

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

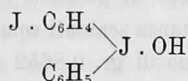
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

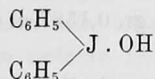
Chimica. — *Sui derivati dell'idrato di difenileniodonio.*
(Nuova classe di sostanze eterocicliche contenenti lo iodio in catena chiusa) (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Con alcune ricerche compiute in questi ultimi anni (2) ho avuto occasione di dimostrare, che le sostanze contenenti il gruppo — JO₂ si comportano, almeno per i casi finora studiati, in modo analogo ai nitroderivati (3); parimenti si può dire che gl'iodosoderivati si comporteranno come i nitrosoderivati, sebbene in questo caso sia difficile dimostrarlo sperimentalmente per la quasi insolubilità di quei composti. Ora volli vedere se anche l'iodio trivalente potesse sostituire l'azoto, pure trivalente, nei composti a catene chiuse. A questo scopo credetti opportuno di applicare una reazione già scoperta da Vittorio Meyer e riguardante la preparazione delle basi iodoniche.

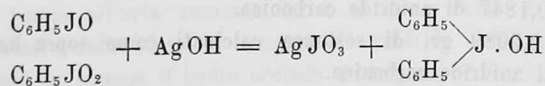
Nel 1894 Vittorio Meyer ed Hartmann (4), sciogliendo l'iodosobenzolo in acido solforico concentrato ben freddo, ebbero una sostanza basica a cui attribuirono la costituzione:



Poco dopo (5) gli stessi Autori riuscirono ad avere con un rendimento dell'80 % un'altra sostanza pure basica, contenente iodio trivalente, alla quale assegnarono la struttura:



Questa base si prepara con facilità trattando un miscuglio equimolecolare di iodosobenzolo e iodilbenzolo con ossido d'argento umido; la reazione si suole esprimere colla equazione:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale, R. Università di Bologna.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199; 1906, II, 459; 1907, I, 183.

(3) Per la nomenclatura delle varie sostanze iodurate, vedi Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199.

(4) Ber. d. d. Ch. Ges. 1894, 426.

(5) Id. id., 1894, 502.

I rappresentanti di questa classe di sostanze, denominate basi ioniche, crebbero tosto in numero in seguito ai lavori di Meyer stesso, di Willgerodt e dei loro allievi.

Oggi si sa che le basi ioniche si possono preparare:

1) per azione dell'ossido d'argento umido su un miscuglio equimolecolare di iodosoderivato e iodilderivato;

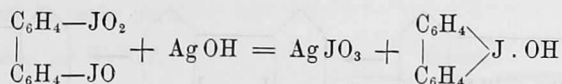
2) per azione prolungata dell'idrato di bario o dell'idrato di sodio sull'iodilcomposto corrispondente;

3) scaldando alcuni iodilderivati con soluzione di ioduro di potassio: si ha prima la formazione di un perioduro intermedio, indi si origina lo ioduro della base [ad es. $(C_6H_5)_2 J \cdot J$] da cui l'ossido d'argento rimette in libertà l'idrato.

Altri metodi qui non ci interessano.

Queste basi ioniche sono note solo in soluzione acquosa (se si eccettua un caso da poco tempo presentatosi al Willgerodt di una base solida), perchè, concentrando la soluzione, il prodotto si scompone. Invece sono stabili i sali e fra questi specialmente i sali alogenati, i quali si possono ritenere praticamente insolubili a freddo in acqua.

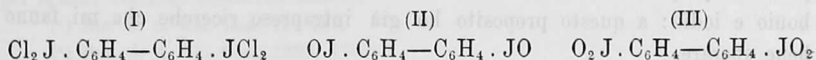
A me parve che la reazione di Meyer, applicata a sostanze contenenti contemporaneamente nella molecola ed in determinate condizioni particolarmente favorevoli il gruppo iodilico ($-JO_2$) ed il gruppo iodoso ($-JO$), avrebbe permesso di ottenere una sostanza del tipo delle basi ioniche, ma contenente l'iodio in catena chiusa con atomi di carbonio. Soddisfaceva a tale condizione il derivato iodoso-iodilico del difenile che contenesse entrambi i gruppi sostituenti in posizione orto, poichè per lo schema:



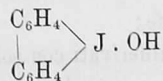
avrebbe potuto dar luogo alla chiusura dell'anello.

Punto di partenza fu l'o-diiododifenile, che non si trovava descritto nella letteratura; questa sostanza venne preparata facendo il derivato diazoico dell'o-diamidodifenile già noto e scomponendo il tetrazoderivato con ioduro di potassio. Il rendimento in o-diiododifenile è assai scarso, perchè in prevalenza si forma una sostanza polverulenta insolubile in tutti gli ordinari solventi organici, poco solubile in acqua bollente; di questa dirò meglio in seguito.

L'o-diiododifenile, che è una sostanza ben cristallizzata dal p. f. 108°, dà facilmente il cloruro (I) del diiodosoderivato corrispondente, dal quale con soluzione diluita di potassa caustica, si ha l'o-diiodosodifenile (II), che, bollito con acqua, si trasforma in o-diiodildifenile (III).



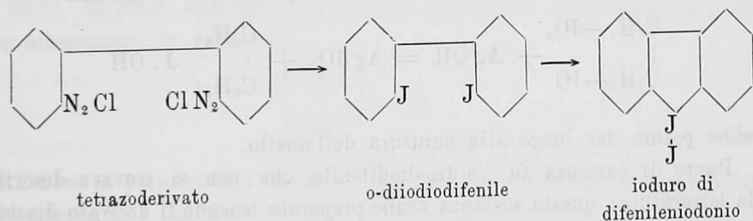
Dibattendo il derivato diiodoso, o diiodilico con ossido di argento umido si ottiene, con maggiore o minore facilità, un liquido a reazione alcalina, che dà tutte le reazioni delle basi iodoniche; la qual cosa dimostra che la chiusura dell'anello mediante l'iodio avviene anche senza ricorrere al derivato iodoso-iodilico. Concentrando il liquido alcalino si separa una sostanza solida, in fiocchi bianchi, che con ogni probabilità sarà l'idrato di difenileniodonio:



Questa sostanza non venne analizzata, non presentando essa i caratteri di conveniente purezza; invece si analizzarono i sali, che meglio si prestano ad essere purificati.

La somiglianza di comportamento dell'ioduro di questa base con quello della polvere, che si forma nella preparazione dell'o-diiododifenile, m'indusse a studiarne meglio le proprietà. Risultò infatti che quella polvere è l'ioduro di difenileniodonio, poichè anche essa dibattuta con ossido d'argento dà un liquido a reazione fortemente alcalina, dal quale per concentrazione si separa una sostanza solida identica a quella ottenuta col metodo dianzi descritto.

Evidentemente nel passaggio dal tetrazocomposto a diiododifenile avviene una interessante trasposizione degli atomi di iodio nella molecola, per cui si origina l'ioduro di difenileniodonio isomero coll'o-diiododifenile: cosa che si può rappresentare schematicamente così:



Questa trasposizione ci sta ad indicare che la chiusura dell'anello mediante l'iodio si fa colla stessa facilità con cui avviene la chiusura nel caso dell'azoto (passaggio dall'o-diamidodifenile a carbazolo).

Le ricerche ora iniziate mi fanno sperare di poter isolare ed analizzare la base libera e di studiarne meglio i derivati, quando mi sarà procurato una maggior quantità di sostanza prima. È poi facile immaginare che si potranno preparare molte altre sostanze a nuclei eterociclici contenenti carbonio e iodio: a questo proposito ho già intrapreso ricerche che mi fanno bene sperare.

PARTE SPERIMENTALE.

Ortodiiododifenile. — Questa sostanza, non ancora descritta nella letteratura, si ottiene trasformando l'o-diamidodifenile (p. f. 81°) già ottenuto da Täube (1) in derivato diazoico e scomponendo il sale del tetrazoderivato con soluzione di ioduro potassico. Il rendimento in o-diiododifenile è alquanto scarso, perchè si forma contemporaneamente una sostanza resinosa che tosto si rapprende in massa nerastra per l'iodio che l'impregna. Si estrasse con etere, il quale ne scioglie una piccola parte mentre lascia indietro una polvere bruna, insolubile a freddo nei comuni solventi. Scacciato l'etere, rimase l'o-diiododifenile: questo, purificato convenientemente e ricristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in cristalli bianchissimi aghiformi dal p. f. 108°. La combustione e la determinazione dello iodio col metodo Carius diede i numeri richiesti per la formula $C_{12}H_8J_2$ (2).

La polvere bruna che l'etere lascia indisciolta fonde verso i 200-205°: questo punto di fusione così elevato poteva accennare alla presenza di carbazolo (p. f. 238°) facile ad originarsi dall'o-diamidodifenile (3), come pure dal cloruro del tetrazoderivato (4) corrispondente. Si bollì a ricadere la sostanza con etere acetico, che esportò in piccola quantità una polvere nerastra da cui per sublimazione si ottennero squamette bianche fondenti a 239° e che davano tutte le reazioni cromatiche del carbazolo.

Rimaneva ancora indietro la polvere bruna; questa venne dibattuta con anidride solforosa e poi purificata da molta acqua bollente: si ebbe sotto forma di polvere microcristallina giallo-chiaro, p. f. 210-211°.

L'analisi elementare dimostrò trattarsi di un isomero dell'o-diiododifenile. Infatti in cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_8J_2$		Trovato		
		I	II	III
C	35,50	35,12	—	—
H	1,99	2,27	—	—
J	62,54	—	63,33	62,51

Come debba interpretarsi la struttura di questa sostanza vedremo dopo.

Tetracloruro dell'o-diiododifenile. — Si ottiene facilmente facendo passare una lenta corrente di cloro in una soluzione convenientemente diluita di o-diiododifenile in cloroformio. In poche ore si separa il tetracloruro in cristalli aciculari, gialli, p. f. 130-135° con decomposizione. La determina-

(1) Ber. d. d. Ch. Ges. 24, 198.

(2) Qui sono riportati solamente i dati analitici delle sostanze che più interessano; per le altre verranno pubblicati altrove.

(3) Ber. d. d. Ch. Ges., 25, 133.

(4) Ber. d. d. Ch. Ges., 1893, 1703.

zione del cloro venne fatta titolando con iposolfito sodico la quantità di iodio che il tetracloruro sposta dallo ioduro potassico (Trovato per cento: Cl 22,67, calcolato per $C_{14}H_{11}J_2Cl_4$, Cl 25,91). La differenza in meno del 2,24 per cento nel trovato è dovuta al fatto che le ultime tracce di sostanza stentano a reagire coll'ioduro potassico, inoltre al fatto che tutti i cloruri di iodosoderivati perdono con grande facilità cloro stando all'aria. Del resto qui l'analisi aveva il solo scopo di decidere se trattavasi di prodotto biclorurato o tetraclorurato.

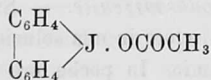
o-Diiodosodifenile. — Il tetracloruro, dibattuto con soluzione di potassa caustica al 4 per cento, si trasforma in due giorni in una polvere gialliccia amorfa: raccolta su filtro e lavata con etere fonde a 109-110°. Essa ha le proprietà di un iodosoderivato.

o-Diiodildifenile. — Lo iodosoderivato bollito con acqua si trasforma in iodilderivato. Cristalli sottili bianchi, che rassomigliano nell'aspetto allo iodilbenzolo: il punto di scomposizione è verso 280°.

Derivati dell'idrato di difenileniodonio. — La determinazione dell'ossigeno nell'iodilderivato (dosando l'iodio che viene spostato dall'ioduro potassico) non poté farsi, perchè trattando con ioduro potassico si ha un precipitato giallo-chiaro, che purificato dall'acqua bollente è in polvere microcristallina e fonde a 215°. Questa sostanza è identica alla polvere che si forma nel passaggio dall'o-diamidodifenile ad o-diiodidifenile. E per vero entrambe dibattute con ossido d'argento e acqua danno una soluzione a reazione fortemente alcalina, la quale per trattamento con ioduro potassico torna a precipitare lo ioduro.

La soluzione alcalina venne concentrata a bagno-maria, con che cristallizza in sottili filamenti bianchissimi una sostanza basica (forse è l'idrato di difenileniodonio, non venne ancora analizzata). Essa annerisce a 130° e fonde, scomponendosi, a 145-148°. È insolubile in etere, benzolo. La sua basicità è tale che bollita con etere acetico lo saponifica, così che per raffreddamento cristallizza l'acetato in prismi bianchi, duri, che imbruniscono a 187° circa e fondono, scomponendosi, a 195,5°. Anzi questo è un buon metodo per prepararne l'acetato.

L'analisi elementare diede i numeri richiesti per la formula:



Infatti in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_2J$

C	49,72
H	3,28
J	37,55

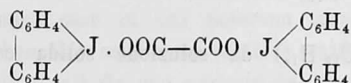
Trovato

Trovato	
I	II
49,60	—
3,79	—
—	37,81

La determinazione della grandezza molecolare dell'acetato venne crioscopicamente fatta in uretano etilico, in cui però non è molto solubile. Si trovò 376 invece del teorico 338.

La soluzione alcalina primitiva precipita colla maggior parte degli acidi o coi relativi sali alcalini. Il cloruro si ha in forma di precipitato bianco voluminoso, il bromuro è leggermente giallo, più giallo è l'ioduro: il solfato, il fosfato, il nitrato (da soluzioni più concentrate) sono bianchi, il cromato è giallo, il bicromato di color giallo più intenso, ecc.

L'ossalato cristallizza facilmente dall'acqua in prismi incolori, che all'aria ed alla luce si colorano più o meno in giallo o in rossiccio; fonde a 191-192° con decomposizione. L'analisi diede i numeri richiesti per la formula:



Si ottenne ancora la base dibattendo il diidosodifenile oppure anche il diiodidifenile con ossido d'argento umido, la soluzione alcalina, che così si ottiene precipita con tutti i reattivi innanzi enumerati: concentrando il liquido si separa la sostanza basica.

In queste ricerche sono stato validamente coadiuvato dall'opera del laureando in chimica sig. Giuseppe Benati, che qui ringrazio pubblicamente.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI e di UGO PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute in questi ultimi anni sulle soluzioni solide si è indotti a credere che siano capaci di dare cristalli misti fra loro composti a catena chiusa coi loro derivati idrogenati, fino a che gli atomi di idrogeno addizionati non tolgono la struttura ciclica; pei composti a catena aperta il caso è più complicato a causa degli isomeri, che possono presentarsi nello spazio (isomeria fumaroida e malenoide) (2).

Ora che l'idrogenazione a mezzo dell'idrogeno in presenza di nickel suddiviso ha dato al Sabatier ed al Senderens (3) risultati così fruttuosi e che le modificazioni da Ipatiew (4) apportate a questo metodo dimostrano

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Bruni e Gorni, Gazz. chim. ital., 1900, I, 55.

(3) Compt. Rend., 132, 210, 566 ecc.

(4) Ber. d. d. Ch. Ges., 1907, 1281.