

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

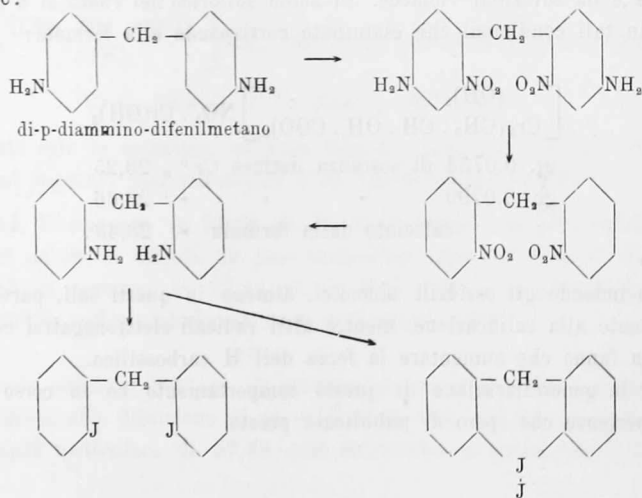
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Di alcuni nuovi derivati del difenilmetano* ⁽¹⁾.
 Nota di L. MASCARELLI, B. TOSCHI e T. ZAMBONINI, presentata
 dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

In seguito ad alcune ricerche intraprese già da qualche tempo da uno di noi col sig. B. Toschi, ma rimaste interrotte per la forzata lontananza di quest'ultimo dal Laboratorio, noi ci eravamo proposti di vedere se è possibile l'esistenza di composti del tipo delle basi iodoniche, contenenti però un nucleo eterociclico esatomico costituito da cinque atomi di carbonio e da uno di iodio trivalente. Dagli studi compiuti da uno di noi in questi ultimi anni ⁽²⁾, è risultato che lo iodio ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentatomici unendosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio. Era però da prevedersi che si sarebbero potuti ottenere con maggiore o minore difficoltà composti iodonici in cui lo iodio facesse parte di un nucleo a sei atomi. La strada naturale, che si presentava, era quella di partire da un derivato del difenilmetano contenente due gruppi amminici nelle due posizioni *orto*. Siccome alcuni derivati del difenilmetano, che si prestano a tali ricerche, si trovano in commercio in grande quantità, perchè utili all'industria tintoria, così abbiamo voluto tentare la via indicata dallo schema seguente:



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

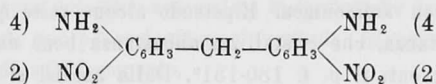
⁽²⁾ L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); 17, II, 580 (1908); 18, II, 190 (1909); 19, II, 308 (1910) e Chemiker Zeitung 1910, Nr. 2.

Riguardo ai risultati finali di questa serie di operazioni e cioè sulla preparazione di queste basi iodoniche per tale via ci riserviamo di tornare più tardi, quando le prove saranno ultimate; per ora possiamo solo dire, che la loro formazione in queste condizioni pare alquanto dubbia.

Però durante queste esperienze abbiamo avuto l'occasione di preparare alcuni derivati del p-diamminodifenilmetano non ancora descritti nella letteratura e di questi vogliamo parlare qui.

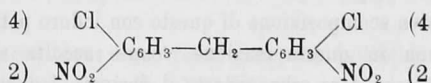
Il di-p-diammino-difenilmetano ci venne gentilmente fornito dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning, che qui ringraziamo sentitamente.

o-o'-dinitro-p-p'-diammino-difenilmetano:



Questa sostanza venne preparata nitrando il p-p'-diammino-difenilmetano secondo le indicazioni di Schnitzspahn (1). Pel nostro scopo era inutile avere il prodotto puro e cristallino: noi lo ottenemmo sotto forma di polvere gialla, fondente verso 200° (il prodotto, cristallizzato dall'alcool assoluto, fonde a 205°: Schnitzspahn).

o-o'-dinitro-p-p'-diclorodifenilmetano.



Lo si preparò dal precedente composto mediante la reazione di Sandmeyer. La soluzione cloridrica dell'o-o'-dinitro-p-p'-diammino-difenilmetano (che però conteneva sospesa una certa quantità di base idrolizzata) venne mantenuta a b. m. ed entro largo pallone alla temperatura di circa 80°: vi si aggiunse la soluzione di cloruro rameoso e quindi a goccia a goccia, agitando con agitatore meccanico, la soluzione di nitrito alcalino. In tal modo si svolgono pochi vapori rossi mentre si separa pastoso il cloroderivato, che dopo raffreddamento si presenta come una massa giallastra, terrosa, friabile. Questa massa venne polverizzata ed estratta con alcool metilico, che scioglie facilmente il cloroderivato.

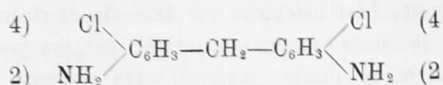
Dopo decolorazione con carbone animale e concentrazione si ebbero tavolette rombiche lievemente gialle dal p. f. 121-122°. L'analisi (2) dimostrò che ha la composizione dell'o-o'-dinitro-p-p'-dicloro-difenilmetano.

Esso è solubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo, etere acetico.

(1) Journal f. prak. Ch. 65, 315 (1902).

(2) Per brevità vengono tralasciati qui i dati numerici delle analisi.

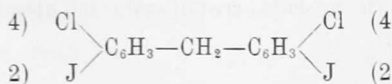
o-o'-diammino-p-p'-dicloro-difenilmetano.



Si ottiene facilmente dal relativo derivato nitrico avanti descritto mediante riduzione con stagno ed acido cloridrico operando in soluzione alcoolica. L'olio nerastro, che si raccoglie in fondo al recipiente, venne separato dal rimanente liquido, in questo si eliminò lo stagno coll'acido solfidrico e si precipitò la base sciolta per mezzo dell'ammoniaca.

L'ottenere il derivato cloroamminico puro presenta alcune difficoltà: noi preferimmo sciogliere il prodotto in molto acido cloridrico e poi riprecipitare la base con ammoniaca. Ripetendo alcune volte questa operazione si ottiene una sostanza, che cristallizza abbastanza bene dall'acqua in aghi bianchi, leggeri, aventi il p. f. 130-131°. Dalla analisi si ebbero i numeri richiesti pel p-p'-dicloro-o-o'-diammino-difenilmetano. Esso è facilmente solubile in alcool, etere, etere acetico, benzolo, toluolo, assai poco in acqua bollente.

o-o'-di-iodio-p-p'-di-cloro-difenilmetano:

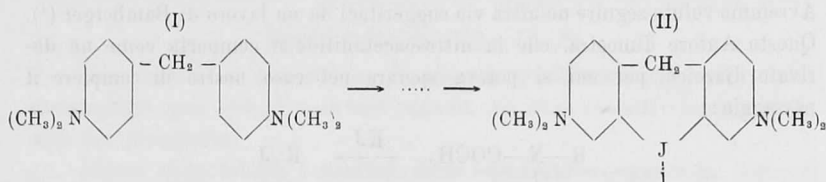


Si prepara dal composto precedente mediante la formazione del derivato tetrazoico e successiva scomposizione di questo con ioduro potassico. La massa solida, che si forma in questa reazione, venne raccolta e seccata, quindi estratta a ricadere con etere, che asporta il derivato iodurato. Per la purificazione trovammo conveniente scacciare completamente l'etere e riprendere il residuo parecchie volte con etere petrolico. Questo solvente scioglie, sebbene lentamente e in piccola quantità il derivato iodurato, mentre lascia indisciolta la sostanza resinosa che l'accompagna. Per concentrazione della soluzione in etere petrolico il prodotto ha tendenza a separarsi oleoso, per ciò è utile eliminare dapprima il solvente e ricristallizzare il prodotto dell'alcool metilico, previa decolorazione con carbone animale. Ottenemmo così cristalli bianchi, bene sviluppati, fondenti a 77-78° ed aventi la composizione dell'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano. Questo composto è solubile in alcool metilico, etilico, più facilmente in etere, benzolo, toluolo, cloroformio, etere acetico, difficilmente in etere petrolico.

II.

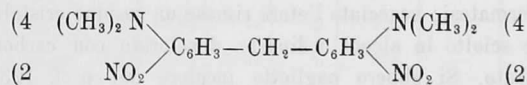
Collo stesso scopo dianzi accennato venne intrapresa col sig. T. Zambonini una serie di ricerche partendo dal tetrametil-p-p'-diammino-difenilmetano (I), altro prodotto che si prepara in grande nell'industria chimica e che noi potemmo avere dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning.

Tale sostanza avrebbe dovuto dare, per analogia di quanto si prevedeva col di-*p*-diammino-difenilmetano, una base iodonica avente un nucleo formato da cinque atomi di carbonio e uno di iodio trivalente (II):



Anche a questo proposito le nostre ricerche non possono dirsi finite: gli indizî, che finora potemmo avere circa la formazione della base iodonica, sono troppo incerti per poter decidere al riguardo. Ci proponiamo quindi di ritornare più tardi sull'argomento.

La difficoltà che si incontra in questa via è quella di passare dall'*o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano al relativo derivato contenente lo iodio in luogo dei due gruppi amminici. La nitratura del *p-p'*-tetrametildiamminodifenilmetano venne fatta seguendo le prescrizioni di Pinnow (1). L'*o-o'*-dinitro-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano



così ottenuto si presentava, dopo cristallizzazione dall'acido acetico, in prismi rossi dal p. f. 192°. Pinnow (l. c.) e Ullmann e Maric (2), che lo prepararono più tardi, danno il p. f. 195°. Per noi non occorre una maggiore purificazione.

Avenno occasione di notare che, se durante la nitratura la temperatura si innalza sopra 0°, si ottengono prodotti di nitratura fondenti a una temperatura più bassa (da 80° a 125°). La riduzione di questo nitroderivato amminico venne fatta con cloruro stannoso conformemente ai dati di Pinnow (l. c.). L'*o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano, fu cristallizzato dall'alcool, e fondeva a 141°.

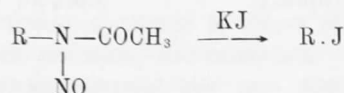
La sostituzione in tale composto dei gruppi amminici mediante lo iodio avviene con rendimento scarsissimo applicando il metodo che ordinariamente si segue in casi analoghi (preparazione del derivato diazoico e successiva scomposizione con ioduro potassico) perchè, come già ebbe a far notare Biehringer (3), tale sostanza nella reazione con nitrito sodico dà subito il derivato ossidrilato per immediata scomposizione del composto tetrazoico.

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 3162 (1894).

(2) Ber. d. d. Ch. Ges. 34, 4815 (1901).

(3) Journ. f. prak. Ch. 54, 247 (1896).

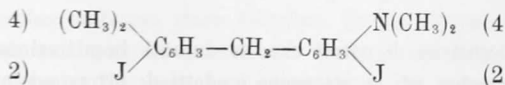
Si cercò allora di operare in ambiente privo di acqua e si provò in soluzione di acido solforico concentrato, come pure di alcool assoluto, così pure si provò in presenza di ioduro rameoso: si ebbero risultati poco soddisfacenti. Avremmo voluto seguire un'altra via suggeritaci da un lavoro di Bamberger (1). Questo Autore dimostra, che la nitrosoacetanilide si comporta come un derivato diazoico, per cui si poteva sperare nel caso nostro di compiere il passaggio:



Senonchè già Pinnow (2) ebbe ad osservare che l'o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano non dà acetilderivato, nè bollito con acido acetico nè con anidride acetica.

Ci accorgemmo da queste prove che, sebbene in piccola quantità, si sarebbe potuto ottenere il prodotto iodurato compiendo sul derivato amminico la reazione diazoica in presenza di ioduro potassico. E così venne fatto.

Il prodotto di questa reazione fu estratto con etere, la soluzione eterea fu levata con idrato sodico per eliminare il composto ossidrilato contemporaneamente formatosi; scacciato l'etere rimase un residuo cristallino nerastro. Questo venne sciolto in alcool ordinario, decolorato con carbone animale e poi cristallizzato. Si ebbero pagliette incolori dal p. f. 123°. Purtroppo ne ottenemmo solo quanto occorre per le analisi, le quali dimostrarono che esso ha la composizione dell'o-o'-diiodio-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano:



Esso è solubile in alcool bollente, poco in etere di petrolio, molto in benzolo e cloroformio: dall'etere acetico cristallizza in aghi incolori.

In questo modo noi avevamo esaurita la provvista di o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano e non potemmo prepararci altro prodotto iodurato; del resto il rendimento di tale reazione è così scarso, che non invita ad insistere oltre. Bisognerà preparare questo composto iodurato per altra via.

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 915 (1894) e 30, 368 (1897).

(2) Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 3163 (1894).