

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

all'arroventamento, acquistata un'orientazione uniforme sotto l'azione magnetica della Terra.

« Il comportamento dei peperini costituisce un valido argomento in favore di quei geologi, i quali hanno attribuito una temperatura bassa alle correnti fangose che originarono tal specie di roccia, siano esse traboccate dai vulcani, od abbiano avuto origine dall'impasto delle acque pluviali colle ceneri e sabbie vulcaniche ».

**Chimica.** — *Nuovo processo di sintesi degli idrocarburi del gruppo del difenile — Sul p- ed o-feniltolile* <sup>(1)</sup>. Nota di G. ODDO e A. CURATOLO, presentata dal Socio PATERNÒ.

« È stato osservato che i sali di diazobenzina nel decomorsi danno origine, in alcune condizioni, a piccole quantità di difenile.

« P. Griess <sup>(2)</sup> constatò per il primo questo fatto, facendo agire sulla soluzione acquosa di nitrato di diazobenzina quella alcoolica di potassa. In tale reazione i prodotti principali sono benzina, aldeide acetica e una sostanza rosso bruna alla quale l'autore attribuì la formola grezza  $C_{14}H_{18}N_2O$ .

« Culmann e Gasiorowski <sup>(3)</sup>, in un lavoro eseguito allo scopo di preparare il difenile per mezzo della decomposizione dei sali di diazobenzina con cloruro stannoso, adoperando il cloruro di diazo ne ottennero il 2 %, col formiato il 9 %, e col solfato nemmeno tracce. I prodotti principali di tale reazione sono invece triazobenzolo, anilina, clorobenzolo, fenolo e benzolo. Similmente coi solfati di o- e p-diazotoluene e  $\beta$ -diazonaftalina non ottennero i corrispondenti composti della serie del difenile.

« Gattermann ed Ehrhardt <sup>(4)</sup> raggiunsero un rendimento di circa il 22 % di difenile, facendo agire sul solfato di diazobenzina l'alcool in presenza di polvere di rame o di zinco o di ferro. È degno di nota però il fatto che mentre in quella memoria annunziarono che si occupavano già di estendere lo studio ai sali di altri diazo-composti, nulla abbiano pubblicato dal 1890 ad oggi.

« Uno di noi (Oddo) quasi contemporaneamente <sup>(5)</sup> otteneva un discreto rendimento di difenile, trattando soluzioni concentrate di cloruro di diazobenzina con etilato o metilato sodico, ovvero con cloroformio in presenza della coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe.

(1) Lavoro eseguito nell'istituto chimico della R. Università di Palermo.

(2) Ann. d. Ch. 137, 79 (1866).

(3) Journ. f. pr. Ch. [2] 40, 97 (1889).

(4) Berichte 23, 1226 (1890).

(5) Gazz. ch. ital. 20, pag. 633 e 638 (1890).

\* In seguito Bamberger e Storch <sup>(1)</sup> ricavarono pure piccole quantità di difenile, assieme a nitro-, nitroso- ed azobenzina e a fenilnitroammina, ossidando una soluzione alcalina di diazobenzolo con ferricianuro potassico o con permanganato potassico. E nello scorso anno Beeson <sup>(2)</sup> pubblicò un lavoro alquanto esteso sull'azione degli alcooli metilico ed etilico sui sali dei diazocomposti sotto differenti condizioni, nel quale dimostra egli pure che il nitrato di diazobenzina con metilato o etilato sodico, ovvero anche con gli alcooli metilico ed etilico assoluti in presenza di idrato sodico o meglio di carbonato sodico o di polvere di zinco, forniscono tra gli altri prodotti difenile.

\* Sono queste le poche notizie che finora si hanno su tale importante reazione dei diazocomposti, e tutte si riferiscono alla formazione del difenile dai sali di diazobenzina.

\* S'ignorava tuttavia se i sali di altri diazocomposti potessero comportarsi ugualmente, e se per mezzo di miscugli di sali di diazocomposti diversi si potessero preparare gl'idrocarburi della serie del difenile che risultano dall'unione di due differenti radicali aromatici.

\* Noi abbiamo studiato soltanto questa ultima parte della quistione, perchè essa era adatta a risolvere implicitamente anche la prima.

\* Diremo subito che abbiamo raggiunto lo scopo. Le nostre esperienze furono prima eseguite decomponendo, col metodo già adottato da uno di noi, la soluzione concentrata di un miscuglio di cloruri di diazobenzina e p-diazotoluene con alcoolato sodico. Ottenemmo, assieme a piccola quantità di difenile, il p-feniltolile preparato da Carnelley <sup>(3)</sup> per l'azione del sodio sopra un miscuglio di bromobenzina e p-bromotoluene, e ne abbiamo potuto dimostrare l'identità. Non constatammo la formazione del p-ditolile di Zinke <sup>(4)</sup>.

\* Stabilito il metodo lo abbiamo applicato alla sintesi dell'o-feniltolile, che finora si può considerare come non conosciuto. Infatti di questo idrocarburo si riscontra nella letteratura soltanto una breve notizia fornita da Barbier <sup>(5)</sup>. Questi dice di averlo ottenuto decomponendo con sodio un miscuglio di bromobenzina e bromotoluene liquido, e ne dà soltanto il punto di ebollizione 255-260°. Per la mancanza di qualunque reazione che valga ad identificarlo, tale prodotto nei trattati più autorevoli o non viene riportato, o, come nel Beilstein, viene messo in dubbio. E il dubbio sollevato non è stato inopportuno; poichè noi, ripetendo due volte l'esperienza di Barbier, abbiamo constatato che per l'azione del sodio sul miscuglio di bromobenzina e o-bromotoluene in soluzione nell'etere assoluto, gran parte di questi prodotti restano inalterati, si formano notevole quantità di benzina e di toluene

<sup>(1)</sup> Berichte 26, pag. 471 e 484 (1893).

<sup>(2)</sup> Amer. Ch. Journ 16 pag. 235 (1894) Berichte 27, 512 Nef.

<sup>(3)</sup> Journ. of the Ch. Soc. 29, 16 e 419 (1876); 37, 707; 47, 589; 51, 87.

<sup>(4)</sup> Berichte 4, 394 e 514; 16 2877; Ann. d. Ch. 223, 362.

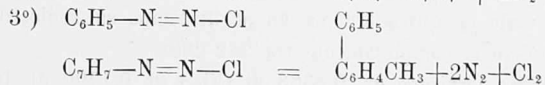
<sup>(5)</sup> Ann. ch. phys. [5], 7, 513.

e inoltre dei prodotti di condensazione molto complessi a punto di ebollizione superiore ai 300°. Difenile e o-feniltolile non se ne formano che tracce, e quest'ultimo lo abbiamo potuto constatare soltanto per mezzo della formazione sensibile e caratteristica di un suo tribromoderivato che descriveremo in questo lavoro. Basti dire però che avendo impiegato gr. 103 di bromobenzina e gr. 114 di o-bromotoluene, non ottenemmo che 1 decigrammo di tribromo-o-feniltolile.

« Il sodio quindi non agisce soltanto sul bromo, ma anche sull'idrogeno sia del nucleo che della catena laterale, e così si spiega la formazione di quella notevole quantità di prodotti di riduzione (benzina e toluene) assieme ai prodotti complessi di condensazione.

« Comportamento analogo nel processo di sintesi degli idrocarburi col metodo di Fittig e Tollens è stato osservato da Stelling e Fittig (1), Ernst e Fittig (2), da Zincke (3), da Louguinine (4) e da altri.

« Decomponendo invece un miscuglio di cloruro di diazobenzina e cloruro di o-diazotoluene con etilato sodico, siamo riusciti ad ottenere quasi esclusivamente l'o-feniltolile, che descriveremo in questo lavoro. Di difenile non se ne formano che tracce, e l'o-ditolile nè per mezzo dell'ossidazione, nè per mezzo della bromurazione siamo riusciti a constatarlo. Contro ogni nostra aspettativa, il metodo quindi ci è riuscito adatto allo scopo; poichè (trascurando di mettere in equazione la formazione della benzina, del toluene, dell'aldeide acetica e delle due basi (5)) mentre teoricamente si potevano prevedere le tre forme di decomposizione:



le prime due avvengono soltanto in piccolissima parte, e quasi esclusivamente si compie la terza. Il rendimento però non supera il 5 %.

« Il processo di Fittig, come risulta dalle nostre esperienze, pare che non si presti per la sintesi degli idrocarburi ortoalchilati del gruppo del difenile; e quello più recente di Möhlau e Berger (6), che consiste nella decomposizione dei cloruri anidri dei diazocomposti con gli idrocarburi in presenza di cloruro di alluminio, oltre che dà origine a miscugli di prodotti, fornisce principalmente i composti paraalchilati.

(1) Ann. d. Ch. 137, 257.

(2) Ann. d. Ch. 139, 185.

(3) Berichte 4, 396.

(4) Gazz. ch. ital. 1<sup>o</sup>, 398.

(5) Vedi per questo: Oddo, Gazz. ch. ital. 1890, pag. 635.

(6) Berichte 26, 1994 (1893).

1° Cloruri di diazobenzina e di p-diazotoluene  
e alcoolato sodico: formazione di p-feniltolile.

\* Grammi 18,7 di anilina (1 eq.) e gr. 21,4 di p-toluidina (1 eq.) furono diazotati assieme trattandole con 4 equivalenti di HCl e poscia con 2 eq. di soluzione di nitrito sodico ad una temperatura inferiore ai 10°, facendo uso della minore quantità possibile di acqua per disciogliere sia i cloridrati delle due basi che il nitrito sodico. Questo miscuglio di sali di diazo fu versato a poco a poco e agitando, su una soluzione alcoolica di alcoolato sodico, preparata con gr. 16 di sodio e gr. 150 di alcool assoluto. Notevole quantità di gas e di calore si sviluppano mentre avviene la reazione e si manifesta l'odore dell'aldeide acetica. Dopo aver fatto ricadere a bagno maria per circa mezz'ora si distilla a vapor d'acqua. Passa prima alcool assieme ad anilina e toluidina, che si sono formate di nuovo per riduzione dei sali di diazo, e poscia gl'idrocarburi della serie del difenile; ma la loro distillazione è molta lenta e talvolta dura per 3 o 4 giorni.

\* Le acque distillate si agitano con etere e la soluzione eterea si lava con HCl diluito e poi con acqua per eliminare l'anilina e la toluidina, e il prodotto di 5-10 preparazioni, dopo averlo disseccato e avere scacciato l'etere, si distilla frazionatamente. Distillano benzina (1) e toluene (2), poscia la temperatura sale rapidamente da 115 a 240° e molto lentamente invece da 250 a 275°. Si raccolsero le seguenti due frazioni: 240-258° e 258-275°. Da queste due frazioni raffreddate con neve si depositarono delle squamette cristalline di difenile (p. f. 70°), che furono separate filtrando: il liquido delle due frazioni, dopo averlo fatto ricadere per un po' di tempo sul sodio, distillato di nuovo, passò quasi completamente tra 262-268°.

Gr. 0,2754 di sostanza fornirono gr. 0,9363 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1790 di H<sub>2</sub>O;

	trovato %	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>
C	92,72	92,86
H	7,22	7,14

\* Il p-feniltolile è un liquido incolore che solidifica nel miscuglio frigorifero di sale e neve.

*Ossidazione.* \* Per meglio identificarlo, circa gr. 1 di sostanza fu messa a ricadere per alcune ore con 2 parti di bicromato potassico e 3 p. di acido solforico diluito con 3 volte il suo volume di acqua, finchè l'olio fu quasi completamente sparito. Il prodotto della reazione, ancora acido, fu estratto con etere. Quando il solvente si fu evaporato rimase un residuo solido bianco che dal-

(1) Riconosciuta con la trasformazione in nitrobenzina e anilina e la reazione di questa con cloruro di calce.

(2) Per ossidazione con KMnO<sub>4</sub> al 5% in soluzione alcalina, dà acido benzoico.

l'alcool cristallizzò in aghi p. f. 217-218° e che riconoscemmo identico all'acido p-difenilcarbonico.

« Nella decomposizione del miscuglio dei cloruri di diazobenzina e p-diazotoluene s'era quindi formato assieme a difenile (e forse anche a p-p-ditolile), il p-feniltolile che da Carnelley fu preparato per pirocondensazione di benzina e toluene (1) e inoltre dal p-bromotoluene e bromobenzina (2) col metodo di Fittig; e recentemente da Möhlau e Berger (assieme ad o-feniltolile) per l'azione del cloruro di diazobenzina anidro sul toluene in presenza di cloruro di alluminio.

## 2° Cloruri di diazobenzina e di o-diazotoluene e alcoolato sodico: formazione di o-feniltonile.

« Operammo in condizioni identiche a quelle esposte precedentemente, sostituendo alla p-toluidina l'o-toluidina. Questa base ci fu fornita da Kahlbaum; e poichè il suo punto di ebollizione (199°) è molto prossimo a quello della p-toluidina (198°), ne constatammo la purezza preparandone l'acetilderivato che, cristallizzato frazionatamente, fuse sempre a 107°; mentre quello della p-toluidina fonde a 147°.

« Anche in questo caso il prodotto di dieci preparazioni, purificato nel modo descritto avanti, fu distillato frazionatamente e si raccolsero le seguenti frazioni:

- 1<sup>a</sup>) 70-100°: benzina, riconosciuta come è detto avanti;
- 2<sup>a</sup>) 100-115°: toluene;
- 3<sup>a</sup>) 115-240°; poche gocce, sulle quali l'ossidazione con  $KMnO_4$  al 5 % in soluzione alcalina non ci fornì alcun dato diagnostico;
- 4<sup>a</sup>) 240-258°; 5<sup>a</sup>) 258-270°; 6<sup>a</sup>) 270-285°.

« Alla temperatura di 285° tutto il liquido era distillato.

« Le frazioni 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> furono raffreddate ripetutamente con miscuglio frigorifero e filtrate per separare quel po' di fenile che cristallizzava (specialmente nella frazione 4<sup>a</sup>). Le frazioni 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> così purificate furono distillate di nuovo, e tra 261-264° passò quasi tutto come olio incolore. Al residuo scarso del pallone fu aggiunta la frazione 6<sup>a</sup>, questa distillò per la maggior parte tra 268-273°. L'analisi mostrò che l'olio distillato a 261-264° era o-feniltolile, e che la frazione distillata tra 268-273° era un miscuglio in gran parte di o-feniltolile, che abbiamo isolato allo stato di tribromoderivato, e di un altro idrocarburo che, nè per mezzo della ossidazione, nè per mezzo della bromurazione, siamo riusciti ad identificare.

(1) Jahr. 1876, 419.

(2) Journ. of the ch. Soc. 37.

Gr. 0,2549 di sostanza p. e. 261-263° fornirono gr. 0,8664 di CO<sub>2</sub>  
e gr. 0,1667 di H<sub>2</sub>O;

	trovato %	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>
C	92,70	92,86
H	7,27	7,14

« L'o-feniltolile non solidifica, anche raffreddandolo con miscuglio frigorifero di sale e neve. L'acido nitrico (d. 1,50) lo attacca energeticamente, ma il prodotto non cristallizza dall'alcool assoluto. L'acido solforico ordinario a freddo lo lascia quasi inalterato, lo scioglie invece a caldo colorandosi in bruno.

#### *Ossidazione dell'o-feniltolile.*

« 1°) Con permanganato potassico.

« Gr. 2 circa d'idrocarburo sospesi in una soluzione diluita di soda furono trattati, agitando sempre, con soluzione al 5 % di permanganato potassico. Non si raggiunse mai uno scoloramento completo anche riscaldando a bagno maria e agitando sempre. Dopo avervi fatto gorgogliare dell'anidride solforosa sino a scoloramento e a reazione nettamente acida, si estrasse con etere l'olio quasi inalterato, insolubile nella soda.

« 2°) Con acido cromico.

« L'olio ricavato dalla esperienza precedente fu riscaldato a ricadere per circa cinque ore con 2 p. di bicromato potassico e 8 p. di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluito con tre volumi di acqua. Il prodotto della reazione in soluzione acida fu estratto con etere. Scacciato questo solvente, rimase un residuo bianco sporco che venne purificato trattandolo con soda diluita, nella quale si sciolse quasi completamente e agitando con etere prima in soluzione alcalina per togliervi quel po' d'idrocarburo che era rimasto inalterato e quindi in soluzione acida. Da quest'ultima estrazione si ottenne quasi puro, e dopo una sola cristallizzazione da alcool, in piccoli aghi bianchi p. f. 110-111°, insolubili nell'acqua. Tutti i caratteri coincidono con quelli dell'acido o-difenilcarbonico. Resta così dimostrata la costituzione del nostro idrocarburo. Molto caratteristico poi per riconoscerlo, come si è detto avanti, è il seguente derivato:

#### *Tribromo o-feniltolile.*

« Fu da noi ottenuto molto facilmente versando su gr. 1 d'idrocarburo (1 molecola) disciolto in egual volume di alcool assoluto, gr. 1 di bromo (1 mol.). Appena il bromo viene a contatto della soluzione dell'idrocarburo, si nota un leggero crepitio e il tutto si rappiglia istantaneamente in una massa cristallina bianca, formata da lunghi aghi sottili. Si raccoglie su filtro,



si lava con acqua, che lo fa annerire leggermente, senza alterare però la forma cristallina e dopo averlo disseccato su carta bibula all'aria, che vi toglie anche la porzione d'idrocarburo rimasta inalterata, si cristallizza dall'alcool assoluto o meglio da un miscuglio di alcool assoluto e alcool ordinario.

« All'analisi gr. 1,1174 di sostanza fornirono gr. 0,1649 di Ag Br;

	trovato %	calcolato per $C_8H_5Br_3$
Br	49,71	59,25

« Questo tribromoderivato si presenta in sottili aghi bianchi e lunghi, p. f. 167-169°. È solubile anche a freddo in cloroformio e benzina, poco solubile in etere e in alcool, solubile a caldo in acido acetico: da tutti questi solventi cristallizza in begli aghi. E capace di essere ulteriormente bromurato; ciò avviene anche se nel prepararlo invece di 1 mol. di bromo per 1 mol. di idrocarburo, come noi abbiamo indicato, si usano 2-3 molecole di bromo. Si ossida molto facilmente trattandolo con 2 p. di bicromato potassico e 3 p. di  $H_2SO_4$  diluito con 3 volumi di acqua a caldo per circa un'ora sino a che si vedono sparire tutti i cristallini. Il prodotto della reazione estratto con etere è un miscuglio di una sostanza solubile negli alcali, che riprecipita con gli acidi, e di un'altra sostanza colorata in rosso mattone insolubile negli alcali. Tali prodotti che potrebbero indicare la posizione degli atomi di bromo nella molecola secondo che si ottiene un acido benzoico bromurato o l'acido l'ortoftalico bromurato, saranno descritti in altra comunicazione.

*Tentativi per preparare l'o-feniltolile col metodo di Fittig.*

« Completeremo questo studio esponendo i tentativi infruttuosi che abbiamo eseguito per preparare l'o-feniltolile, facendo agire il sodio sul miscuglio di bromobenzina e o-bromotoluene, come aveva fatto Barbier.

« *Preparazione della bromobenzina e dell'o-bromotoluene.* Preparammo i due bromocomposti col metodo descritto da Sandmeyer (1) per la bromobenzina, sostituendo per l'o-bromotoluene ad 1 eq. di anilina 1 eq. di o-toluidina pura. In ogni preparazione s'impiegavano gr. 37,2 di anilina e gr. 42,8 di toluidina. Però avendo bisogno di una quantità di tali bromocomposti, invece di ricorrere in tutte le preparazioni successive a nuove quantità di solfato di rame, bromuro potassico e polvere di rame, abbiamo seguito il metodo che riportiamo, perchè più rapido e meno costoso.

« Si compiva la prima preparazione seguendo le indicazioni date da Sandmeyer, e dopo avere scacciato a vapor d'acqua il bromoderivato formato sulle medesime acque madri, si versavano un'altra molecola di acido

(1) Berichte 1884, 2652.



solforico, 1 eq. di base, 1 eq. di bromuro potassico (invece di 3 equivalenti) o di HBr e a caldo poi 1 eq. di nitrico sodico, si distillava di nuovo a vapor d'acqua e si ripeteva lo stesso per la terza preparazione. Con questo processo, sia per la bromobenzina che per l'o-bromotoluene, il rendimento nella 2<sup>a</sup> preparazione era sensibilmente uguale a quello della prima e diminuiva soltanto di poco nella terza preparazione.

• Versammo in un pallone gr. 500 di etere, lavato con acqua e distillato sulla calce e sul sodio e gr. 10,20 di sodio tagliato in fili sottili, e quando cessò lo sviluppo di bolle d'idrogeno, aggiungemmo gr. 35 di bromobenzina e gr. 38,1 di o-bromotoluene. La reazione avviene soltanto a caldo e si compie facendo bollire a ricadere per circa 12 ore, nel quale tempo il sodio viene tutto consumato. Il prodotto fu filtrato, il residuo sul filtro fu lavato con etere finchè questo passò incolore, il filtrato fu lavato con acqua, disseccato con cloruro di calcio e dopo avere scacciato l'etere fu distillato frazionatamente. Si raccolsero le seguenti frazioni:

85-100°, benzina

100-120°, toluene

140-160°, bromobenzina (perchè più pesante dell'acqua, contiene bromo e ridistillata bolle a 149-152°)

160-185°, o-bromotoluene (perchè più pesante dell'acqua, contiene bromo e ridistillata bolle a 181-183°)

200-256°, 256-300°; scarse proporzioni.

• Nel pallone rimase un residuo oscuro alquanto abbondante, che col raffreddamento si rapprese; ma non si riesce a ricavarne prodotti cristallizzati.

• Ripetemmo l'esperienza adoperando il doppio di bromocomposti e di sodio e sempre coi medesimi risultati. Il residuo del pallone, quantunque la prima distillazione sia stata eseguita nel vuoto senza oltrepassare i 200°, era sempre catramoso e non cristallizzabile.

• Le frazioni bollenti tra 200 e 300° furono ridistillate e si raccolsero le seguenti frazioni: 200-240°; 240-256°; 256-268°; 268-290°. Pesavano ciascuna circa 1 gr. e tutte e quattro si solidificavano completamente raffreddandole con miscuglio frigorifero.

• Le frazioni 256-268° e 268-290° riunite assieme e trattate con un volume eguale di alcool e un peso uguale di bromo, diedero uno scarso deposito di cristalli aghiformi, che cristallizzati dall'alcool fusero a 166-170°. Erano circa 1 decigramma.

• L'olio rimasto inalterato trattato con una nuova quantità di bromo non diede alcun deposito solido. Le frazioni 200-240° e 240-256° nelle identiche condizioni non reagirono con bromo.