

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

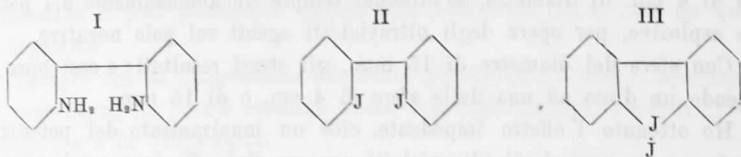
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Sulle proprietà dell'idrato di difenileniodonio e di alcuni suoi derivati* <sup>(1)</sup>. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo scorso anno ebbi a dimostrare <sup>(2)</sup> che nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell' *o-o'*-diamidodifenile (I) si ottiene, contemporaneamente all' *o-o'*-diiododifenile (II), un prodotto pure iodurato, isomero del diiododifenile ed avente caratteri completamente diversi da quelli dei soliti derivati iodurati organici. In base alle principali proprietà allora studiate, ammettevo che detto isomero fosse da ritenersi come il ioduro di difenileniodonio, al quale quindi doveva attribuirsi la struttura III.



I caratteri che allora ritenni sufficienti a dimostrare tale struttura erano:

Il comportamento con l'ossido d'argento umido, per cui si ha un prodotto a spiccata reazione alcalina;

le reazioni di precipitazione che dà questa soluzione alcalina, le quali sono quelle proprie delle basi iodoniche;

il peso molecolare dell'acetato determinato crioscopicamente in uretano etilico;

la sintesi fattane seguendo la via che già si conosceva per la preparazione delle basi iodoniche.

Lo studio ulteriore di questo corpo ha messo in rilievo altre proprietà che, mentre servono sempre più a dimostrarne la costituzione, illustrano meglio il comportamento di questa nuova classe di sostanze eterocicliche.

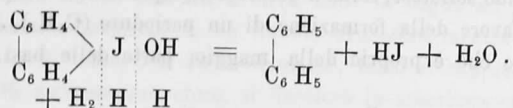
Il ioduro di difenileniodonio (III) dibattuto con ossido d'argento umido reagisce facilmente, specie se si opera alla temperatura di circa 60-70°, formando ioduro d'argento e dando luogo ad un prodotto a forte reazione alcalina. Per concentrazione della soluzione si ha una sostanza solida, bianca, che è il bicarbonato. L'idrato libero  $(C_6H_4)_2 J \cdot OH$  non si poté finora isolare; esso è una base così forte che assorbe con facilità l'anidride carbonica del-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Rend. R. Acc. Lincei, 1907, II, 562.

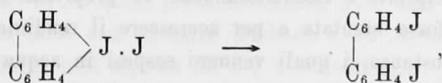
l'aria per salificarsi. Questo comportamento sta quindi in perfetto accordo col fatto che, se si tenta di cristallizzare il prodotto dall'etere acetico, (1) si ottengono cristallini dell'acetato.

La soluzione acquosa, che si può ammettere contenga l'idrato  $(C_6H_4)_2 J.OH$ , trattata con amalgama di sodio al 5 %, dà quasi quantitativamente difenile, e questo torna in appoggio alla struttura ammessa qualora si interpreti detta reazione secondo l'equazione:



Naturalmente, nell'effettuare questa reazione si impedì che l'acido iodidrico, che si rende libero, potesse precipitare allo stato di ioduro l'eccesso di idrato, che non aveva ancora reagito. La reazione in parola avviene con tutta facilità, tanto che basta introdurre un pezzetto di amalgama nella soluzione alcalina per avvertire tosto all'odore la formazione del difenile. Questo fatto, unitamente a quello seguente, dimostra che la stabilità dell'anello eterociclico costituito da carbonio e iodio non è molto grande, e conferma quanto già appare dalle proprietà delle basi iodoniche, che cioè il iodio ha, in questa serie di composti, comportamento diverso dal iodio monovalente contenuto negli ordinari derivati iodurati organici.

Un'altra proprietà, che dimostra come la stabilità del nucleo pentaciclico iodurato sia minore di quella dei relativi composti pentaciclici azotati, si riscontra nel comportamento al calore dell'ioduro di difenileniodonio  $(C_6H_4)_2 J.J$ . Questa sostanza, scaldata anche per breve tempo, al suo punto di fusione si trasforma quantitativamente nel suo isomero, l'o-o'-diiododifenile. Il passaggio, abbastanza interessante, che appare chiaro quando si confronta lo schema seguente:



oltre che tornare utile per la interpretazione della struttura della sostanza in questione, permette anche di prevedere che con questa reazione si potranno preparare parecchi derivati del difenile non ancora noti, derivati che possono presentare un certo interesse per studi che mi propongo di fare e che non si possono preparare con facilità per altra via.

(1) Vedi la Nota I, loc. cit.

Difatti, dal bromuro di difenileniodonio ottenni una sostanza bianca in cristallini del tutto simili nell'aspetto a quelli dell'o-o'-diiododifenile, dal p. f. 91°5, che ritengo essere l'o-bromo-o'-iododifenile. Lo studio di questi prodotti è ora appena incominciato.

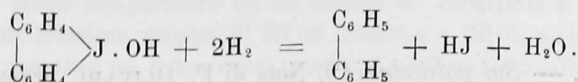
Ebbi poi ancora occasione di osservare che il ioduro di difenileniodonio, triturato in mortaio con soluzione alcoolica di iodio, lo assorbe, trasformandosi in una polvere bruna, poco solubile in alcool anche bollente: questa polvere, trattata con acido solforoso, torna a decolorarsi, riprendendo l'aspetto primitivo. Ciò parla in favore della formazione di un perioduro  $(C_6H_4)_2J.J_3$ : comportamento questo che è proprio della maggior parte delle basi iodoniche finora note.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Il ioduro di difenileniodonio  $(C_6H_4)_2J.J$ , ottenuto nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell'o-o'-diamidodifenile secondo il metodo descritto nella I Nota, venne dibattuto con ossido d'argento umido; operando alla temperatura di 60-70°, la reazione è rapida e si ottiene tosto una soluzione fortemente alcalina, dalla quale, dopo concentrazione a b. m., cristallizza una sostanza bianca in sottili filamenti raggruppati a guisa di bambagia. Questa volta ne ottenni una quantità maggiore della prima, e posso rettificare il comportamento al calore: essa accenna ad annerire verso 115-120°; l'annerimento è notevole a 150°; si scompone poi in un liquido nerastro a 165-175°. Tale sostanza è il carbonato della base. Si scioglie con effervescenza nell'acido acetico, e si può anche ottenere precipitando con carbonato sodico la soluzione concentrata della base. Di questa furono preparati parecchi sali ben cristallizzati, che però non vennero ancora analizzati.

*Passaggio dall'idrato di difenileniodonio a difenile.* — Se si tratta la soluzione alcalina dell'idrato con amalgama di sodio, si ha tosto lieve odore di difenile; ma contemporaneamente il liquido intorbida abbondantemente e presto la reazione cessa. L'intorbidamento è dovuto alla precipitazione di ioduro di difenileniodonio, cosa che venne chiarita isolando opportunamente il precipitato e ricontrollandone le proprietà. Ad evitare quindi che la reazione fosse stentata e per accrescere il rendimento, si operò con circa 10 gr. di sostanza, i quali vennero sospesi in acqua in cui era contenuto un eccesso di ossido d'argento: in questo liquido si aggiunse a poco a poco l'amalgama di sodio al 5%. Quando si giudicò terminata la reazione, si distillò in corrente di vapor acqueo. Passò così una sostanza che tendeva a solidificare nel refrigerante in cristalli bianchi. Raccoltala, fu cristallizzata dall'alcool: si ebbero cristalli bianchi lucenti, ben formati, dal p. f. 71°. Un po' di questi cristalli, mescolati con difenile puro, mostrarono di mantenere costante il punto di fusione a 71° (temperatura di fusione del difenile). Questa prova, unitamente agli altri caratteri (odore, aspetto dei cristalli) mi fece ritenere superfluo qualunque altro controllo.

La reazione, che avviene, si può indicare coll'equazione:



Essa è pressochè quantitativa.

*Trasformazione del ioduro di difenileniodonio in o-o'-diiododifenile.*

— Gr. 5 di ioduro furono scaldati a circa 200° in bagno ad olio: a questa temperatura esso si trasforma in un liquido brunastro, mentre si rendono liberi lievi vapori di iodio. Per raffreddamento, tutto si rapprende in massa solida bruna. Si estrasse con etere, si decolorò la soluzione eterea con anidride solforosa, si seccò su cloruro di calcio e poi si scacciò l'etere. Rimase un olio, che tosto congelò in massa gialliccia: ricristallizzato dall'alcool, previa purificazione con carbone animale, si presentò in cristalli bianchi (p. f. 108°), simili in tutto a quelli dell'o-o'-diiododifenile ottenuto per altra via. Anche qui la miscela di questa sostanza con o-o'-diiododifenile, preparato secondo il metodo descritto nella I Nota, mantenne inalterato il punto di fusione.

Il rendimento di questa reazione è quantitativo, e la trasformazione stessa può effettuarsi su pochi decigrammi di prodotto qualora si sottopongano, come si fa nei soliti processi di sublimazione, ad un lento e graduale innalzamento di temperatura. Operando con poca sostanza e moderando la fiamma, si riesce ad impedire che durante la scomposizione si proiettino impurità sulle porzioni subimate, e si ottengono così nella parte sublimata lamelle bianche splendenti di o-o'-diiododifenile, le quali fondono a 109°; temperatura alla quale fondono pure i cristalli di o-o'-diiododifenile preparato per altra via e previamente sublimato.

È naturale pensare che di questa reazione si potrà trarre profitto per preparare alcuni derivati non ancora noti del difenile, e fra questi specie i derivati o-o'-bialogenati. La reazione fu già applicata al bromuro di difenileniodonio  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Br}$ , il quale presumibilmente deve dare o-bromo-o'-iododifenile. Ottenni in fatto una sostanza fondente a 91°,5, la quale è in prismetti del tutto simili nell'aspetto all'o-o'-diiododifenile: però l'analisi elementare rivela che essa non ha ancora i caratteri di purezza sufficiente per intrattenermene qui.

Il bromuro di difenileniodonio, che si ottiene trattando con bromuro potassico la soluzione dell'idrato, è un precipitato fioccoso bianco, che alla luce imbrunisce leggermente. Cristallizzato dall'acqua, è in polvere bianca: ingiallisce a 220° circa, annerisce a 245-250° trasformandosi in un liquido nerastro.

Ebbi come collaboratore in queste ricerche il sig. Pio Malaguti, laureando in chimica; a lui mando i miei più sentiti ringraziamenti.