

59. C. TOFFOLI e V. EVDOKIMOFF. — Sulla costituzione degli arilammino-formaldeido-bisolfiti. (\*)

**Riassunto.** — Mediante ricerche conduttometriche e spettrofotometriche vien confermata la costituzione usualmente attribuita agli arilamminoformaldeido bisolfiti, con la riserva che i due legami che uniscono i tre radicali, dell'ammina aromatica, della formaldeide e dell'acido solforoso, si possono considerare per alcuni aspetti come legami etero-polari, praticamente indissociati, distinti dai normali legami rispettivamente N-C ed esterei.

**Résumé.** — Sur la base des recherches conductométriques et spectrophotométriques les A.A. ont confirmé la constitution attribuée généralement aux bisulfites arylamino-formoliques, sauf la réserve que les deux liens qui unissent les trois radicaux de l'amine aromatique, de l'aldéide formique et de l'acide sulfureux peuvent être considérés sous certains aspects comme des liens hétéropolaires, non-dissociés pratiquement, et différents des liens normaux N-C et des éthers.

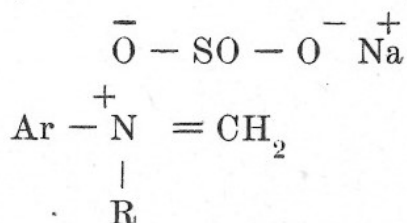
**Summary.** — Conductometric and spectrophotometric researches confirmed the current views on the structure, usually ascribed to arylaminoformaldehydobisulphites, stating however, that the double bindings, which unite the three radicals, namely of the aromatic amine, the formaldehyd and sulphurous acid have to be considered, under certain circumstances as hetero-polar, practically undissociated bindings, which are different from normal N-C or ester-bindings.

**Zusammenfassung.** — Spektrophotometrisch- und Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die übliche Strukturformel für Arylaminoformaldehydbisulphite, mit der Einschränkung, dass die zwei Bindungen zwischen den drei Radikalen, dem aromatischen Amin, dem Formaldehyd und der schwefligen Säure unter gewissen Gesichtspunkten als heteropolär, praktisch undissociert und von den normalen N-C Bindungen oder Esterbindungen verschieden betrachtet werden müssen.

---

(\*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano, 17-23 settembre 1950.

Agli arilammino-formaldeido-bisolfiti che si formano per reazione fra ammine aromatiche primarie o secondarie, aldeide formica e bisolfiti, si attribuisce la seguente costituzione:  $\text{Ar-N(R)-CH}_2\text{-O-SO-ONa}$ . Tali prodotti, specialmente per azione degli acidi e degli alcali forti, ridanno facilmente i tre costituenti dai quali si formano; e solo per energica riduzione o per condensazione con acido cianidrico o per altre condensazioni si trasformano in prodotti nei quali il carbonio già appartenente all'aldeide formica è saldamente legato all'azoto. Nell'intento di precisare la costituzione di tali prodotti, come ipotesi di lavoro abbiamo preso in considerazione anche la possibilità della costituzione di solfito doppio di sodio e di una base azometinica:



Numerose ricerche sperimentali sono state da noi condotte sui prodotti di condensazione dell'anilina e della N-metil-anilina con l'aldeide formica ed il bisolfito sodico:



e, a scopo di confronto, su altri prodotti.

1) L'anilina si combina rapidamente con il formaldeide-bisolfito sodico, agitandola per pochi minuti a temperatura ambiente con una soluzione acquosa concentrata di questo. A parità di condizioni, invece, per ottenere la combinazione della N-metil-anilina occorre un'agitazione di 10-15 ore.

2) Le ricerche crioscopiche <sup>(1)</sup> mostrano chiaramente che alle massime diluizioni alle quali si può arrivare con la crioscopia classica (0,02-0,05 M) i prodotti I e II sono dissociati completamente in due ioni, mentre a concentrazioni comprese fra 0,5 e 0,9 M si raggiunge per  $\Delta/\text{KM}$  il valore di 1,76; pressochè costante: essi si comportano allo stesso modo del cloruro di potassio. Non è rilevabile una seconda dissociazione.

3) Soluzioni di solfito sodico ammonico mostrano alla crioscopia comportamento normale: fra 0,6 e 0,8 M,  $\Delta/\text{KM} = 2,22\text{-}2,24$ ; per concentrazioni inferiori a 0,1 M,  $\Delta/\text{KM} > 2,45$ .

4) Interessanti risultati (v. fig. 1) hanno dato le misure di condu-

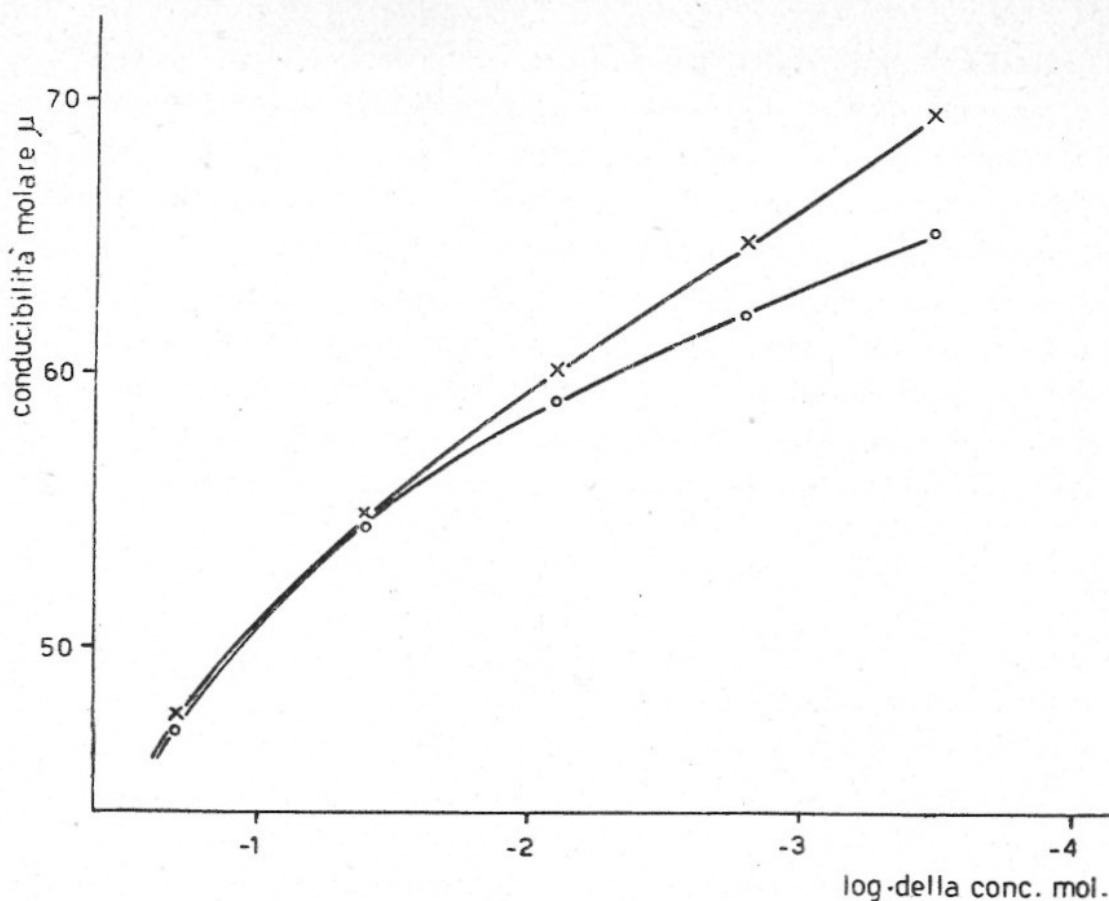


Fig. 1

cibilità elettrica spinte fino a forti diluizioni. Confrontati con quelli della crioscopia si possono interpretare nel seguente modo.

Per il prodotto I (\*) alla concentrazione di 0,23 M,  $\Delta/KM = 1,82$ ; per la concentrazione assai prossima di 0,20 M,  $\mu = 47$  e per la concentrazione di 0,00032 M,  $\mu = 65$ . D'altra parte, a parità di composizione ionica, la conducibilità molecolare  $\mu$  è proporzionale alla quantità di ioni contenuti nel volume che contiene la grammo-molecola. Ne risulta: a 0,23 M:

$$2 \alpha = 2 \times 0,82 = 1,64; \quad 1,64 \times \frac{65}{47} = 2,23$$

Resta dimostrata una dissociazione superiore a quella massima relativa ad un sale costituito da due ioni monovalenti oppure la comparsa di ioni differenti da quelli presenti nella soluzione più concentrata. Si darà più avanti una spiegazione di questo importante risultato.

5) Prove di conducibilità eseguite a scopo di confronto su soluzioni di nitrato di stricnina e su soluzioni di solfito doppio di sodio e di

(\*) Curva inferiore della fig. 1.

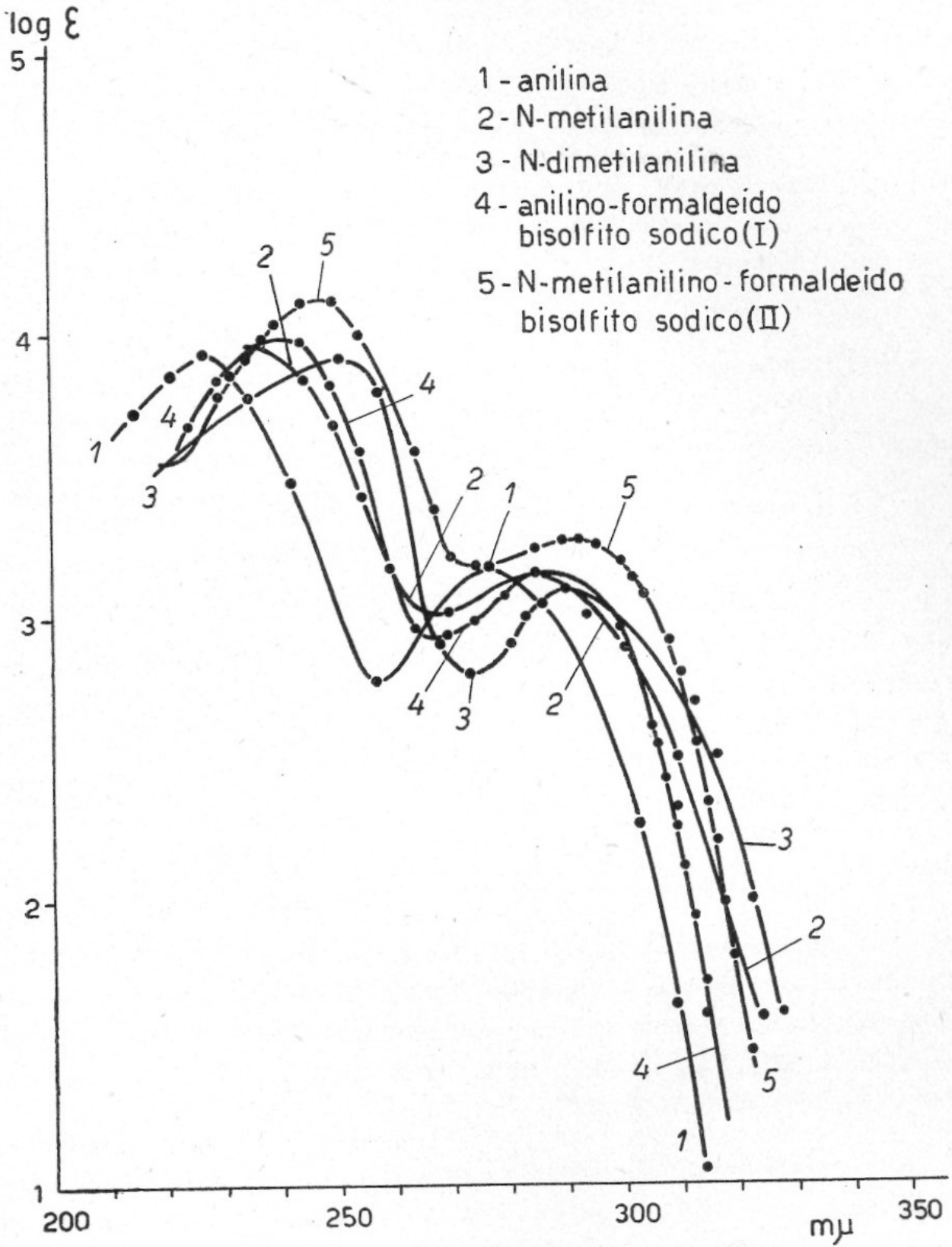


Fig. 2

stricnina hanno mostrato che i sali di questo alcaloide, oltre ad essere poco solubili in acqua, sono anche poco dissociati; anzi la scarsa solubilità sarebbe conseguenza della bassa dissociazione del legame salino fra il catione stricnico e l'anione inorganico. La variazione dell'11% riscontrata nella conducibilità molare del solfite doppio di sodio e di stricnina fra le concentrazioni 0,0036 M e 0,0018 M mostra che a quelle diluizioni la seconda dissociazione è ben lontana dall'essere completa.

6) Esperienze di elettrodialisi di soluzioni 0,01 M dei prodotti I e II, hanno dato risultati negativi al fine di dimostrare un diverso valore del rapporto  $\frac{\text{solfo}}{\text{azoto}}$  nei due liquidi anodico e catodico.

7) Importanti e decisive ci sono apparse le ricerche spettrofotometriche nell'ultravioletto i risultati più significativi delle quali sono riportati nella fig. 2 (2) e riassunti nei seguenti punti.

a) Il bisolfite di sodio, il cloridrato di anilina ed il cloridrato di N-metilanilina presentano assorbimenti modesti: in tutto il campo compreso fra 220 e 410  $m\mu$ , il  $\log \epsilon$  non raggiunge il valore di 2,5.

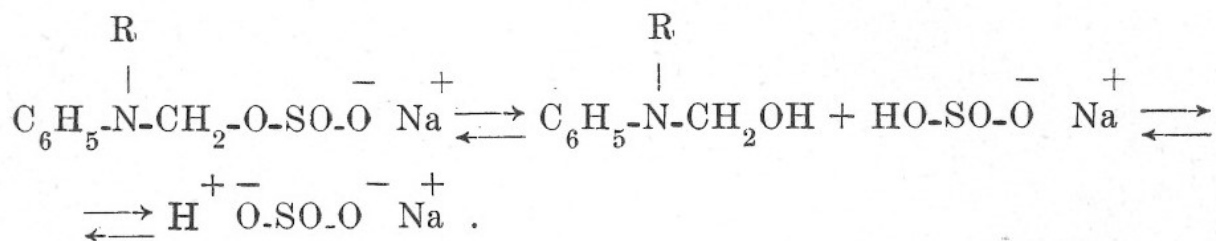
b) Le curve di assorbimento dell'anilina, della N-metilanilina, della N-dimetilanilina allo stato di basi libere, sempre in soluzione acquosa, e dei prodotti I e II presentano un andamento molto simile fra loro, con un massimo più alto ( $\log \epsilon = 3,9-4,2$ ) compreso fra 225 e 255  $m\mu$  e uno più basso ( $\log \epsilon = 3,1-3,3$ ), fra 275 e 295  $m\mu$ , separati da un minimo ( $\log \epsilon = 2,8-3,2$ ) compreso fra 255 e 275  $m\mu$ : per lunghezze d'onda maggiori di 320  $m\mu$  l'assorbimento diventa molto basso per tutti detti prodotti.

c) Soluzioni molto diluite del prodotto I (0,00025 M e 0,00002 M) in acqua oppure in soluzione acquosa 0,03 M di formaldeido-bisolfite sodico danno un'identica curva, ciò che esclude l'influenza di un'eventuale dissociazione idrolitica del prodotto sulla struttura di quella parte della molecola  $C_6H_5-NH-CH_2$  alla quale si attribuiscono le bande registrate.

d) Spostandola nel senso dei maggiori assorbimenti e delle maggiori lunghezze d'onda, la curva dell'anilina, si sovrappone approssimativamente a quella del prodotto I ed a quella della N-metilanilina, avendo queste due un decorso molto simile fra loro. Spostando queste nel senso delle maggiori lunghezze d'onda, i massimi si portano in corrispondenza di quelli del prodotto II e di quelli della N-dimetilanilina, pur non coincidendo i valori di  $\epsilon$ .

La conclusione di queste ricerche spettrofotometriche è evidente: 1) Esiste una grande analogia di costituzione fra tutti i prodotti citati, segnatamente fra I e N-metilanilina e fra II e N-dimetilanilina. 2) Non si rileva una banda che si possa attribuire ad una funzione azometinica  $-N=CH_2$ . 3) L'azoto non si trova in forma di catione ammonico.

L'aumento che si riscontra nella conducibilità molare a forti diluizioni si può spiegare con la seguente dissociazione



Difatti assumendo per la seconda dissociazione acida dell'acido solforoso il valore di  $5 \times 10^{-6}$ , che si ritrova in letteratura, si ottiene, rispettivamente per le concentrazioni 0,001 e 0,0001 M,

$$\alpha = 0,14 \quad \text{e} \quad \alpha = 0,45$$

valori che spiegano i risultati delle misure di conducibilità.

Resta pertanto confermata la costituzione oggi accolta per i prodotti studiati, con la fondamentale limitazione che i legami fra l'azoto amminico e il carbonio formaldeidico e fra questo ed il radicale dell'acido solforoso non si identificano con i normali legami rispettivamente N-C ed esterei della chimica organica, ai quali sembrerebbe avvicinarli il modo di rappresentazione grafica con le formule classiche, ma sono piuttosto da considerare legami eteropolari, salini, ai quali compete una costante di dissociazione elettrolitica estremamente bassa <sup>(3)</sup>.

Sulla costituzione di questi prodotti e dei composti di addizione fra aldeidi e bisolfiti ci ripromettiamo di ritornare, in quanto è ancora sostenuta, da autori anche recenti <sup>(4)</sup>, la forma solfonica a solfo esavalente.

Alla esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro ha attivamente collaborato il Sig. M. BOCCACCI.

#### BIBLIOGRAFIA

<sup>(1)</sup> C. TOFFOLI e V. EVDOKIMOFF: Taratura dell'apparecchio di Beckmann nelle determinazioni crioscopiche di soluzioni acquose: Rend. Istituto Sup. Sanità, 11, J, 135 (1948).

<sup>(2)</sup> I dati spettrofotometrici relativi all'anilina ed alla N-dimetil-anilina in soluzione

acquosa neutra sono stati presi rispettivamente da G. SCHEIBE: Ber. 59, 2617 (1926) e da: International Critical Tables, V, 365. Tutte le altre determinazioni sono state da noi eseguite con lo spettrofotometro Beckmann D. U.

(<sup>3</sup>) L. PAULING: La natura del legame chimico, trad. italiana, Roma 1949; pagg. 32-34 e 64-70.

(<sup>4</sup>) RASCHIG e PRAHL., Ber. 59, 859-65 (1926), Ann., 448, 265-312 (1926), Ber. 59, 2025-28 (1926) e 61, 179-89 (1928); W. M. LAUER e C. M. LANGKAMMERER, J. of Am. Ch. Soc., 57, II, 2360 (1935).

---