

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

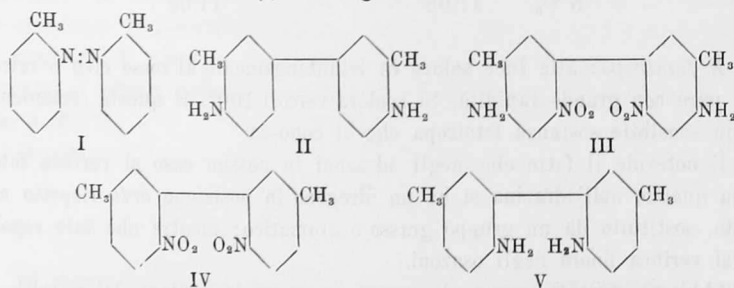
Chimica. — *Dell'idrato di meta-ditolileniodonio e di alcuni suoi sali* ⁽¹⁾. Nota di L. MASCARELLI e T. CERASOLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per meglio illustrare la tendenza posseduta dallo iodio a formare anelli eterociclici di cinque termini, legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio, vogliamo riportare qui i risultati ottenuti nelle ricerche fatte per preparare un nuovo omologo dimetilico dell'idrato di difenileniodonio ⁽²⁾.

Si sa, per gli studi finora pubblicati da uno di noi (loc. cit.) che quando, mediante la reazione diazoica e successiva scomposizione del prodotto diazoico con ioduro di potassio, si cerchi di sostituire lo iodio a gruppi amminici, che si trovino in posizione orto- e orto'- in un composto della serie del difenile, la sostituzione avviene parzialmente, perchè contemporaneamente si effettua una particolare trasposizione degli atomi di iodio per cui prende origine un anello a cinque termini di cui uno è costituito da iodio trivalente. Questa trasposizione si è avverata finora nel passaggio dall'o-o'-diamminodifenile ad o-o'-diiododifenile dando luogo allo ioduro di difenileniodonio: avvenne pure nel passaggio dall'o-o'-diammino-paraditolite all'o-o'-diiodio-paraditolile dando origine allo ioduro di para-ditolileniodonio.

Presentemente noi la potremmo effettuare nella decomposizione del cloruro di o-o'-bisdiazo-metaditolile con ioduro potassico. Qui il rendimento in ioduro di meta-ditolileniodonio è minore, che non per i due casi sopra citati, però la reazione procede nello stesso modo.

La difficoltà maggiore che si incontra sta nella preparazione di quantità sufficiente di o-o'-diammino-metaditolile, poichè oltre al fatto che la via per ottenerlo è alquanto lunga, essa è ancora resa più difficile dalla purificazione di alcuni prodotti intermedi. Seguimmo in tale preparazione il procedimento di Gerber ⁽³⁾ che vogliamo riassumere schematicamente:



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

⁽²⁾ Mascarelli. Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); id., 17, II, 580 (1908); id., 18, II, 190 (1909).

⁽³⁾ Zur Kenntniss des Orthotolidins, Dissertation, Basel, 1889.

L'ozotoluolo (I) ci venne gentilmente fornito dalla « Anilinöfrabrik A. Wülfing di Elberfeld »; per cui qui porghiamo i nostri ringraziamenti. Tale prodotto fu trasformato facilmente in o-tolidina (II) bollendo con soluzione alcoolica di cloruro stannoso, la o-tolidina poi venne purificata passando pel monocloridrato conformemente alle indicazioni di Schiff e Ostrogovich⁽¹⁾: la nitratura dell'o-tolidina si fece agendo con una miscela di acido nitrico e di acido solforico concentrati sulla soluzione della base in acido solforico concentrato⁽²⁾. La purificazione dell'o-o'-dinitro-tolidina (III) è piuttosto lunga dovendosi fare l'acetilderivato, che meglio si presta alla cristallizzazione e poi da questo rimettere in libertà la base. L'eliminazione dei due gruppi amminici per passare all'o-o'-dinitroditolile (IV) si fece sospendendo il solfato della base in alcool assoluto e saturando il liquido a 0° con nitrito di etile gassoso; per successivo riscaldamento graduale fin verso 80° si ebbe l'o-o'-dinitroditolile greggio⁽³⁾. Pel nostro scopo bastò sottoporre a riduzione con acido cloridrico e stagno tale prodotto: dopo aver separato lo stagno mediante l'acido solfidrico, si precipitò la base con ammoniacca. L'ulteriore purificazione dell'o-o'-diamminoditolile (V) si fece sciogliendo il prodotto in acido cloridrico e rimettendo in libertà la base con ammoniacca: ottenemmo così una sostanza, che fondeva a 80-81°. Niementowski⁽⁴⁾ che già ebbe a prepararla dà il p. f. 83°.

Quello che interessa, prima di procedere oltre, è di sapere, se il prodotto a cui siamo giunti (V) abbia realmente la struttura indicata dallo schema, poichè la posizione dei gruppi amminici è quella che stabilisce anche la posizione dello iodio, che andrà a sostituirli e solamente se essi sono in posizione o-o'- rispetto all'attacco dei due nuclei sarà possibile la formazione dell'anello pentatomico avente quattro atomi di carbonio ed uno di iodio. Basta qui ricordare che già Gerber aveva ammesso che la tolidina fondente a 129° doveva avere la struttura (II), perchè Schultz⁽⁵⁾ aveva ottenuto da questa (in seguito ad eliminazione dei gruppi amminici) un ditolile bollente a 280-281°, il quale per ossidazione dei due metili aveva dato l'acido isoftalico, avente i due carbossili in posizione *meta* rispetto al legame difenilico: siccome poi questa tolidina si forma dall'o-idrazotoluolo in seguito a trasposizione benzidinica, così doveva ammettersi che i gruppi amminici fossero entrambi in posizione *orto* rispetto ai metili. Del resto i prodotti ottenuti da Gerber con questa tolidina si possono spiegare solo ammettendo detta struttura: cosa questa che ne costituisce un'altra dimo-

(¹) Liebigs Annalen, 278, 375 (1894).

(²) Gerber, id. id.

(³) Gerber, id. id.

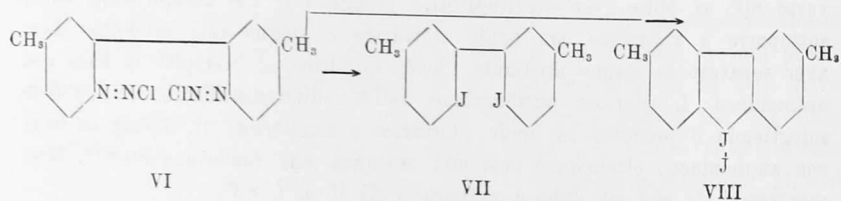
(⁴) Ber. d. deut. Ch. Ges., 24, 1033, 2598.

(⁵) Ber. d. deut. Ch. Ges., 15, 1589; 17, 467.

strazione indiretta. Più tardi poi Schultz, Rohde e Vicari⁽¹⁾ dimostrarono che l'*o*-tolidina ha realmente la struttura ora data.

Nella nitratura dell'*o*-tolidina si possono ottenere vari isomeri, ma Gerber⁽²⁾ ha dimostrato che, operando nelle condizioni sopra cennate, il prodotto fondente a 216° che si ottiene è costituito da un dinitroderivato avente entrambi i nitrogruppi in posizione *orto* rispetto al legame dei due nuclei (III). Segue quindi che il diamminoditolile fondente a 83° deve avere la costituzione (V), poichè le reazioni che su esso si compiono per passare dal prodotto (III) al (V) non sono tali da spostare alcun gruppo nella molecola.

Dall'*o*-*o'*-diammino-metaditolile si passa all'ioduro di metaditolilenedionio (VIII) trasformando quello nel suo derivato tetrazoico (VI) e scomponendo quest'ultimo con ioduro potassico, secondo lo schema:



Osservammo che il rendimento in prodotto (VIII) è assai scarso, anzi non tutte le volte che tentammo tale passaggio ottenemmo tanto ioduro di ditolilenedionio da poterlo isolare.

Nelle migliori condizioni da gr. 10 di *o*-*o'*-diamminoditolile ottenemmo circa gr. 0.7 di ioduro greggio.

Dal liquido contenente la soluzione del derivato tetrazoico, che venne poi scomposto con soluzione di ioduro potassico, si separarono dei grumi nerastri di materia pastosa, che per raffreddamento divennero duri e friabili. La polvere proveniente da questi fu dibattuta a lungo con anidride solforosa poi fu estratta con etere per sciogliere l'*o*-*o'*-diiododitolile (VII) formatosi, indi venne estratta ancora con etere acetico per liberarla da quelle piccole quantità di dimetilcarbazolo, che eventualmente si fossero formate. Dopo ciò la polvere bruna rimanente fu dibattuta con ossido d'argento umido: si ebbe così una soluzione a reazione alcalina decisa, la quale dava tutte le reazioni delle basi iodoniche. Da questa soluzione si poterono facilmente ottenere allo stato di precipitato i sali alogenati.

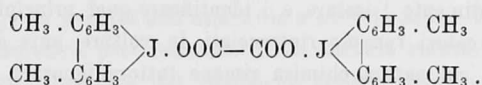
Il cloruro è bianco voluminoso: bollito in sospensione acquosa si trasforma in una polvere microcristallina, che alla luce diventa bruna. Il bromuro mostra gli stessi caratteri: appena precipitato è bianco, ma tosto si

(¹) Liebig's Annalen, 352, 111 (1907).

(²) Zur Kenntnis des Orthotolidins, Dissertation, Basel 1889

aggruma in polvere lievemente gialla. Il ioduro è gialliccio ed è fra i sali alogenati il meno solubile in acqua. Per la poca solubilità di questi sali in acqua e specie per la poca differenza di solubilità a caldo e a freddo non ci fu possibile di purificarli per cristallizzazione.

Si presta alla purificazione l'ossalato, perchè esso è poco solubile a freddo in acqua, mentre si scioglie facilmente alla ebollizione. Per raffreddamento si separa in esili cristalli aciculari bianchi, che col tempo ingialliscono. Esso fonde a 228°; l'analisi diede i numeri corrispondenti alla formula:



La scarsità di prodotto a nostra disposizione ci impedì di studiarne oltre le proprietà. Noi crediamo che l'analogia del modo di formazione con quello del ioduro di difenileniodonio e del ioduro di paraditolileniodonio siano sufficienti a far ritenere la polvere ottenuta in questa reazione come lo ioduro di meta-ditolileniodonio, al quale quindi spetta la struttura (VIII) e che è capace a contatto con ossido di argento umido di mettere in libertà l'idrato, il quale come tutte le basi iodoniche ha forte reazione alcalina ed è stabile solo in soluzione acquosa.

Notiamo ancora che le proprietà fisiche dei sali dell'idrato di metaditolileniodonio stanno in buon accordo con quelle dei sali di difenileniodonio, come lo indica lo specchio seguente:

		cloruro	bromuro	ioduro	ossalato
difenileniodonio	p. f.	253-57°	245-50°	210-11°	191-92°
meta-ditolileniodonio		290°	281°	246°	228°

Per ultimo ricordiamo che l'etere, che servì ad estrarre il prodotto della iodurazione, lasciò dopo evaporazione una sostanza bruna solida alquanto difficile a purificarsi. I tentativi fatti ci condussero solo ad una polvere cristallina fondente a circa 175°. Essa non possedeva ancora i caratteri di purezza sufficienti per essere analizzata. Non è improbabile si tratti di o-o'-diiodiparaditolile.