\text{I}_0$ .

Urmărim în acest moment obținerea ultimilor 2 corpi  
iodați posibili ai benzolului.

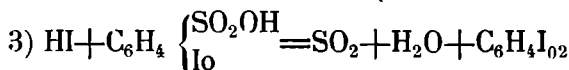
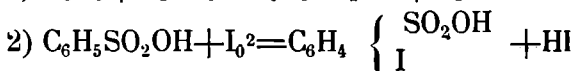
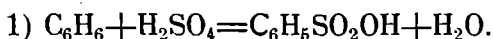
<sup>1</sup> Vezi Istrati și Petricu. Acțiunea chlorului asupra benzolului  
față cu acidul sulfuric.

Rămâne însă să se știe un lucru și anume în ce mod acidul sulfuric facilitează această iodurațiune.

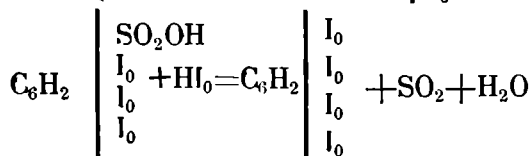
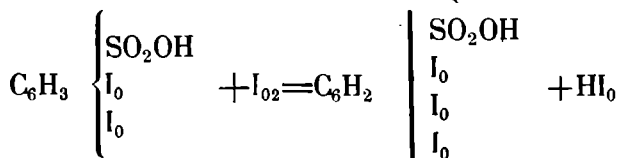
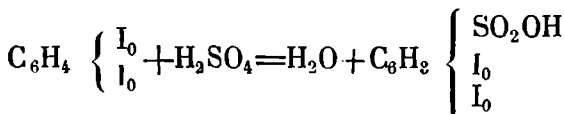
Neumann a emis părerea următoare, admitând că iodul lucrează mai întâi direct asupra benzolului <sup>1)</sup> Cred însă că lucrurile se petrec cu totul alt-fel.

Să știe că bromul și iodul nu lucrează direct asupra benzolului pe când el să substituie cu facilitate în acidul benzoic, salicylic, protocatechic etc. și cu deosebire în derivații sulfonici. Ast-fel, d. A. Ross Garrick a obținut un metabromofenil sulfuros prin acțiunea bromului asupra acidului fenil-sulfuros la 100 <sup>2)</sup>.

Noi credem că reacțiunea se petrece în modul următor:



Ast-fel putem să ne esplicăm și producțiunea în mare cantitate a  $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_0^4$ .



Pentru a se vedea dacă în realitate lucrurile se petrec ast-fel, am făcut reacțiunea plecând de la derivatul sulfonic

<sup>1)</sup> Berichte der D. Ch. Gesellschaft (t. 14 p. 120—12).

<sup>2)</sup> Würtz dictionnaire de chimie tom. II p. 914 și supliment p. 1223

simplu și rezultatul va fi consemnat în nota ce urmează.

În același timp am căutat să vedem dacă în această reacțiune se obțin derivații sulfonici  $C_6H_5SO_2OH$  și  $C_6H_4I_0SO_2OH$ .

Pentru aceasta am neutralizat filtratul apos cu calce am filtrat și uscat și totul a fost luat cu alcool la cald pentru a scăpa de sulfatu de calciu.

Sarea calcică obținută, am analizat'o și rezultatul a fost următorul :

	I	$(C_6H_5SO_3)_2Ca$	$(C_6H_4I_0SO_3)_2Ca$
Materie întrebuințată	0,3414		
Iodur de argint . . . . .	0,0803		
Iod % . . . . .	12,717	. . . . .	41,91
	II		
Materie întrebuințată	0,4621		
Calce găsite . . . . .	0,0712	. . . . .	15,82 . . . . . 2,49
Calce % . . . . .	15,408		

Resultă deci că ambi derivați se obțin amestecați ceia-ce confirmă vederea de mai sus asupra sensului reacțiunii.

#### ACȚIUNEA IODULUI FAȚĂ CU ACIDUL SULFURIC ASUPRA SULFONATULUI DE CALCIU DE D-niI ISTRATI ȘI GEORGESCU.

Pentru a verifica, dacă în realitate în iodurarea benzolului prin acidul sulfuric s'a dat naștere formațiunei unui derivat sulfonic, asupra căruia ar lucra în urmă iodul, s'a făcut reacțiunea următoare :

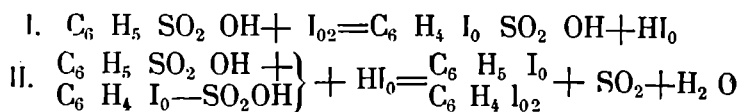
Intr'un balon terminat printr'un refrigerent ascendent s'a pus la 24 Decembre 1888, 500 gr. sulfonat de calciu  $[(C_6H_5SO_2O)^2Ca]$  uscat și fin pulverizat peste care s'a adăogat 50 gr. iod și 1500 cc.  $SO_4H_2$  concentrat. După 8 zile de febre, (câte 8 ore pe zi), în care timp s'a mai adăogat 40 gr. Iod și 300 cc.  $SO_4H_2$ , reacțiunea s'a oprit din cauza sulfatului de calciu format ce să lipise de fundul seii.

La început iodul distilă și să sublimă pe gâtul balonului dar de adoua zi începând, se observă că se produsese un liquid, care distilând și condensându-se în aparatul refri-

generator readuce iodul, pe care îl disolva la suprafața acidului sulfuric. Acest liquid nu putea fi decât benzol și produsele prime ale iodurației benzolului, după cum s'a și dovedit prin analiza amestecului.

Benzolul se produce în acest caz prin acțiunea acidului sulfuric asupra acidului sulfonic după cum s'a probat cu altă ocaziune <sup>1)</sup>.

În ce privește însă derivații primi de substituțiune ai iodului ei n'au putut să fie formați decât în modul următor :



În realitate în timpul reacțiunii să poate ușor observa producțiunea de apă, de bioxid de Sulf în mare cantitate și chiar de acid iodhidric.

În acelaș timp să poate ușor observa că distila deodată cu apa câți-va centimetri cubi de un corp uleios, des și care în parte a cristalizat. Purificând acesta prin rectificare și recristalisare la cel solid s'a făcut dosagiul de iod. Porțiunea liquidă ce destilă întâi ne a dat următoarele :

Substanță întrebuințată . .	0,7180 . .	Calculat pentru
Ag. I <sub>0</sub> . . . . .	0,7700 . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I <sub>02</sub>
I <sub>0</sub> % . . . . .	57,966 . . . . .	62,75

Să poate ușor vedea că iodura de fenil conținea și urme de benzol, ce resulta din descompunerea sulfonatului.

În ce privește corpul solid, ce s'a isolat prin cristalisațiune el este alb, fusibil la 130° și cu odoare ce reamintește pe cea a Naftalinei.

Analisa ne a dat rezultatele următoare :

Materie întrebuințată . .	0,2458 . .	calculat pentru
Ag I <sub>0</sub> . . . . .	0,3498 . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>0</sub>
I <sub>0</sub> % . . . . .	76,907 . . . . .	76,969

<sup>1)</sup> Istrati. Transformation des dérivés sulfoniques sous l'influence de la chaleur en présence de l'acide sulfurique.

Bul. de la Soc. Chimique de Paris. 20 Avril 1889.

Substanța ce să afla în balon la finele reacțiunii a fost aruncată în multă apă. S'a obținut un corp solid în cantitate nu tocmai mare, care a putut fi purificat fiind cu deosebire foarte solubil în cloroform, cristalisând în ace și fusionând la  $179^{\circ}$ — $180^{\circ}$ , corp ce nu era altceva decât un amestec de para di-și tetra iodobenzol.

Rezultă deci, că în această reacțiune cu toate că am întrebuințat puțin iod, totuș s'a obținut în bună cantitate derivații iodați, ce-a ce confirmă în totul vederile noastre.

Nu numai atâta, dar din cauza acestor derivați iodați ce se aflau în prezența acidului sulfuric, s'a produs și în această reacțiune o cantitate suficientă de franceină iodată, care a putut fi izolată, având caracterele fizice ale franceinei descrise în nota precedentă, și care ne-a dat rezultatul următor la analiză :

	I	II
Materie întrebuințată . . . . .	0,3742 . . . . .	0,2927
Ag I <sub>0</sub> . . . . .	0,0758 . . . . .	0,0811
I <sub>0</sub> % . . . . .	10,947 . . . . .	11,16

Apele acide în care se afla derivatul sulfonic dela care am plecat, trebuiau se conțină și derivatul jodal al acestuia. Pentru aceasta, după neutralizare cu calciu, filtrare și uscare s'a tratat cu alcool, și s'a extras sarea sulfonică de calciu, prin alcool absolut care analizată ne a dat :

Calculat pentru	
$(C_8 H_5 SO_8)_2 Ca - (C_8 H_4 I_0 SO_8)_2 Ca$	
Materie întrebuințată . . . . .	0,3940
Iodur de Argit . . . . .	0,1949
Materie întrebuințată . . . . .	0,3866
Calciu la sută . . . . .	11,60 . . . . . 15,819 . . . . . 9.24

Ceea ce probează că alături cu derivatul sulfonic de la care am plecat, s'a produs și derivatul sulfonic jodurat, care probabil a dat naștere franceniei, și prin descompunerea benzinelor iodurate descrise mai sus.

ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC ASUPRA TRIBROMFENOLULUI  
DE M. GEORGESCU

D. I. Herzig, făcând să lucreze acidul sulfuric asupra tribromfenolului, susține că a observat complectă distrugere a tribromfenolului după ferbere de 4 ore cu acid sulfuric. <sup>1)</sup>

Conduc de rezultatele obținute de d. dr. C. Istrati <sup>2)</sup> în acțiunea acidului sulfuric asupra benzinelor clorate și asupra altor diferiți corpi din seria aromatică, am reluat lucrarea d-lui Herzig și supunând într'un balon 60 gr. tribromfenol cu 200 cc. acid sulfuric la acțiunea căldurei moderate pe bae de nisip în timp de 20 ore aproximativ, am observat o degajare mare de gaze, compuse din mult  $\text{SO}_2$ , puțin  $\text{HBr}$  și  $\text{CO}_2$ . În același timp acidul sulfuric se colorează în roșu brun din ce în ce mai intens, turnând conținutul balonului în apă, să produce un precipitat roșu brun. iar în fundul balonului rămâne o materie solidă de culoare brună închisă.

Precipitatul este analog cu franceinele, ce se obțin plecând de la derivații clorici, bromici sau iodici ai benzolului, bucurându-se de aceleași proprietăți. Uscat și pulverizat și de culoare brună închisă, se topește la temperatură înaltă, se solvă în alcalii și se precipită prin acizi. Cantitatea de *Brom* ce conține această franceină variază la diferite ferberi.

După cele ce vom vedea mai în urmă e sigur că avem a face cu un amestec de mai multe franceine, ce se pot produce de odată, fapt ce a fost observat de d. dr. C. Istrati cu ocaziunea studiului său asupra acestei cestiuni. <sup>3)</sup>

Dozagiul de Br. de la mai multe reacțiuni mi-a dat ca limite extreme :

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf mono-di- und tribromsphenol; Monatshefte für Chemie 2,192.

<sup>2)</sup> Vezi: Anuarul Laboratorului de chimie organică pe 1888—1889.

<sup>3)</sup> Nouvelles données relatives aux francéines. Bulletin de la Société Chimique de Paris; 20 Avril 1889.

	I	II
Materie întrebuințată . . . .	0,9839 . . . .	0,4477
Ag Br. . . . .	1,2093 . . . .	0 6732
Br. % . . . . .	42,137 . . . .	63,986

Sarea de argint de la franceina I a dat 18,903% Ag. Franceina nu e în total solubilă în alcool. Cea solubilă are o culoare roșie vișinie închisă, fără dicroism.

Din substanța solidă rămasă neatacată de acidul sulfuric prin mai multe fracționări în diferiți disolvanți (alcooeter, sulfură de carbon, cloroform), am obținut pe lângă tribromfenol rămas neatacat, și un amestec, al cărui punct de fuziune nu e constant și un corp cristalin de culoare rozată fus. 220°, care are toate caracterele pentabromfenolului.

Dozagiul de Brom mi a dat :

Materie întrebuințată . . .	0.315	calculat pentru
Ag Br. . . . .	0,599	
Br % . . . . .	80,418	81,79

Diferința provine de sigur din faptul, că corpul nu a fost complet purificat de tetrabromfenol.

După extragerea prin cloroform rămâne o materie roșietică solubilă numai cu greu în benzol la cald. Prin răcire soluțiunea depune cristale roșietice lamelare, cari se sublimă parțial între 250°—280, fără a fuziona sau a se discompune. Având acest corp în cantitate foarte mică, mi-a fost cu neputință să'l analizez. Urmează din cele expuse, că acidul sulfuric nu distruge tribromfenolul. El lucrează asupra unei molecule pentru a transmuta bromul în altă moleculă de tribromfenol, formând astfel un corp mai bromat și transformând parțial în franceină pe fie care din derivații bromati, de unde și amestecul de franceine obținute, fie-care cu cantități variabile de Brom. Reacțiunea este prin urmare cu totul analoagă acelei descrise de d. dr. C. Istrati în lucrarea citată mai sus cu deose-

bire însă că aicea faptele sunt cu mult mai evidente decât atunci când avem a face cu derivații clorici.

Aceste curioase transmutațiuni confirmă pe deplin primele lucrări, făcute de Neumann cu derivații iodici <sup>1)</sup>

Punându-mă în urmă în aceleași condițiuni ca și Herzig și încălzind numai 3—4 ore, rezultatele obținute au fost aceleași.

#### ACȚIUNEA CLORULUI ASUPRA BENZOLULUI FAȚĂ CU ACIDUL SULFURIC DE d-nii dr. ISTRATI ȘI PETRICU

Încă de la 19 Decembre 1883 am căutat să ne dăm seamă despre acțiunea ce putea să aibă clorul asupra benzolului la căldură în prezența acidului sulfuric și a-nume dacă am fi putut să obținem cu clorul derivații clorici și franceine, după cum am văzut, că se pot obține corpii corespondenți cu iodul <sup>2)</sup>.

Procedeul nostru operator a variat mult, putem însă indica pe cel mai simplu.

Clorul din aparatul său generator trece printr'un flacon spălător cu acid sulfuric, pentru a pătrunde în urmă într'un balon, în care se aflau puse 200 c.c. benzol și 300 c.c. acid sulfuric concentrat. Balonul era încălzit aproape de 80° și temperatura creștea cu cât clorurațiunea înainta. Acest balon se termina prin două refrigeratorii ascendente suprapuse din cauză că să produce un derivat cloric, solid, dar foarte volatil.

Clorul se absorbă de lichid și după două zile de reacțiune (16 ore) se observă că benzolul a dispărut și că un corp solid foarte volatil este dus la o mare depărtare de vaporii de acid clorhidric, ce se produce în timpul reacțiunei, dimpreună cu apă și bioxid de sulf. La răcire se

<sup>1)</sup> Die Schwefelsäure als Iodüberträger von George S. Neumann, Liebigs Annalen der Chemie t. 241 ; p. 33 ; 1887 Dresden.

<sup>2)</sup> Istrati și Georgescu. Asupra unei franceine iodate și tetraiodo-benzolul.



poate ușor observa, că un corp cristalin se află de asupra acidului sulfuric.

După 5—6 zile de introducere de clor, clorurațiunea este atât de înaintată, încât afară de acidul sulfuric nu mai există decât un corp clorurat solid. Acidul în acest timp se colorează în negru.

Dacă în urmă totul e vărsat în apă, acidul sulfuric, derivatul sulfonic și franceina, ce se formează rămân în soluțiune, iar la partea inferioară se adună tot-d'auna benzinele clorurate lichide și solide. Prin decantație se separă cele solide de ceilalți corpi, iar benzinele clorurate lichide se separă prin pâlnia cu robinet de soluțiunea apoasă.

Reacțiunea s'a făcut în mai multe rânduri și cu toate că odată din cauza unui accident clorurațiunea s'a oprit înainte de timp, trebuie să recunoaștem totuși, că benzinele clorate inferioare se obțin în mică cantitate. Corpul însă, care se obține în cantitate mare și care pare că se produce într'un mod cu totul special în această reacțiune, este o benzină tetraclorurată.

Este incomparabil cu mult mai facil de a obține acest corp prin acid sulfuric și clor, decât prin clor și iod.

Analizat el ne a dat rezultatul următor :

	Calce	Carius	
Substanță întrebuințată. . . . .	0,3424	0,1959	Calculat
Ag Cl . . . . .	0,9133	0,5274	p. C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
Cl % . . . . .	65,985	65,578	65,740

Luându-se punctul de fusiune, care s'a găsit 137°. se poate ușor vedea că avem a face cu isomerul 1.2.4.5.

Rezultă că clorul poate intra în locul hidrogenului din benzol, față fiind și acidul sulfuric, de repetite ori, ast-fel încât să se poată obține toți produșii de substituțiune de la clorura de fenil și până la benzolul hexaclorurat Clorura de fenil și benzolul triclorat și pentaclorat se obțin în cantitate foarte mică în această reacțiune, pe

când din contră paradichlorobenzolul și cu deosebire benzolul tetraclorurat (1.2.4.5) se obțin în cantitate foarte mare, ast-fel încât procedeul prin clor și acid sulfuric îl credem special pentru producțiunea acestui din urmă corp.

Rămâne acum a se ști în ce mod lucrează acidul sulfuric.

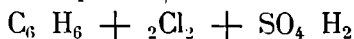
Dubois <sup>1)</sup> a probat de mult că  $\text{SO}_2 \text{ Cl}_2$  nu lucrează asupra benzolului decât la  $150^\circ$  producând  $\text{HCl}$ , anhidrită sulfuroasă și benzină monoclorată.

În ori-ce caz nu putem admite formațiunea clorurei de sulfură în această reacțiune

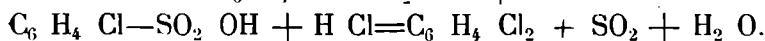
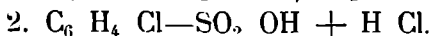
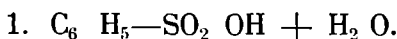
Credem mai sigur că și în acest caz, după cum unul dintre noi a probat-o pentru iod, se formează mai întâi derivatul sulfonic și clorul lucrând în urmă asupra acestuia, dă derivatul sulfonic monoclorat, care este redus în paradichlorobenzol prin acidul clorhidric.

Producțiunea în mare cantitate a compușilor paradichlorobenzol și tetraclorobenzol se explică foarte ușor prin această reacțiune și cred necesar pentru aceasta a da și următoarele formule :

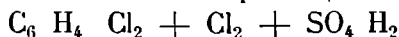
Avem în prezență următorii corpi,



care lucrează în modul următor :

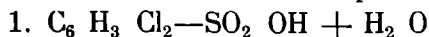


Tetraclorobenzolul se produce pentru aceeași rațiune, căci la un moment dat avem în prezență.



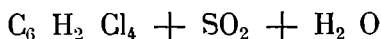
1.4

care corpi dau :



1.4.5.

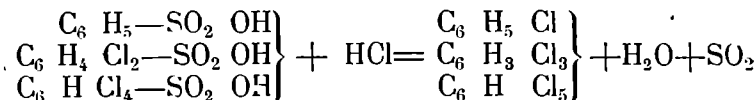
<sup>1)</sup> Dubois, Zeitschrift für Chem., nouv. série, t. II pag. 705.



1.2.4.5

și ca termen ultim vom avea pe  $C_6 Cl_6$

Termenii intermediari de substituție de pereche se explică prin faptul că HCl format, poate reacționa și asupra altor derivați sulfonici.



Pentru a proba că acest derivat sulfonic clorurat să formeză, am neutralizat apa acidă cu calce, am filtrat, concentrat și refiltrat din nou, pentru a scăpa de sulfatu de calciu.

Sarea calcică purificată, s'a separat prin alcool în două  
Partea foarte solubilă în alcool ne-a dat.

	Ca O	Cl.
Materie întreb.	0,4577	0,2357
Ca O	0,0734	Ag. Cl—0,1102
Ca O%	16,037	Cl%—11.566

Cea salubilă în apă și puțin solubilă în alcool :

Materie întreb.	0,6762	0,4207
Ca O	0,0920	Ag Cl—0,1871
Ca O%	13,601	Cl%—11,002

cea ce probează, că avem a face cu amestecuri de derivat sulfonic clorurat și neclorurat, căci calculat ne dă :

	Ca O%	Cl%
$(C_6 H_5 - SO_2 O)_2 Ca$	15,819	
$(C_6 H_4 Cl - SO_2 O)_2 Ca$	17,648	16,099

Prin urmare derivatul sulfonic clorat să formeză.

Trebue a mai spune încă că francezele în acest caz se fac, însă în cantitate incomparabil mai mică, decât la iod. Ele sunt de culoare neagră și s'a isolat o mică cantitate (2 gr.). ce nu era tocmai ușor solubilă în apă. Poate că aceasta derivă dela para-di și triclorobenzol.

Am crezut util a indica acest mijloc de clorurație, cu

toate că deja pentru aceasta dispunem de mai multe alte proceduri.

DESPRE O NOUĂ METODĂ DE CLORURĂȚIUNE ÎN SERIA AROMATICĂ  
DE D. I. PETRICU

Substituțiunea clorului în nucleul benzolului, ne fiind posibilă prin acțiunea directă a clorului asupra acestui corp s'a încercat a se face prin punerea în prezență a altor corpi, cari prin reacțiuni intermediare, să faciliteze depăr-tarea hidrogenului și înlocuirea lui prin clor.

Astfel să cunosc mai multe metode de clorurațiune: între care cele mai obicinuite și mai satisfăcătoare sunt : Metoda de clorurațiune în prezența iodului, descrisă de Müller <sup>1)</sup>; metoda prin  $Sb_2Cl_6$  de acelaș autor, metoda prin  $MoCl_5$  descrisă de Aronheim <sup>2)</sup> și în fine metoda prin  $Al_2Cl_6$ , datorită în timpul din urmă D-lui Friedel.

Cunoscând acțiunea deshidrogenantă, ce o are clorura de staniu ( $SnCl_4$ ) asupra unor nuclei aromatici și care a fost descrisă pentru întâia oară de Smith<sup>3)</sup>, am crezut, că ar fi posibilă o clorurațiune în prezența acestui corp.

Pentru a fi scutit de a mai prepara acest corp, am preferat a îl avea în stare născândă și am procedat în modul următor :

Intr'un balon cu refrigerent ascendent, am introdus 400 cc. benzol pur și 90 gr. staniu granulat, în care am lăsat să treacă un curent de clor uscat bine, încălzind ușor. Clorul este absorbit aproape în totalitate, absorbirea aceasta fiind însoțită de o degajare de căldură, care chiar după re-tragerea focului este atât de mare, încât poate să producă ferberea benzolului.

Productele gazoase ce se dezvoltă în timpul reacțiunei sunt constituite în cea mai mare parte din  $HCl$  și numai urme de clor liber și de clorură de staniu.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1862, 415.

<sup>2)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 8,1400.

<sup>3)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 9,460 ; 12,720.

Staniul se împuținează, până când în fine, după o reacțiune totală de 20 ore dispare cu totul. Să mai adaogă succesiv 150 gr. staniu.

După 49 ore, socotite de la începutul reacțiunii, aproape toată masa e bine cristalizată cu un punct de ferbere cu mult mai ridicat decât al benzolului și cu un punct de fusiune, care crește într'un mod simțitor prin introducerea clorului.

După 90 de ore reacțiunea se oprește. Masa topită este turnată în apă, pentru a o spăla de clorura de staniu, se spală de mai multe ori cu apă, se usucă bine, apoi se distilă.

Prin două distilațiuni fracționate, am putut să obțin în stare de puritate corpii următori în cantitățile aci indicate :

$C_6 H_2 Cl_4$  (1.2.4.5) fus.  $137^\circ$ , cu punctul de ferbere  $244^\circ$ — $245^\circ$   
 . . . . . 216 gr.

$C_6 H Cl_5$ , fus.  $85^\circ$  cu punctul de ferbere  $275^\circ$  . . . . 45 gr

și următoarele produse intermediare :

245—250	. . . .	167 gr.
250—260	. . . .	75 „
260—270	. . . .	53 „
270—275 $^\circ$	. . . .	8 „

Din porțiunile ce distilă mai sus de  $277^\circ$  și din residurile distilațiunii s'a scos câteva grame de  $C_6 Cl_6$  și  $C_6 H Cl_5$  prin disolvanți.

Intr'o a doua operațiune, făcută în mod analog, în care clorurația nu s'a dus așa departe, oprindu-se reacțiunea după 36 ore, s'au obținut produse clorurate mai inferioare și anume :

$C_6 H_4 Cl_2$  (1.4) fus.  $53^\circ$ , punct de ferbere  $172^\circ$  . . 142 gr.

$C_6 H_3 Cl_3$  (1.2.4) fus.  $18^\circ$  punct de ferbere  $211^\circ$  . 142 gr.

și următoarele produse intermediare :

Porțiunea liquidă între  $172^\circ$  și  $200^\circ$  separată prin

decantațiune și răcire, constituită în mare parte din  $C_6 H_4 Cl_2$  (12 . . . . . 52 gr.

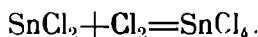
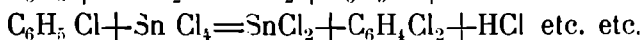
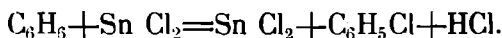
200—211 . . . . . 34 „

215—220 . . . . . 27 „

220—230 . . . . . 25 „ iar restul  $C_6 H_2 Cl_4$

Resultă din cele arătate că clorura de Staniu ( $Sn Cl_4$ ) formată în timpul reacțiunei lucrează asupra benzolului dându'i o parte din clorul său și se regenerează imediat, luând din curentul de clor introdus.

Mecanismul acestei reacțiuni prin urmare, s'ar putea represinta prin ecuațiunile următoare :



Regenerarea clorurii de staniu în reacțiune o probează faptul, că în apele de spălare ale produsului de clorurație nu s'a găsit decât  $Sn Cl_4$  și  $H Cl$  disolvat.

Metoda de clorurațiune cu staniu și clor prezintă multe avantaje, pentru aceea poate fi preferită unora din metodele cunoscute, mai cu seamă însă metodei prin Iod, din următoarele puncte de vedere :

1. Clorurațiunea cu staniu și clor să face într'un timp mult mai scurt de cât cu Iod.

2. Produsele de clorurație sunt cu mult mai ușor de separat, pentru că în acest caz, după luarea clorurei de staniu prin apă nu avem a face cu alt-ceva, de cât cu amestecul de derivați clorici, pe când în cazul iodului mai avem și derivați iodici în amestec, cari impurifică mult amestecul și de multe ori face foarte grea separațiunea compușilor clorici.

Afară de acestea amestecul în cazul clorurațiunei prin staniu nu e atât de complex ca în clorurațiunea cu Iod, fiind-că nu conține decât un număr bine limitat de derivați clorici și între aceștia unii în cantități predominante asu-

pra celor-l'alți ; ast-fel, după cum s'a vădut mai sus, în cazul atâtai primele porțiuni au destilat la 244 prin urmare amestecul nu conținea decât urme inseparabile de  $C_6H_3Cl_3$  și nici măcar urme de alți compuși inferiori.

În cazul al doilea destilația începe exact la 172° prin urmare în amestec nu avem nici urme de  $C_3H_5Cl$ . Amestecul fiind mai puțin complex și mai pur, nu avem pierderi atât de considerabile în destilațiune ca în cazul iodului, unde de multe ori se descompune o bună parte a derivaților clorici, mai cu seamă din porțiunile cu punct de ebulițiune mai ridicat chiar în timpul destilațiunii. În cazul cu staniu din contră nu am observat de cât urme de descompunere la distilațiune și în rezidurile destilațiunii foarte puțin cărbune.

În fine trebuie să mai adaog, că chiar din punct de vedere economic e de preferit metoda descrisă față de aceea cu Iod, staniul fiind de 7 ori mai eftin, de cât iodul.

Metoda aceasta se aplică foarte bine și la toluol. Compușii ce să nasc în această reacțiune încă nu i-am separat. Sper că în curând voi putea să comunic și rezultatele obținute relative la acești compuși.

*(Laboratorul de chimie organică -- București).*

O METODĂ NOUĂ PENTRU PREPARAREA ACIZILOR NESĂTURAȚI DIN SERIA AROMATICĂ. DE D-ni DR EDELEANU ȘI BUDIȘTEANU.

Lui Bertagnini i să datorește întâia sintesă a unui acid nesăturat din seria aromatică. Prin încălzirea clorurei de acetil cu aldehida benzoică la temperatură înaltă obținu acidul cinamic. 1) Fittig și Bieber preparară acidul fenilangelic aplicând acelaș procedeu la clorura de butil. 2)

Această sintesă, deși foarte importantă din punctul de vedere teoretic, n'a putut servi ca metodă generală pentru prepararea acizilor nesăturați din seria aromatică. Canti-

1) Ann. Chem. Phaun. 100. 125.

2) Jahresberichte 1869, 584.

tățile de acid, ce se obțineau erau atât de neînsemnate în raport cu substanțele prime întrebuințate, încât a fost cu neputință să i se dea o aplicațiune mai generală. De abia din 1877 se cunoaște, grație chimistului englez Perkin, o metodă generală pentru prepararea astor-fel de acizi. 1) Acest chimist observă că la încălzirea aldehydelor din seria aromatică cu anhidridele și sărurile acizilor din seria grasă se produce o condensatiune ale cărei produse ultime sunt acizi nesaturați din seria aromatică și servindu-se de metoada aceasta prepară un mare număr de acizi.

Dorind să preparăm acidul fenilangelic și mai cu deosebire derivații săi corespunzători celor obținuți de unul din noi la acidul fenil crotonic, ne servim de metoada lui Perkin introducând în modul de preparare aceleași modificări cari au fost introduse la preparațiunea acidului phenilcrotonic. 2) Cantitatea de acid ce obținem, a fost de 30% din aceea prevăzută de teorie.

Dificultatea cu care se prepară anhidrida butirică ne conduse să încercăm dacă printr'o combinațiune potrivită a metoadei lui Bertagnini cu aceea a lui Perkin nu s'ar putea găsi o metoadă mai simplă pentru prepararea acizilor nesaturați, evitând întrebuințarea anhidridelor.

Pentru acest scop încălzim alhida benzoică cu clorura de acetyl în proporțiune de câte o moleculă în prezența a trei molecule de acetat de sodiu într'un balon cu refrigerent ascendent la temperatura de 160° în timp de 24 ore Ne așteptam ca anhidrida în starea născândă să reacționeze tot așa de bine. dacă nu și mai bine, decât anhidrida preparată mai înainte.

Resultatele obținute confirmă pe deplin așteptările noastre. După terminarea reacțiunei substanțele din balon dobândiră o consistentă viscoasă și o culoare brună des-

1) Chem. News vol XXXII, 258 ; Journal of the chem. soc. 1877, 358.

2) Edeleano. Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft XX, Heft IV Journ. of the chem. soc. 1888, 559.

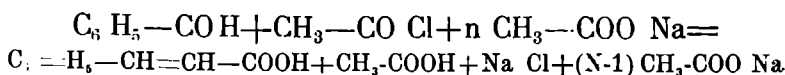


chisă Din masa ast-fel obținută puturăm extrage prin încălzire cu alcalii și reprecipitare prin HCl o cantitate de acid cinamic, care corespunde aproape cu cantitatea cerută de teorie. Natura acidului fu identificată prin punctul său de fusiune 133° și analiza sărei de argint ne dete rezultatul următor :

Materie întrebuințată . . . 0,2159

Ag. % găsit . . . . . 42,01    Calculat 42,27

Reacțiunea se produce dar în modul următor :



Sperăm, că metoda aceasta va putea fi aplicată cu același succes și în prepararea acizilor superiori din această serie, și va fi cu atât mai avantajoasă cu cât se va putea în modul acesta evita prepararea prealabilă a anhidridelor, care după cum se știe devine foarte dificilă la acizii superiori.

Ne propunem dar a continua studiul început în această direcțiune și a face o comparațiune amănunțită între metode întrebuințată de noi și aceea a lui Perkin cu modificările aduse de Conrad Bischoff, Erdman și alții.

*(Laboratorul de Chimie Organică— București)*

## ACTIUNEA ACIDULUI SULFURC <sup>1)</sup>

ASUPRA CAMFOREI ȘI ASUPRA DERIVAȚILOR SĂI HALOGENICI ;

---

I. Delalande a studiat, cel dintâi, acțiunea acidului sulfuric asupra camforei <sup>2)</sup>. El a obținut, încălzind acest corp la 100° cu acid sulfuric concentrat, un ulei, care ferbea la 220° și care distilat de mai multe ori de asupra potasei regenera un compus analog camforei, de care nu se distingea de cât printr'o slăbire notabilă a puterii rotatorii.

Chautard <sup>3)</sup>, studiând proprietățile camforei de-a putea afecta mai multe stări isomerice, bine distinse prin proprietățile lor optice, fu condus a reîncepe experiențele lui Delalande. El încălzi pe baea Mariei în timp de 12—13 oare, 250 grame de camfor cu un kilogram de acid sulfuric și obținu, după degajare de acid sulfuros, un amestec care, precipitat prin apă, îi da un lichid inactiv asupra luminei polarizate ; purificat prin mai multe spălături cu potasă și prin o destilațiune pe clorură de calciu, acest lichid devenise incolor, de-o odoare aromatică, ferbând la 240°, de-o

---

<sup>1)</sup> Partea primă a acestei lucrări, a fost deja publicată în străinătate. Vezi : Action de l'acide sulfurique sur le camphre et sur ses dérivés halojeniques ; par A. Brociner. Journal de Pharmacie et de chimie. Paris. No. 8, 15 Octobre 1889.

<sup>2)</sup> Delalande, Institut 1839 p. 608.

<sup>3)</sup> Chautard, Comptes rendus t. XLIV p. 66.

densitate 0.964 la 6° și care nu se solidifica la—10°. Era un corp nou căruia autorul îi a dat numele de camfren, cu formula  $C_8H_{12}O$ . Cât privește corpul indicat de Delalande după Chautard el n'ar fi de cât un amestec de camforă și de camfren.

În 1869 Schwanert <sup>1)</sup> reia studiul acestui camfren, după acest savant, se obține mai ușor corpul în chestiune dacă se încălzește la 100° un kilogram de camforă cu 4 kilograme de acid sulfuric concentrat în timp de 5—6 ore; se tratează soluțiunea cu apă și uleiul ce plutește de asupra amestecat încă de neatacată este destilată; se culege ceea ce trece între 220—240°, se încălzește produsul în timp de 5—6 zile într-un curent de hidrogen, apoi se rectifică. Camfrenul lui Schwanert este un lichid incolor, de o odoare aromatică plăcută, de o greutate specifică 0,9514 la 20° și fără de nici o putere rotatorie. Formula sa este  $C_9H_{14}O$  (și nu  $C_8H_{12}O$ ). Pentru Schwanert camfrenul e un isomer al foronei de care nu se distinge de cât prin punctul său de terbere, cât privește proprietățile chimice ele sunt mai aceleași. După Kachler <sup>2)</sup> acest camfren n'ar fi de cât forona impurificată cu hidrocarburi care îi schimbă între cât-va proprietățile sale.

În rezumat Delalande, Chautard și Schwanert, în studiile lor relative la acțiunea acidului sulfuric asupra camforei, nu observă de cât formațiunea uleiului de camfora, ca produs principal, pe care îl obțin mai mult sau mai puțin curat; ca produse secundare Chautard și Schwanert observă degajarea acidului sulfuros și Schwanert singur, menționează de un reziduu negru, rezinos, amestecat cu carbune, fără a'i da vre-o altă importanță.

Dacă am reîncepe acest studiu, e că *a priori* mi-a părut că efectele acțiunii acidului sulfuric asupra unui corp de-o constituțiune moleculară atât de complicată ca cea a

<sup>1)</sup> Schwanert, *Annalen der Chemie u. Pharm.* CXXIII p. 298.

<sup>2)</sup> Kachler, *Annalen der Chemie u. Pharm.* CLXIV p. 90.

camforei trebuie să fie cu mult mai numeroase de cât o indică acești savanți. Mă'nteresea apoi de a ști, dacă prin acțiunea acidului sulfuric asupra camforei și asupra derivaților săi halogenici (care n'au fost încă studiate din acest punct de vedere) nu mi ar fi cu putință de a prepara o nouă serie de franceine, clasă de corpi descoperită de Dl. Profesor Istrati. Dacă formațiunea franceinelor este, după cum credem noi, o reacțiune generală a corpilor cu catenă închisă. ar fi pôte îngăduit de a spera ca rezultatele acestei lucrări să poată arunca în același timp o rază de lumină asupra constituțiunei camforei, care astă-zi încă e un subiect de discutat. Prevederile mele s'a confirmat. In afară de camfrenul, format în mică cantitate, am observat o serie de alți corpi cu caractere speciale. cele mai multe colorate, din care unii reamintese franceinele.

Silit de a întrerupe această lucrare de abia începută. țin să fac, pentru a'mi asigura prioritatea, această comunicațiune prealabilă.

## II ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC ASUPRA CAMFOREI

Se 'ntroduce într'un balon cu gâtul lung, de-o capacitate de trei litri și prevăzut de un larg tub abductor, 200 grame de camforă și 800 grame de acid sulfuric concentrat (D 1,84). Se'l.călzește cu încetul totul pe o bae de năsip ; cam pe la 70°. Camfora este complect disolvată ; soluțiunea se coloréză apoi în brun-roșiu, devenind din ce în ce mai închisă pe măsură ce temperatura lichidului se urcă. La 100° soluțiunea este aprópe neagră și începe a se degaja urme de acid sulfuros ; la 110° ea e cu totul neagră și degajarea gazului sulfuros crește ; la 130° se degajază torente din acest gaz ; termometrul se urcă iute la 160°, când masa se umflă și amenință de a eși din balon ; în acest moment se varsă totul în apă rece (cam vre-o 8 litri). Tótă operațiunea durezá o oră.

După răcirea lichidului, se filtrează. Rămâne în fundul vasului o masă moale, butiroasă, ce se spală cu apă rece-

până ce apa de spălat nu mai are de cât o slabă reacțiune slab acidă ; se disolvă în apă ferbinte și se destilează într'un curent de vapori de apă. Trece, afară de o mică cantitate de camforă r. masă inatacată, un lichid oleios, mai ușor de cât apa. de un miros special aromatic, care e camfrenul.

Substanța care rămâne în cornută, după ce a fost uscată, poate fi tratată prin metoda medicală de d. Istrate <sup>1)</sup> care constă în disolvarea substanței în sodă caustică, filtrarea precipitare prin acid chlorhidric și secarea, după ce tot acest acid a fost îndepărtat. Se mai poate încă disolva substanța în puțin alcool și să se reprecipiteze cu mult eter, repetându-se această operațiune până ce eterul nu se mai colorează. Soluțiunea eterică e dechroică, verde închisă prin reflexiune și roșie brună prin transparență ; această soluțiune fiind acidă, dacă se alcalinizează, dichroismul schimbă. Prin evaporațiunea eterului se obține un reziduu negru de un miros desplăcut.

Partea insolubilă în eter este uscată, spălată cu multă apă și uscată din nou.

Ea constituie o masă de un luciu frumos și negru, puțin solubil în apă rece, mai solubil în apă caldă, solubil în alcool, foarte puțin solubil în glicerină, insolubil în eter, cloroform, benzol etc. Apa alcalinizată o disolvă foarte ușor, acidul o reprecipită. Ea dă săruri solubile.

Această substanță are toate caracterele franceinilor d-lui Istrati, de aceea o și consider ca franceina camforei. Țin însă să atrag atenția că, preparată printr'o metodă saū prin alta, această substanță nu e pură saū e compusă din două substanțe din care una conține sulf. Am preparat în mai multe rinduri acest corp (după metoda d-rului Istrati și după ultima) și am găsit că conținutul său în sulfure (determinată prin metoda lui Carius) varia între 8,50 și

---

<sup>1)</sup> Dr. Istrate, Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées (Bull. de la soc. chim. t. XLVIII p. 35).

3,20 procente după durata spălării ; dar n'am putut nici o dată obține o franceină fără sulf.

Soluțiunea apoasă, acidă, pe care am obținut'o la începutul operațiunei este dichroică, verde neagră prin reflexie și roșie închisă prin transparentă. Se neutralizează soluția acidă cu lapte de calcie, se filtrează, se spală calcea cu multă apă ferbinte, se evaporează până la siccitate se redolvă rezidiul în puțină apă, se evaporează încă o dată până la siccitate și se repetă aceste din urmă operațiuni de mai multe ori pentru a elimina calcea. La sfârșit se tratează soluțiunea foarte concentrată cu alcool de 95° care precipită restul calcei. Se repetă de două ori această operațiune. Se epuizează, în sfârșit rezidiul cu alcool absolut ferbinte într'un balon prevădut cu un refrigerent ascendent. Se destilă alcoolul și se usucă cu precauțiune rezidiul. Acesta e o masă spongioasă, de o culoare roșie cărămie, solubil în apă ; e o sare de calciu a căreia analiză ne-a dat 15 gr. 25% de Ca O.

### III. ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC ASUPRA CAMFOREI MONOBROMATE

Se operează în același balon, încălzindu-se 100 grame de camforă monobromată cu 400 grame de acid sulfuric ( $D=1,84$ ). Soluțiunea se operează foarte iute după ce se încălzește puțin, lichidul se colorează în galben verzui. Când termometrul e urcat la 80° degajarea de  $SO_2$  începe, această degajare devine din ce în ce mai abondentă cu cât termometrul se urcă. Intre 120 și 130° degajarea este tumultoasă, masa din balon se umflă, în acest moment se varsă amestecul în apă rece și se filtrează.

Lichidul filtrat, care este acid, se neutralizează, după cum s'a indicat mai sus, cu calce, se obține produse similare derivaților din camfora pură.

Productele de precipitațiune prin apă, bine spălate, sunt tratate cu potasă, care dolvă aproape toată masa, nelăsând de cât cristale de camforă monobromată neatacate.

Se filtrează, se reprecipită cu acid chlorhidric și se îndepărtează tot acidul prin repetate spălări cu apă. Din 100, grame de camforă monobromată se obține 61 grame de franceine, fără a socoti perderile prin spălătură (cam vreo 5 grame), această franceină fiind puțin solubilă în apă.

E o substanță neagră dar care prezintă un lucru mai puțin pronunțat de cât precedentă, ceva solubil în apă rece, mai mult în apă caldă, destul de solubil în alcool insolubil în eter, în chloroform și în benzol.

Dosagiul bromului ne-a dat 21 gr. 50 ; 21,67 ; și 22,35 ; — adică în termen de mijloc 21,84 la sută de brom. O altă preparațiune ne a dat 21,80 ; 22,64 și 21,72 — adică în termen de mijloc 22.05, la sută de brom.

Dosagiul sulfului dă într'o preparațiune mijlocie de 2,67 la sută și, în alta 2.50, la sută.

#### IV. ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC ASUPRA CAMFOREI BIBROMATE

Se operează în același mod ca și cu camfora monobromată ; 10 grame din acest product sunt încălzite cu 400 grame de acid. La 40° lichidul se colorează în roșu, la 60° camfora se disolvă complet ; la 90° degajarea acidului sulfuros incepe, la 120° e tumultuoasă. Se menține soluțiunea în timp de cinci minute la această temperatură și se varsă apoi în apă rece. Precipitatul cărbunos este spălat cu apă pe un filtru, disolvat în potasă filtrat, reprecipitat cu acid chlorhidric și spălat bine.

E o masă neagră, fără de nici un luciu ; pulverizată prezintă o culoare roșie brună, insolubilă în apă rece, puțin solubilă în apă caldă, mai solubilă în alcool, insolubilă cu eter, chloroform, benzol și eter de petrol.

Dosagiul bromului a dat 29.55 ; 30,46 ; 30,73 și 30,17 sau în termen de mijloc 30,23 la sută.

Cantitatea de sulf scade cu cât cantitatea bromului crește. Am găsit 2,07 de sulf.

Soluțiunea apoasă acidă fiind neutralizată cu lapte de

calce, am obținut produse colorate pe care nu le am studiat încă.

#### V. ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC ASUPRA CAMFOREI MONOCHLORATE ȘI HESACLORATE.

Operând în modul arătat mai sus au obținut franceina camforei monochlorate de asemenea și produse colorate în soluțiunea apoasă acidă. Cu camfora hesachlorată reacțiunea este cu totul diferită de oare-ce acest product nu dă de cât foarte puțină franceină — obțin însă în locu-i un uleiu verde, insolubil în apă și c'un miros foarte pronunțat de mentă piperită. N'am putut însă să nimeresc această interesantă reacțiune de oare-ce analizele mi-au probat că hesachlorura de camforă preparată prin introducerea chlorului într'o soluțiune ușor încălzită de camfora în trichlorura de fosfor, este departe de a fi un product pur și de o compozițiune constantă.

**Alfons L. Brociner**

*Lucrare făcută în laboratorul școlii  
Superioare de farmacie*

---