

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

precisamente durante questi esperimenti che si rese evidente nel liquido dializzato una bellissima *fluorescenza azzurra* la quale ricorda quella di alcuni glucosidi ben noti e precisamente di derivati delle ossicumarine, come l'esculina, la frassina, ecc. La intensa fluorescenza che si manifesta è appunto della stessa natura di quella che presentano l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati; essa si mostra molto evidente se si rende alcalina la soluzione, mentre la soluzione stessa diventa gialla; e scompare per aggiunta di acidi che si dissociano fortemente (ac. minerali).

I liquidi che contenevano queste sostanze fluorescenti, e specialmente quelli avuti per dialisi, il cui colore era appena giallognolo, furono concentrati cautamente e si ebbero così delle soluzioni buone, dotate di una magnifica fluorescenza azzurra. Riducono bene la soluzione di Fehling e sono costantemente levogire. Se si trattano con acetato basico di piombo, la fluorescenza ne viene molto diminuita e il liquido che rimane, in alcune prove devia a destra e mostra di contenere uno zucchero riduttore che dà con fenilidrazina in eccesso, il *D*-fenilglucosazione (destrosio?).

I tentativi fatti per isolare il corpo dotato di fluorescenza, allo stato puro, non diedero finora il risultato atteso; mi riservo perciò di continuare la ricerca in quantità maggiori di materiale e non mi sarei deciso a render noto il fatto sopraccennato se non fossero comparse le due pubblicazioni su citate; tanto più che in tutte le ricerche istituite sin'ora su questo materiale, pare che non si sia mai avvertito un fatto, il quale dimostra che, almeno nei rami giovani dell'olivo si trova un corpo di natura glucosidica, che deve esser legato da stretta parentela ad altri glucosidi di oleacee.

Resta poi ancora a vedersi se e quali rapporti esistano tra esso e l'olivile.

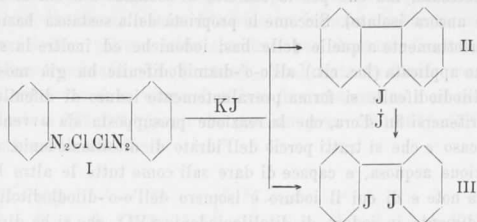
Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio)* (<sup>1</sup>). Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La spiccata tendenza che ha lo iodio a costituire anelli eterociclici di cinque termini legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio [fatto questo che ebbi a dimostrare lo scorso anno (<sup>2</sup>)] faceva prevedere, che la stessa reazione, assai semplice, per cui dal cloruro di *o*-*o'*-bisdiazodife-

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(<sup>2</sup>) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 16, II, 562 (1907); id., 17, II, 580 (1908).

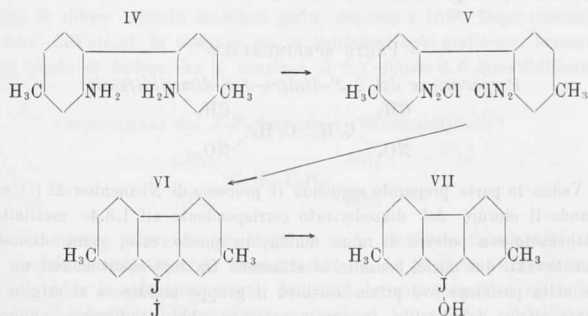
nile (I) si passa direttamente al ioduro di difenileniodonio (II), da me interpretata secondo lo schema



potesse effettuarsi anche qualora, invece del diazoderivato di difenile, si impiegasse un qualunque suo derivato sostituito nel nucleo.

Le ricerche in proposito sono già bene avviate: per ora mi limito a descrivere i risultati avuti partendo dal 4,4'-dimetil-difenile o paraditolile.

La via seguita è analoga a quella fatta per la preparazione dell'idrato di difenileniodonio; a chiarirla, meglio che le parole, serve lo schema seguente:



Nel trattamento del cloruro di bisdiazotolile (V) con ioduro potassico si ottiene subito una massa insolubile nera, che, dopo conveniente purificazione, si presenta in polvere bruniccia, dalla quale l'ossido d'argento umido mette in libertà una sostanza a reazione fortemente basica. La soluzione acquosa alcalina dà tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche. Da questa appunto, con ioduro potassico, si ebbe un precipitato lievemente giallo, che, ricristallizzato da molta acqua, si presentò in minuti cristallini gialli dal punto di fusione 200-206°. L'analisi elementare mostrò che esso ha la composizione corrispondente alla formula  $C_{14}H_{12}J_2$  (composizione questa

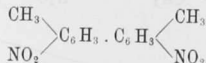
che spetterebbe all' o-o'-diiodiditolile, che dovrebbe pure ottenersi nella reazione effettuata, ma che per la scarsità di sostanza con cui si operò, non poté essere ancora isolato). Siccome le proprietà della sostanza basica corrispondono perfettamente a quelle delle basi iodoniche ed inoltre la stessa reazione da me applicata (loc. cit.) all'o-o'-diamidodifenile ha già mostrato che oltre o-o'-diiodidifenile si forma prevalentemente ioduro di difenileniodonio, così è da ritenersi fin d'ora, che la reazione presupposta sia avvenuta anche in questo caso e che si tratti perciò dell'idrato di ditolileniodonio, contenuto nella soluzione acquosa, e capace di dare sali come tutte le altre basi iodoniche finora note e di cui il ioduro è isomero dell'o-o'-diiodiditolile.

Il rendimento in ioduro di ditolileniodonio (VI), che si ha direttamente dall'azione del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico, è anche in questo caso buono, precisamente come succedeva per la trasformazione del bisdiazodifenile in ioduro di difenileniodonio.

Come già accennai per la piccola quantità di prodotto a mia disposizione non mi fu ancora possibile studiare a fondo le proprietà di questo nuovo omologo dell'idrato di difenileniodonio, nè di alcuni nuovi derivati del paraditolile, che molto facilmente si potranno da tale sostanza preparare. E quanto farò in un prossimo studio.

PARTE SPERIMENTALE.

*Preparazione del 2-2'-dinitro-4-4'-dimetildifenile:*



Venne in parte preparato seguendo il processo di Niementowski<sup>(1)</sup>, cioè trattando il cloruro del diazoderivato corrispondente all'1.3.4- metilnitroamidobenzolo con polvere di rame umida; in questo caso, come dimostrò Niementowski, due nuclei benzolici si attaccano fra loro costituendosi un legame nella posizione ove prima esisteva il gruppo amidico e si origina il derivato nitrico del ditolile. In questa reazione ebbi rendimento alquanto scarso, perchè contemporaneamente si formò una certa quantità di paraclorometanitrotoluolo insieme con altri prodotti, che non vennero esaminati (probabilmente nitrocresolo). Però potei ottenere lo stesso dinitroditolile con buonissimo rendimento partendo dal p-cloro-m-nitrotoluolo, che si forma nella reazione precedente. Per questo applicai il metodo usato da Ullmann e Bielecki<sup>(2)</sup> per passare dall'o-cloronitrobenzolo all'o-o'-dinitrodifenile e già da me seguito con buon risultato altra volta<sup>(3)</sup>.

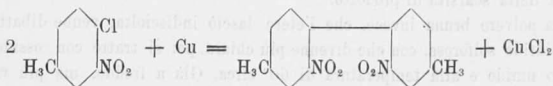
(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 34, 3327 (1901).

(2) Ber. d. d. Ch. Ges., 34, 2176 (1901).

(3) Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., 38, II (1908).

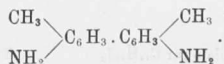
Il cloronitrotoluolo (ottenuto nella proporzione precedente) venne separato per distillazione con vapor di acqua dai prodotti che l'inquinavano; l'olio giallo, che così distillava, venne dibattuto in imbuto a rubinetto con soluzione di idrato sodico, poi con acido cloridrico per eliminare il nitroresolo e la clorotoluidina eventualmente formatisi, finalmente fu lavato con acqua. Seccato su cloruro di calcio, venne distillato frazionatamente e si raccolse la porzione bollente a 255-260° (p. eb. del prodotto puro: 260-261° a 745 mm.).

Per effettuare la reazione:



si aggiunse a piccole porzioni una certa quantità (di poco superiore al teorico) di polvere di rame al cloronitrotoluolo, mantenuto entro palloncino munito di refrigerante a ricadere, ad una temperatura prossima al suo punto di ebollizione. Finita l'aggiunta del rame si scaldò ancora per mezz'ora. Il prodotto della reazione, che è una massa pastosa nerastra, venne, dopo raffreddamento, estratto a ricadere con benzolo, dal quale, per concentrazione, si ebbero cristalli aciculari gialli, fondenti a 138°. Dopo ricristallizzazione dall'alcool, la sostanza era in bellissimi aghi giallo-oro, fondenti a 140°, punto di fusione che si conviene al 2.2'-dinitro-4.4'-dimetildifenile.

*Preparazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:*



Lo si ottenne riducendo con stagno e acido cloridrico il composto nitrico, secondo le indicazioni di Niementowski (\*). Lo purificai estraendo con acqua cloridrica la soluzione eterea dell'amidoderivato greggio e riprecipitando dal cloridrato la base mediante ammoniacca. Il prodotto, cristallizzato dall'alcool, fondeva esattamente a 120°.

*Passaggio al derivato diazoico e successiva iodurazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:*

Grammi 10 circa di o-o'-diamidoditolile vennero sciolti in 45 gr. di acido cloridrico diluito con 50 cc. d'acqua: alla soluzione mantenuta sotto 0° venne aggiunta una soluzione di gr. 7,5 di nitrito sodico in 30 cc. di acqua;

(\*) Ber. d. d. Ch. Ges. 34, 3329 (1901).

avuto il cloruro del diazoderivato lo si scompose trattandolo con una soluzione di gr. 20 di ioduro potassico in 50 cc. d'acqua. Durante l'aggiunta del ioduro si separò in seno al liquido una sostanza catramosa nera semisolida. Questa, col riposo, si rapprese in massa solida e poté essere separata dalla parte liquida. La parte solida venne estratta con etere, che asportò una sostanza oleosa nerastra, la quale mostrava tendenza a cristallizzare: questa porzione, che è da ritenersi costituita in gran parte da o-o'-diiodidotilole, non ancora descritto nella letteratura, non poté essere purificata dalle impurità a causa della scarsità di prodotto.

La polvere bruna invece, che l'etere lasciò indisciolta, venne dibattuta con anidride solforosa, con che divenne più chiara, poi si trattò con ossido di argento umido e alla temperatura di 60° circa. Già a freddo, ma più rapidamente a caldo, l'ossido di argento dà una soluzione fortemente basica. Dal liquido acquoso venne riprecipitato lo ioduro della base, che è una polvere quasi bianca appena precipitata, ma che tosto diventa leggermente gialla. Questo precipitato fu cristallizzato ripetutamente dall'acqua, dove è assai poco solubile anche alla ebollizione: si ottenne in minuti cristallini giallicci, che a 200° cominciano ad imbrunire e a 206° fondono scomponendosi.

L'analisi elementare di questo prodotto ha dato i numeri corrispondenti a quelli richiesti per ioduro di ditilileneiodonio (VI).

Infatti:

gr. 0,2136 di sostanza, diedero gr. 0,3076 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0592 di H<sub>2</sub>O;  
gr. 0,1780 " " " 0,1928 di AgJ (metodo Carius).

Quindi, in 100 parti,

	Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> J <sub>2</sub>	Trovato
C	38,73	39,28
H	2,79	3,10
J	58,48	58,52

Per ultimo mi è grato di porgere i miei ringraziamenti al laureando in chimica sig. Fedro Pirani, per il valido aiuto prestato in queste ricerche.