

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

BOLETIM N.º 249

QUÍMICA N.º 5

H. HAUPTMANN, B. WLADISLAW e W. F. WALTER

Ação do ferro e do cobalto de Raney sobre compostos de enxôfre

B. WLADISLAW e H. HAUPTMANN

Alguns difenil-sulfetos orto-tetra-substituídos

P. SENISE e M. PERRIER

Determinação espectrofotométrica de tiocianato, na região
do ultra-violeta.

L. R. M. PITOMBO

Sobre a reatividade do cloreto e do tiocianato de
1-bromo-2-naftaleno-sulfenila

N. PETRAGNANI e G. VICENTINI

Sobre a hidrólise dos trihaletos de aril-telúrio



SÃO PAULO — BRASIL
1959

Os Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, são editados pelos Departamentos das suas diversas secções.

Tôda correspondência deverá ser dirigida para o Departamento respectivo da Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras — Caixa Postal 8.105 — São Paulo, Brasil.

The “Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo” are edited by the different Departament of the Faculty.

All correspondence should be addressed the Departament concerned. Caixa Postal 8.105, São Paulo, Brasil.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: — Prof. Dr. Antonio Barros de Ulhoa Cintra

Vice-Reitor: — Prof. Dr. João Francisco Humberto Mafei

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

Diretor: — Prof. Dr. Paulo Sawaya

Vice-Diretor: — Prof. Dr. Antonio A. Soares Amora

Secretário Substituto: — Jack Fredrick Gebara

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Diretor do Depto.: Prof. Dr. Heinrich Hauptmann

Cadeira de Química Geral e Inorgânica:

Professor: Dr. Ernesto Giesbrecht
(contratado)

Cadeira de Química Analítica:

Professor: Dr. Paschoal Américo
Ernesto Senise (contratado).

Assistentes: Dra. Madeleine Perrier, Dr. Luiz Roberto de Moraes Pitombo, Dr. Geraldo Vicentini.

Auxiliares de ensino: Lilia Rosaria Sant'Agostino, Eduardo Fausto de Almeida Neves.

Cadeira de Química Orgânica e Biológica:

Professor: Dr. Heinrich Hauptmann
(catedrático)

Assistentes: Dr. Giuseppe Cilento (livre-docente), Dra. Blanka Wladislaw (livre-docente), Aurora Catharina Giora Albanese.

Cadeira de Físico-Química e Química Superior:

Professor: Dr. Simão Mathias (catedrático)

Assistentes: Dr. Eurico de Carvalho Filho, Renato Giovanni Cecchini.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

BOLETIM N.º 249

QUÍMICA N.º 5

H. HAUPTMANN, B. WLADISLAW e W. F. WALTER

Ação do ferro e do cobalto de Raney sobre compostos de enxôfre

B. WLADISLAW e H. HAUPTMANN

Alguns difenil-sulfetos orto-tetra-substituídos

P. SENISE e M. PERRIER

Determinação espectrofotométrica de tiocianato, na região
do ultra-violeta

L. R. M. PITOMBO

Sobre a reatividade do cloreto e do tiocianato de
1-bromo-2-naftaleno-sulfenila

N. PETRAGNANI e G. VICENTINI

Sobre a hidrólise dos trihaletos de aril-telúrio



SÃO PAULO — BRASIL
1959

COMPOSTO E IMPRESSO NA SECÇÃO GRÁFICA DA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

1960

Í N D I C E

1	H. HAUPTMANN, B. WLADISLAW e W. F. WALTER — Ação do ferro e do cobalto de Raney sôbre compostos de enxôfre	7
2.	B. WLADISLAW e H. HAUPTMANN — Alguns difenil-sul- fetos orto-tetra-substituídos	19
3.	P. SENISE e M. PERRIER — Determinação espectrofotomé- trica de tiocianato, na região do ultra-violeta	27
4.	L. R. M. PITOMBO — Sôbre a reatividade do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila	39
5.	N. PETRAGNANI e G. VICENTINI — Sôbre a hidrólise dos trihaletos de aril-telúrio	75

AÇÃO DO FERRO E DO COBALTO DE RANEY SÔBRE COMPOSTOS DE ENXÔFRE*¹

HEINRICH HAUPTMANN, BLANKA WLADISLAW e
WOLFGANG FERDINAND WALTER

Compostos de enxôfre, quando aquecidos em presença de níquel de *Raney*, sofrem transformações características que dependem das condições da experiência, bem como do tratamento preliminar ao qual o níquel de *Raney* foi submetido, particularmente da temperatura a que foi aquecido previamente.

Dissulfetos ^{2b}, tioésteres^{2c} e aril-mercaptanas^{2d}, em presença de níquel de *Raney* previamente aquecido a 200°, fornecem a 140° tioéteres em altos rendimentos. Mercaptais e mercaptóis formados de aldeídos e cetonas alifáticos com tiois aromáticos rendem a esta temperatura somente tioéteres, ao passo que os mercaptais e mercaptóis derivados de aldeídos e cetonas aromáticos fornecem, ao lado dos mesmos, estilbenos^{2a,b}. Quando se eleva a temperatura da reação a 220° os dissulfetos, tioéteres, tioésteres e mercaptanas aromáticas dão origem a difenilo e seus derivados³.

A oportunidade de estudos comparativos com outros metais de *Raney*, quanto à sua ação sobre esses compostos, era óbvia. A seguir, relatam-se os resultados de algumas experiências com ferro e cobalto de *Raney*.

*) Comunicação n.º VII da série: Ação do níquel de *Raney* sobre compostos de enxôfre.

1) Extraído em parte da tese de doutoramento de W. F. Walter apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo em 1955.

2) a. H. Hauptmann, B. Wladislaw e P. F. Camargo, *Experientia* IV, 385 (1948).

b. H. Hauptmann e B. Wladislaw, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 707 (1950).

c. H. Hauptmann e B. Wladislaw, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 710 (1950).

d. H. Hauptmann, B. Wladislaw, L. L. Nazario e W. F. Walter, *Ann.* 576, 45 (1952).

3) H. Hauptmann e W. F. Walter, XIV Congresso U. I. Chim. Zuerich, 1955.

Difenil-dissulfeto, quando aquecido em solução xilênica durante 15 horas a 140°, em presença de ferro de *Raney* obtido de uma liga com 40% de ferro⁴ e pré-aquecido a 200°, foi recuperado a 90%, ou seja, quase quantitativamente, não podendo ser encontrada nenhuma outra substância que se tivesse formado durante a reação. Com um aquecimento da mistura a 190° conseguiu-se obter difenil-sulfeto em rendimento de 61%.

Tiobenzoato de fenila, quando aquecido durante 8 horas a 180° com ferro de *Raney* obtido a partir da liga com 40% de ferro e pré-aquecido a 200°, foi transformado parcialmente numa mistura de difenil-sulfeto, ácido benzóico e benzoato de ferro, ficando uma parte do mesmo inalterada.

O emprêgo de ferro de *Raney* obtido a partir de liga com 20% de ferro⁴ e pré-aquecido a 200° conduziu a resultados semelhantes. Depois de 8 horas a 180° grande parte do tiobenzoato de fenila permaneceu inalterado, observando-se a formação de um pouco de ácido benzóico; depois de 15 horas, à mesma temperatura, obteve-se difenil-sulfeto ao lado de ácido benzóico, benzoato de ferro e gás carbônico.

Pré-aquecimento do ferro de *Raney* a 500°, no intuito de expulsar mais hidrogênio, não modificou essencialmente o resultado, sendo obtido após aquecimento a 220° durante 15 horas, pequena quantidade de difenil-sulfeto ao lado de muito tiobenzoato de fenila inalterado.

Essas experiências demonstram que o ferro de *Raney* é menos reativo do que o níquel, que a 140° em 15 horas transforma o difenil-dissulfeto e tiobenzoato de fenila em difenil-sulfeto e a 220° estes compostos em difenilo. Mesmo a 180°, temperatura próxima da em que com ferro de *Raney* se obteve somente difenil-sulfeto a partir de difenil-dissulfeto, com níquel já se forma difenilo em quantidade considerável, às vezes como único produto da reação. O aspecto mais interessante dessas experiências, porém, é sem dúvida alguma a formação de ácido benzóico que nunca foi observada com níquel.

4) R. Paul e G. Hilly, C.r. 206, 608 (1938), C.A. 32, 3329 (1938), Bull. soc. chim. France (5) 6, 218 (1939).

Cobalto de *Raney*⁵ é certamente mais reativo do que o ferro, embora não atinja a reatividade do níquel. Assim, difenil-dissulfeto foi parcialmente transformado em difenil-sulfeto quando aquecido em xileno a 140° e, também, quando aquecido a 220°. Em ambos os casos, porém, o composto de partida foi ainda encontrado na mistura resultante da reação, o que surpreende especialmente na experiência executada a 220° em que nenhum difenilo pôde ser encontrado.

A partir do tiobenzoato de fenila obteve-se um pouco de difenil-sulfeto já em 15 horas a 140°, embora o produto principal isolado fosse a substância de partida. Após 15 horas a 220° os únicos produtos isoláveis foram difenil-sulfeto e benzoato de cobalto. Essa formação de ácido benzóico, seja livre, seja em forma de seus sais, ocorre também quando se aquece tiobenzoato de fenila em presença de cobre de *Raney*⁶.

Não pode haver dúvida de que a formação de ácido benzóico ocorreu durante o aquecimento, de maneira que a proveniência do oxigênio, necessário para esta reação, tem que ser discutida.

Seja lembrado aqui que recentemente DJERASSI relatou a formação de produtos de reação oxigenados na dessulfuração de hemitiocetais em acetona, em rendimentos tão altos que "o oxigênio deve ter sido introduzido a partir de uma fonte externa durante o processo da dessulfuração hidrogenolítica"⁷. A fonte e a maneira de introdução deste oxigênio são desconhecidas.

É provável que no presente caso o oxigênio necessário para a formação do ácido benzóico tenha provindo do ar, pois, quando nenhum cuidado foi tomado para excluí-lo, os rendimentos em ácido benzóico foram mais altos. O nitrogênio que foi passado em algumas experiências pela mistura de reação, fora lavado cuidadosamente com pirogalol ou solução amoniacal de cloreto de cobre-I. Apesar disso, é natural-

5) F. Fischer e K. Meyer, Ber. 67, 253 (1934).

L. Fancounau, Bull. soc. chim. France (5) 4, 58 (1937).

6) W. F. Walter, "Reações de compostos de enxofre e selênio com metais de Raney", tese de doutoramento, São Paulo, pág. 122, 1955.

7) C. Djerassi, M. Gorman e J. A. Henry, J. Am. Chem. Soc. 77, 4647 (1955).

mente possível que as pequenas quantidades de oxigênio necessárias para a formação do ácido benzóico isolado tenham passado pela mistura.

De outro lado não se pode excluir totalmente a possibilidade de que o ferro de *Raney* tenha contido óxidos de ferro, que seriam os responsáveis pela oxidação. Sòmente novas experiências poderão fornecer dados suficientes para elucidar definitivamente esta questão.

Independentemente, porém, da proveniência do oxigênio, é mister frisar que a formação do ácido benzóico em presença de ferro, cobalto e cobre de *Raney* ocorre sob condições que não diferem praticamente das existentes nas experiências com níquel. Admitindo que o ácido benzóico seja formado a partir dos radicais benzoila, originados pela ruptura inicial da ligação entre o enxôfre e o grupo carbonila^{2c}, fica óbvio que é a oxidação dos mesmos que prevalece em presença daqueles metais, ao passo que, em presença do níquel a descarbonilação se dá preferencialmente. Daí conclui-se que ela deve-se desenrolar com muito maior velocidade. Quer parecer, portanto, que existe uma aceleração específica da descarbonilação em presença de níquel. E' conhecida a grande tendência do níquel para formar complexos com monóxido de carbono e compostos de enxôfre simultâneamente⁸, complexos êstes que facilitam a formação de níquel-carbonila. De outro lado consta que o comportamento de compostos de cobalto e de ferro não difere em princípio, mas tão sòmente no que diz respeito à velocidade de reação, que nos compostos de níquel é maior. É difícil decidir à base dos dados à disposição se estas diferenças quantitativas na reatividade são suficientes para explicar o comportamento qualitativamente diferente.

Finalmente, cumpre comparar a ação do ferro de *Raney* com a que ferro metálico em geral tem sôbre compostos de enxôfre. É conhecido que tetrafenil-tiofeno, quando aquecido

8) F. Hein, "Chemische Koordinationslehre", Leipzig 1957, pág. 333.
W. Hieber, *Fiat Rev. of German Science 1939-1946*, Inorg. Chem. Part II, pág. 109-112, Wiesbaden 1948.
W. Manchot e H. Gall, *Ber.* 62, 678 (1929).

ao rubro em presença de ferro, praticamente não é atacado⁹, mas que 2-metoxi-¹⁰ e 3,4-dimetoxitritiobenzaldeído¹¹, quando destilados em presença de ferro, são transformados em 2,2'-dimetoxi- e 3,3',4,4'-tetrametoxiestilbeno respectivamente. 2-Mercaptobenzotiazol é transformado em benzotiazol¹².

Recentemente BASHKIROV¹³ estudou a reação de compostos orgânicos de enxôfre com ferro metálico obtido pela redução de óxido de ferro com hidrogênio a 500°. Trabalhando à temperatura de 350° conseguiu obter, a partir de difenil-sulfeto, difenilo em 85% de rendimento, ao lado de benzeno em 10% de rendimento. Tiofenol, tratado com esse ferro a 260° rende 85% de benzeno e 10% de difenilo. Considerando que difenil-sulfeto e tiofenol em presença de níquel de *Raney* fornecem difenilo já a temperatura entre 180-220°, estes resultados demonstram mais uma vez a menor reatividade do ferro para com compostos de enxôfre.

Agradecemos à *Fundação Rockefeller*, Nova York, a subvenção que possibilitou a execução deste trabalho e ao *Conselho Nacional de Pesquisas*, Rio de Janeiro, as bolsas concedidas a B. WLADISLAW e W. F. WALTER.

PARTE EXPERIMENTAL

Reação de difenil-dissulfeto com ferro de Raney obtido a partir de uma liga com 40% de ferro

1) *Em xileno* — A 25 ml do ferro de *Raney* em xileno pré-aquecido a 200° no vácuo, adicionaram-se 5 gr do difenil-dissulfeto. A mistura foi aquecida à ebulição sob refluxo, durante 15 horas. Filtrou-se a solução ainda quente, do ferro de *Raney* e lavou-se este, diversas vezes com xileno. Evaporado o dissolvente das soluções reunidas, em banho-maria, no vácuo, obteve-se um resíduo sólido que continha enxôfre. Recristalizado de álcool etílico fundiu a 59-60° (P.F. em mis-

9) J. Dorn, Ann. 153, 350 (1870).

10) K. Kopp, Ber. 25, 600 (1892).

11) H. Richtzenhain e C. v. Hofe, Ber. 72, 1890 (1939).

12) T. H. Chao e E. M. Wharton, U. S. Pat. 2.610.190, 1952, C. A. 48, 7064 (1954).

13) A. N. Bashkirow e N. L. Barabanov, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 104, 854 (1955), C. A. 50, 11938 (1956).

tura com difenil-dissulfeto autêntico 59-60°). Rendimento do produto de partida recuperado 4,6 gr (92,9% do inicial).

2) *Em tubo fechado a 190°* — Uma mistura de 50 ml do ferro de *Raney*, pré-aquecido a 200° no vácuo, e 6 gr de difenil-dissulfeto foi aquecida em tubo de vidro fechado, durante 15 horas, a 190°. Depois de esfriada foi extraída com benzeno quente. Evaporação dêste conduziu a um líquido que continha enxôfre e destilou a 152° (12 mm de Hg). A fração líquida foi lavada com um pouco de ácido acético glacial para dentro de uma pequena cápsula; adicionaram-se algumas gotas de perhidrol e deixou-se em repouso por 5 horas na temperatura ambiente. Em seguida evaporou-se a seco num banho-maria, juntou-se um pouco de água e repetiu-se a operação mais duas vezes. Obteve-se substância cristalizada de P.F. 124-126°, não havendo depressão quando se misturou com difenil-sulfona autêntica. Rendimento do difenil-sulfeto 3,1 gr (60,8% do teórico).

Reação de tiobenzoato de fenila com ferro de Raney obtido a partir de uma liga com 40% de ferro

1) *Em presença de ar a 180°* — 8 gr de tiobenzoato de fenila e 60 ml de ferro de *Raney*, pré-aquecido a 200° no vácuo foram aquecidos a 180° durante 8 horas. A mistura da reação foi extraída com benzeno, o qual foi destilado no vácuo. Durante a destilação sublimou uma substância branca, cristalizada que fundiu a 122°, não havendo depressão quando se misturou com o ácido benzóico autêntico. O resíduo da destilação foi extraído com metanol quente. Ao esfriar a solução metanólica, cristalizou uma substância de P.F. 55-56°, não havendo depressão quando se misturou com tiobenzoato de fenila autêntico. O produto insolúvel em metanol era uma substância sólida que não continha enxôfre e não fundia. Fervida com ácido clorídrico forneceu a frio uma substância cristalizada de P. F. 122°, que não sofreu depressão ao se juntar difenil-sulfona autêntica. Na solução clorídrica foi provada a presença de ions de ferro III. Rendimentos: ácido

benzóico 2,4 gr (49% do teórico), tiobenzoato de fenila recuperado 1 gr (13,1% do inicial).

2) *Em atmosfera de nitrogênio a 180°* — 7 gr de tiobenzoato de fenila e 50 ml de ferro de *Raney*, pré-aquecido a 200° no vácuo, foram aquecidos durante 8 horas a 180° em atmosfera de nitrogênio que tinha sido lavado com uma solução alcalina de pirogalol. A mistura de reação foi esfriada e, em seguida, extraída com éter etílico. O resíduo, destilado no vácuo, rendeu uma substância branca, cristalizada, de P.F. 122°, que tinha sublimado primeiro e uma fração líquida de P.E. 145° (8 mm de Hg) que continha enxôfre. O P.F. da substância cristalizada não sofreu depressão quando se misturou com ácido benzóico autêntico.

A fração líquida, oxidada com perhidrol em ácido acético glacial, rendeu uma substância cristalizada, que fundiu a 124-126°, não havendo depressão quando se misturou com difenil-sulfona autêntica.

O resíduo da destilação foi tratado da mesma maneira como na experiência anterior. O produto solúvel em metanol fundiu a 54-56° (P.F. em mistura com o tiobenzoato de fenila autêntico 54-56°). O produto insolúvel em metanol, quando fervido com ácido clorídrico, forneceu a frio uma substância cristalizada, de P.F. 122°, não havendo depressão em mistura com ácido benzóico autêntico. Na solução clorídrica provou-se a presença de ions de ferro III. Rendimentos: difenil-sulfeto 1,8 gr (30% do teórico); ácido benzóico 0,8 gr (14% do teórico); tiobenzoato de fenila recuperado 0,95 gr (13,5% do inicial).

Reação de tiobenzoato de fenila com ferro de Raney, obtido a partir de uma liga com 20% de ferro

1) *Em atmosfera de nitrogênio a 180°* — 10 gr de tiobenzoato de fenila e 80 ml de ferro de *Raney* pré-aquecido a 200° no vácuo, foram aquecidos durante 8 horas a 180° em atmosfera de nitrogênio que tinha sido lavado com uma solução de amônia saturada com cloreto de amônia e que continha

raspas de cobre. Não houve redução do paládio metálico quando se colocou uma solução de cloreto de paládio na saída do aparelho em que se deu a reação. Porém, uma solução de hidróxido de bário ficou bastante turva e desprende dióxido de carbono, quanto tratada com bicarbonato de sódio. O produto de reação foi extraído com éter etílico e este agitado algumas vezes com uma solução concentrada de bicarbonato de sódio. A acidulação desta rendeu uma substância branca, cristalizada, que fundiu a 122° (P.F. em mistura com ácido benzóico autêntico 122°). A solução etérica rendeu um resíduo sólido, cristalizado, que recristalizado de metanol tinha P.F. $54-56^{\circ}$, não havendo depressão em mistura com o tiobenzoato de fenila autêntico. Rendimentos: ácido benzóico 0,4 gr (6,5 do teórico); tiobenzoato de fenila recuperado 7,2 gr (71,7% do inicial).

2) *Em tubo fechado a 180° com ferro pré-aquecido a 200°* — Uma mistura de 12 gr de tiobenzoato de fenila e 50 ml de ferro de *Raney*, pré-aquecido a 200° no vácuo, foi aquecida em tubo fechado durante 15 horas a 180° . Depois de esfriada foi extraída com benzeno quente, o qual foi evaporado no vácuo. A destilação do resíduo rendeu um líquido de P.E. 143° (7 mm de Hg) que continha enxôfre. A oxidação deste com perhidrol, em ácido acético glacial, rendeu uma substância cristalizada, de P.F. $124-126^{\circ}$, não havendo depressão quando se misturou com difenil-sulfona autêntica.

O resíduo da destilação, tratado da maneira usual, rendeu substância sólida, que não continha enxôfre e fundiu a 121° , não havendo depressão quando se misturou com ácido benzóico. Foi provada também a presença de ions de ferro III. Rendimentos: difenil-sulfeto 4,3 gr (41% do teórico); ácido benzóico 2 gr (20% do teórico).

3) *Em tubo fechado a 220° com ferro pré-aquecido a 500°* — Uma mistura de 80 ml de ferro de *Raney* pré-aquecido a 500° no vácuo e 3 gr de tiobenzoato de fenila foi aquecida em tubo fechado a 220° , durante 15 horas, num forno elétrico. Aberto o tubo, seu conteúdo foi extraído diversas vezes com

benzeno quente, o qual foi destilado à pressão normal. O resíduo foi fracionado no vácuo, recolhendo-se uma fração líquida de P.E. 165-170° (7 mm de Hg) contendo enxôfre e uma outra que solidificou e tinha P.E. 172-174° (7 mm de Hg). Esta última, recristalizada de etanol, fundiu a 55-56°. Rendimentos: tiobenzoato de fenila recuperado 1,9 gr (63% do inicial); difenil-sulfeto 0,2 gr (8,5% do teórico).

Reação de difenil-dissulfeto com cobalto de Raney

1) *Em xileno* — 2 gr de difenil-dissulfeto dissolvido em xileno foram aquecidos a refluxo com 25 ml de cobalto de *Raney* pré-aquecido a 200° no vácuo, com agitação durante 15 horas. A solução foi então decantada e juntou-se mais xileno ao cobalto, repetindo-se o processo até o filtrado passar incolor. O xileno foi destilado à pressão normal e o resíduo líquido vermelho claro foi fracionado no vácuo recolhendo-se uma fração líquida de P.E. 161-163°C (20 mm de Hg). O resíduo sólido foi recristalizado de etanol, mostrando P.F. 60-61°.

A fração líquida, oxidada com perhidrol em ácido acético glacial, rendeu uma substância cristalizada que recristalizada de etanol fundiu a 126-127°, não havendo depressão quando se misturou com difenil-sulfona autêntica. Rendimentos: difenil-sulfeto 0,38 gr (22% do teórico); difenil-dissulfeto recuperado 0,79 gr (39% do inicial).

2) *Em tubo fechado a 220°* — Uma mistura de 2 gr de difenil-dissulfeto e 25 ml de cobalto de *Raney*, pré-aquecida a 200° no vácuo, foi aquecida em tubo de vidro fechado, durante 15 horas a 220°. Aberto o tubo, seu conteúdo foi extraído diversas vezes com benzeno quente. O benzeno foi destilado à pressão normal e o líquido escuro foi fracionado no vácuo. Obteve-se uma fração líquida de P.E. 173-175° (32 mm de Hg), restando um resíduo sólido que, recristalizado de etanol, tinha P.F. 59-60°.

A fração líquida, oxidada com perhidrol em ácido acético glacial rendeu substância sólida que recristalizada de etanol

mostrava P.F. 126,5-127,5°, o qual não sofreu depressão quando se misturou difenil-sulfona autêntica.

Rendimentos: difenil-sulfeto 0,65 gr (38% do teórico); difenil-dissulfeto recuperado 0,49 gr (25% do inicial).

Reação de tiobenzoato de fenila com cobalto de Raney

1) *Em xileno* — 30 ml de cobalto de *Raney* pré-aquecido a 200° no vácuo e 2 gr de tiobenzoato de fenila em xileno foram aquecidos a refluxo durante 15 horas com agitação. Em seguida decantou-se a solução e extraiu-se o cobalto a quente, diversas vezes com xileno. Este foi então destilado à pressão normal e o resíduo fracionado no vácuo. Recolheram-se duas frações: uma líquida de P.E. 135-142° (9 mm de Hg) e outra que solidificou de P.E. 175-176° (9 mm de Hg). O sólido foi recristalizado de etanol, apresentando então P.F. 54-55.°.

A substância líquida, oxidada com perhidrol em ácido acético glacial, forneceu uma substância sólida, cristalizada de P.F. 110-121° (em mistura com a difenil-sulfona autêntica o produto tinha P.F. 112-127°). Rendimentos: difenil-sulfeto 0,16 gr (10% do teórico); tiobenzoato de fenila recuperado (substância sólida) 0,9 gr (46% do inicial).

2) *Em tubo fechado a 220°* — 25 ml de cobalto de *Raney* pré-aquecido no vácuo a 200° foram adicionados a 2 gr de tiobenzoato de fenila contidos num tubo de vidro. Depois de fechado a fogo, o tubo foi aquecido durante 15 horas a 220° num forno elétrico. Aberto o tubo o seu conteúdo foi extraído diversas vezes com benzeno quente. Este foi destilado à pressão normal e o resíduo fracionado no vácuo, recolhendo-se uma fração líquida de P.E. 125-127° (2 mm de Hg) e restando uma considerável quantidade de um resíduo sólido escuro. Este foi tratado a quente com uma solução de carbonato de sódio, a solução filtrada da parte insolúvel foi acidulada com ácido clorídrico, precipitando então pequenos cristais brancos de ácido benzóico de P.F. 119-121°, e depois de

juntar à solução um pouco de acetato de sódio sólido, cloreto de potássio e nitrato de potássio houve formação de um precipitado amarelo de cobaltinitrito de potássio.

A substância líquida tratada com perhidrol em ácido acético glacial deu uma substância cristalizada de P.F. 127-128° não havendo depressão quando se misturou com difenil-sulfona autêntica. Rendimento do difenil-sulfeto 0,36 gr (21% do teórico).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Einwirkung von **Raneykobalt** und **Raneyeisen** auf Diphenyldisulfid und Phenylthiobenzoat bildet sich Diphenylsulfid. Beide Metalle sind weniger reaktiv als Raneynickel und zwar nimmt die Reaktivität in der Reihenfolge $Ni > Co > Fe$ ab. Aus Phenylthiobenzoat wird auch Benzoesäure, besonders reichlich in Gegenwart von Raneyeisen, gebildet, wodurch sich das Verhalten dieser Metalle auch qualitativ von dem des Raneynickels unterscheidet.

SUMMARY

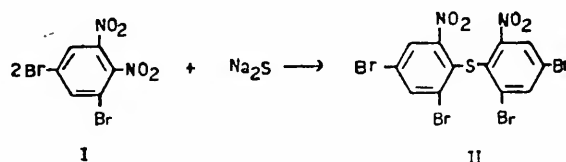
The action of **Raney** cobalto and **Raney** iron upon Diphenyldisulfide and Phenylthiobenzoate leads to the formation of Diphenylsulfide. Both metals are less reactive than **Raney** nickel the reactivity decreasing $Ni > Co > Fe$. Phenylthiobenzoate yields also benzoic acid especially in the presence of **Raney** iron. This is a qualitative difference in the behavior of **Raney** nickel on one side and **Raney** iron and **Raney** cobalt on the other.

Recebido em 4 de dezembro de 1957.

ALGUNS DIFENIL-SULFETOS ORTO-TETRA-SUBSTITUIDOS

BLANKA WLADISLAW e HEINRICH HAUPTMANN

Derivados do difenil-sulfeto, substituídos em tôdas as quatro posições orto, são muito pouco conhecidos. BLANKSMA¹ obteve pela reação do 1,2-dinitro-3,5-dibromobenzeno (I), com sulfeto de sódio, uma substância à qual atribui a estrutura de de um 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto (II). O



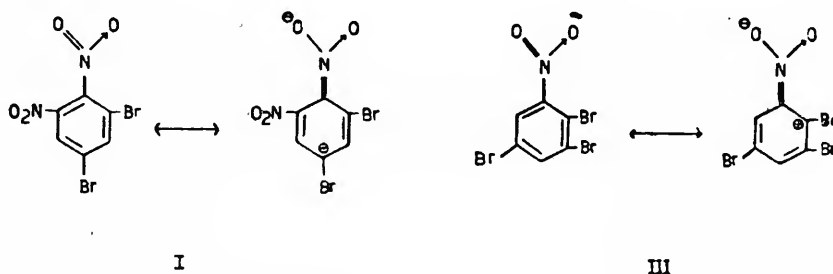
produto foi descrito como amorfo e seu ponto de fusão indicado como sendo “cerca de 90°C”, o que deixou dúvidas não somente sobre a sua pureza, como também sobre sua identidade, pois de um derivado do difenil-sulfeto que contém quatro átomos de bromo e dois nitrogrupos, esperar-se-ia um ponto de fusão mais elevado. Isto tanto mais quanto o 2,2'-dinitro-4,4'-dibromodifenil-sulfeto funde a 163-165°C, conforme indicações do próprio BLANKSMA², pois é pouco provável que o dibromoderivado funda a temperatura mais alta do que o tetrabromo composto.

De fato, considerando a molécula do 1,2-dinitro-3,5-dibromobenzeno (I), nada indica que o nitrogrupo na posição 2 seja numa substituição nucleófila mais facilmente eliminado

1) J. J. Blanksma, Rec. 20, 414 (1902), C. 1902 I, 418, Rec. 27, 25-41 (1908), C. 1908 I, 725.

2) J. J. Blanksma, Rec. 20, 399 (1902), C. 1902 I, 417.

do que um dos dois átomos de bromo, especialmente o em posição 5, que além de ser labilizado pelo efeito mesômero do nitrogrupo, em posição 2, é certamente o estericamente menos impedido, enquanto que o nitrogrupo em posição 2 sofre o impedimento estérico mais forte.

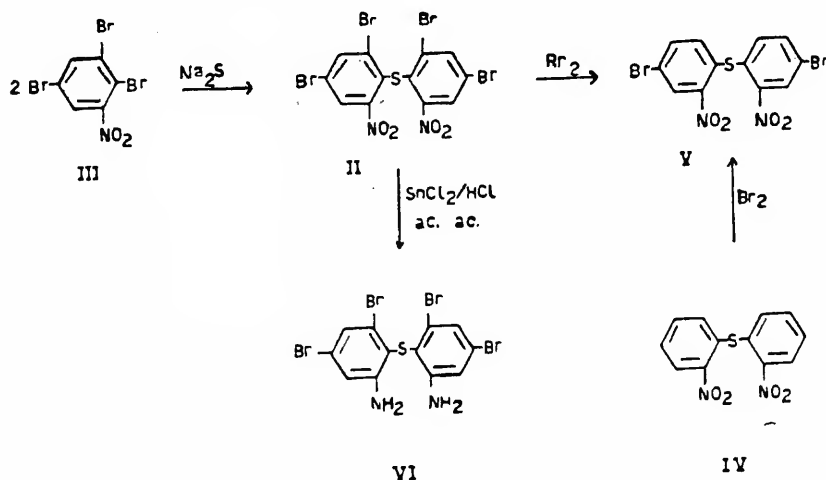


Um composto de partida mais apropriado parecia ser, pois, o 2,3,5-tribromonitrobenzeno^{3,4} (III), em que o bromo em posição 2 seria eliminado com relativa facilidade numa substituição nucleófila, dada a influência do nitrogrupo em posição 1. Os bromos nas posições 3 e 5, embora estericamente menos impedidos não são tão reativos uma vez que eles se acham em posição meta em relação ao nitrogrupo, posição esta em que o efeito *-M* do mesmo não se faz perceber. A reação com sulfeto de sódio deveria se dar, portanto, de preferência na posição 2. Era necessário, porém, evitar a redução do nitrogrupo, razão pela qual, quando se executou a reação, foi empregada uma quantidade de sulfeto de sódio menor do que a calculada.

Aquecendo, sob refluxo, em solução alcoólica, uma mistura de 2,3,5-tribromonitrobenzeno e sulfeto de sódio, obteve-se em rendimento de 20,3% uma substância bem cristalizada, de cor amarela que fundiu a 212°C e cujo conteúdo em bromo estava de acordo com o calculado para um [dinitrotetrabromodifenil]-sulfeto.

3) H. A. J. Scoutissen, J. Am. Chem. Soc. 55, 4532 (1933).

4) Ad. Claus e R. Wilbaum, J. pr. Chem. [2] 56, 48; C. II 1897, 705.



As propriedades do composto, completamente diferentes das do obtido por BLANKSMA, tornaram uma prova da estrutura independente indispensável. Para tal, submeteu-se o 2,2'-dinitrodifenil-sulfeto (IV), que havia sido obtido por NIETZKI⁵, a uma bromação em presença de ferro, da qual resultaram dois compostos. Um fundia a 163-165°C e era, portanto, o 2,2'-dinitro-4,4'-dibromodifenil-sulfeto³ (V); o outro fundia a 210°C e era idêntico ao produto II, obtido a partir do 2,3,5-tribromonitrobenzeno na reação com sulfeto de sódio, pois a mistura dos dois fundiu a 210-212°C, não mostrando, portanto, abaixamento do ponto de fusão.

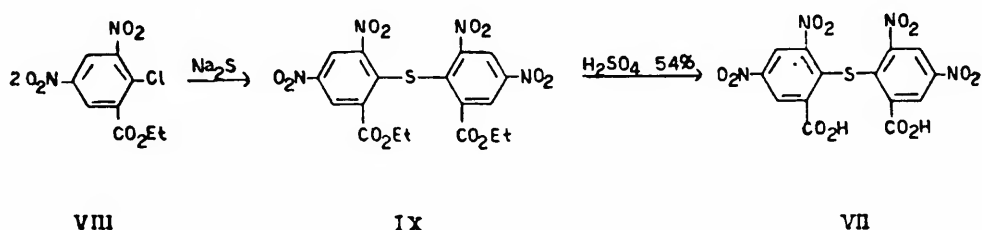
O produto obtido por BLANKSMA não foi portanto o 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto mas provavelmente uma mistura de várias substâncias. Esta hipótese é sugerida pelo seu baixo ponto de fusão e pelo seu carácter amorfo e está de acordo com a idéia de que a reatividade dos diversos substituintes não é suficientemente diferente para permitir a reação somente numa posição.

A redução do 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto ao diaminocomposto correspondente mostrou-se bastante difícil. Tratamento com estanho ou zinco e ácido clorídrico

5) R. Nietzki e H. Bothof, B. 29, 2774 (1896).

não alterou o dinitroderivado, que foi recuperado sem modificação. Com zinco em ácido acético obteve-se um produto cuja purificação não pôde ser conseguida. Finalmente, o tratamento do 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto com cloreto de estanho e gás clorídrico em ácido acético glacial⁶ permitiu isolar o 2,2'-diamino-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto (VI) de P.F. 228°C em rendimento de 22,2%.

Um outro difenil-sulfeto tetra-substituído nas quatro posições orto e que possuiria grupos reativos seria o 2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto (VII). Para a sua síntese, partiu-se do 2-cloro-3,5-dinitrobenzoato de etila (VIII), que foi deixado reagir com sulfeto de sódio. O 2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto (IX), de P.F. 183-185°C, foi obtido em 45% de rendimento. A saponificação com hidróxido de sódio aquoso ou alcoólico não conduzia ao composto desejado, obtendo-se produtos oleosos escuros.



Isto está de acôrdo com a observação de INGERSOLL⁷, de que o éster dimetílico do ácido 6,6'-dinitrodifênico também se decompõe pelo tratamento com álcali.

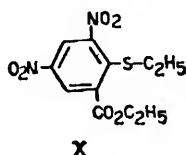
Com ácido sulfúrico 54%⁸, porém, o éster pôde ser hidrolizado, obtendo-se em rendimento de 33,8% o 2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto, que fundiu entre 270-274°C. Este composto não pôde ser preparado diretamente a partir do ácido 2-cloro-3,5-dinitrobenzóico livre. Quando esta substância foi tratada com sulfeto de sódio, observou-se

6) E. D. Amstutz, E. A. Fehnel e J. W. Woods, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1923 (1947).

7) A. W. Ingersoll e J. R. Little, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2124 (1934).

8) J. Kenner e W. V. Stubbings, J. Chem. Soc. 1921, 593.

desprendimento de gás sulfídrico e o produto de reação continha sódio e não fundiu até 368°C. Quando êle foi submetido ao tratamento com álcool etílico e ácido sulfúrico, obteve-se uma substância que fundiu a 244-245°C. e que, pela análise e propriedades parecia ser o éster etílico do ácido 3,5-dinitro-2-etil-mercaptobenzóico (X).



Embora as duas sínteses tenham conduzido às substâncias desejadas, as grandes dificuldades encontradas durante a execução das reações e os rendimentos relativamente baixos alcançados não tornam os caminhos escolhidos muito apropriados para a síntese de dissulfetos tetra-substituídos nas posições orto. Parece que, em todos os casos, o impedimento estérico ao redor do substituinte na posição 2 é relativamente grande, de sorte que nem o efeito ativante de outros substituintes, por exemplo dos nitro-grupos, é capaz de facilitar a reação.

PARTE EXPERIMENTAL

2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto (II) — A uma solução quente de 30 gr. de 2,3,5-tribromonitrobenzeno^{3,4} em 200 ml de etanol, adicionou-se, às gotas, uma solução de 9 gr. de sulfeto de sódio em 10 ml de água.

A solução foi aquecida a refluxo, em banho-maria, durante 7 horas. Depois do resfriamento, o produto amarelo, cristalizado foi filtrado e recristalizado de álcool. P.F. 207-210°C. Recristalizado de ácido acético glacial P.F. 212°C.

Rendimento 5 gr. (20,3% do teórico).

Calculado para $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$: Br 54,3%

Encontrado: Br 54%

Bromação de 2,2'-dinitrodifenil-sulfeto — A uma solução de 0,4 gr. de 2,2'-dinitrofenil-sulfeto⁵ em 50 ml de ácido acético glacial, adicionaram-se 2 gr. de ferro em pó, e gotejaram-se 1,2 gr. de bromo em 10 ml de ácido acético glacial. A mistura foi agitada durante 5 horas à temperatura ambiente, separada do ferro por decantação e jogada em água. O produto amarelo foi separado pela filtração e recristalizado de álcool. P.F. 210-212°C. P.F. em mistura com 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto obtido em experiência anterior, 210-212°C.

Pela concentração do filtrado obteve-se uma substância cristalizada, de P.F. 163-165°C. (P.F. do 2,2'-dinitro-4,4'-dibromodifenil-sulfeto: 165°C¹).

2,2'-diamino-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto (VI) — Passou-se uma corrente de gás clorídrico através de uma suspensão de 2 gr. de cloreto de estanho II em 10 ml de ácido acético glacial. Quando a solução tornou-se homogênea, adicionou-se, às gotas, uma solução de 0,5 gr. de 2,2'-dinitro-4,4',6,6'-tetrabromodifenil-sulfeto dissolvidos em 10 ml de ácido acético glacial. Esta solução foi agitada durante uma hora à temperatura ambiente e durante três horas, com aquecimento, a refluxo.

Resfriou-se e extraiu-se com éter. Evaporou-se a solução etérica seca e recristalizou-se o resíduo do álcool etílico. Obteve-se substância branca do P.F. 228°C.

Rendimento 0,1 gr. (22,2% do teórico).

Calculado para $C_{12}H_8N_2Br_4S$: N 5,2%

Encontrado: N 4,84%

Pela redução com zinco e ácido acético glacial obteve-se produto sólido, de P.F. 70-105°C (depois de várias recristalizações de etanol). A redução com estanho ou zinco e ácido clorídrico concentrado forneceu 95% do produto de partida.

2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto (IX) — 23,5 gr. de 1-cloro-2-carboxi-4,6-dinitrobenzeno⁹ foram tratados com 9,4 gr. de sulfeto de sódio da maneira como foi descrito

9) A. Purgotti, A. Contardi, G. 32, I, 574 (1902).

anteriormente. Obteve-se um produto amarelo que recristalizado de benzeno fundiu a 183-185°C.

Rendimento: 9,8 gr. (45% do teórico).

Calculado para $C_{18}H_{14}O_{12}N_4S$: S 6,27%

Encontrado: S 6,25%

Reação do ácido 2-cloro-3,5-dinitrobenzóico com sulfeto de sódio - 10 gr. do ácido 2-cloro-3,5-dinitrobenzóico¹⁰ tratados com 4 gr. de sulfeto de sódio, como nas experiências anteriores, forneceram um produto escuro e amorfo. Reprecipitado de etanol não fundiu até 386°C. Durante a reação houve despreendimento de gás sulfídrico. 0,1 gr. deste composto foi aquecido a refluxo, durante 5 horas, com 10 ml de etanol absoluto e 0,25 ml de ácido sulfúrico concentrado. Ao resfriar, precipitou um produto vermelho cristalizado. Recristalizado de etanol fundiu a 244-245°C.

Calculado para $C_{11}H_{12}N_2O_6S$: N 9,33%

Encontrado: N 9,65%

2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto, (VII) — 29,7 gr. de 2,2'-dicarboxi-4,4',6,6'-tetranitrodifenil-sulfeto, em mistura com 7500 ml de ácido sulfúrico concentrado e 6375 ml de água, foram aquecidos a refluxo, com agitação, até dissolução completa (24 horas). O ácido, que se separou, depois do resfriamento, foi purificado por meio de 4 recristalizações de ácido acético glacial. P.F. 270-274°C.

Rendimento: 8,8 gr. (33,8% do teórico).

Calculado para $C_{14}H_6O_2N_4S$: S 7,03%

Encontrado: S 6.63%

Aquecimento do éster com álcali aquoso ou alcóolico forneceu produto oleoso e escuro.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus 2,3,5-Tribromnitrobenzol und Natriumsulfid wird 2,2'-Dinitro-4,4',6,6'-tetrabromdiphenyl hergestellt, das von dem von Blanksma beschriebenen Produkt verschieden ist. Seine Konstitution wird durch

10) F. Ullmann, A., 366, 82.

Bromierung des 2,2'-Dinitrodiphenylsulfids sichergestellt. Es lässt sich mit Stannochlorid und Chlorwasserstoffgas in Eisessig zur entsprechenden Diaminoverbindung reduzieren. Aus 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäureäthylester wird durch Reaktion mit Natriumsulfid der 4,4',6,6'-Tetranitrodiphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäureester hergestellt, der sich nicht in alkalischer Lösung, wohl aber mit 54% Schwefelsäure zur freien Dicarbonsäure verseifen lässt.

SUMMARY

2,2'-Dinitro-4,4',6,6'-tetrabromdiphenyl synthesized from 2,3,5,-tribromnitrobenzol and sodium sulfide differs from the substance described by Blanksma. Its structure is demonstrated by bromination of 2,2'-dinitrodiphenylsulfide. With stannous chloride and gaseous hydrogen chloride in glacial acetic acid it is reduced to the corresponding diaminocompound. Ethyl-4,4',6,6'-tetranitrodiphenylsulfid-2,2'-dicarboxylate is obtained from 2-chlor-3,5-dinitrobenzene by reaction with sodium sulfide. It is saponified to the free acid by 54% sulfuric acid but decomposes in alkaline solution.

Recebido em 30 de setembro de 1957.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIOCIANATO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

PASCHOAL SENISE e MADELEINE PERRIER

INTRODUÇÃO

Estudos espectrofotométricos de soluções aquosas contendo ions de cobalto(II) e tiocianato, feitos na região do espectro visível, revelaram a formação de complexos consecutivos, a partir do par iônico CoSCN^+ (1-4).

Em trabalho recente⁽⁵⁾, mostramos a conveniência de estudar a banda de absorção que se observa na região do ultravioleta, sempre que pequenas quantidades de tiocianato são adicionadas a soluções de ions de cobalto(II).

Essa banda, com máximo em $273 \text{ m}\mu$ (figura 1), é devida à formação do cátion CoSCN^+ e foi por nós utilizada para a determinação da constante de estabilidade do referido ion.

Em virtude das características bastante favoráveis da mencionada banda de absorção, pensamos em aproveitar o fenómeno para a determinação analítica de tiocianato. As investigações foram levadas a efeito em meio aquoso e aquoso-orgânico e os resultados são relatados no presente trabalho

PARTE EXPERIMENTAL

Aparelhos e reagentes. — Todas as medidas foram executadas num espectrofotômetro BECKMAN, modelo DU, com cubas de sílica de 1,00 cm de espessura.

1) A. v. Kiss e P. Csokan, Z. physik. Chem., A 186, 239 (1940).

2) M. Lehné, Bull. soc. chim. France, 76 (1951).

3) A. K. Babko e O. F. Drako, Zhur. Obshechi Khim., 20, 228 (1950); C. A., 44, 5684 (1950).

4) P. W. West e C. G. De Vries, Anal. Chem., 23, 334 (1951).

5) P. Senise e M. Perrier, J. Am. Chem. Soc., 80, 4194 (1958).

O perclorato de cobalto foi preparado a partir de carbonato de cobalto em excesso e ácido perclórico. A solução, filtrada após aquecimento, foi submetida a evaporação lenta e os

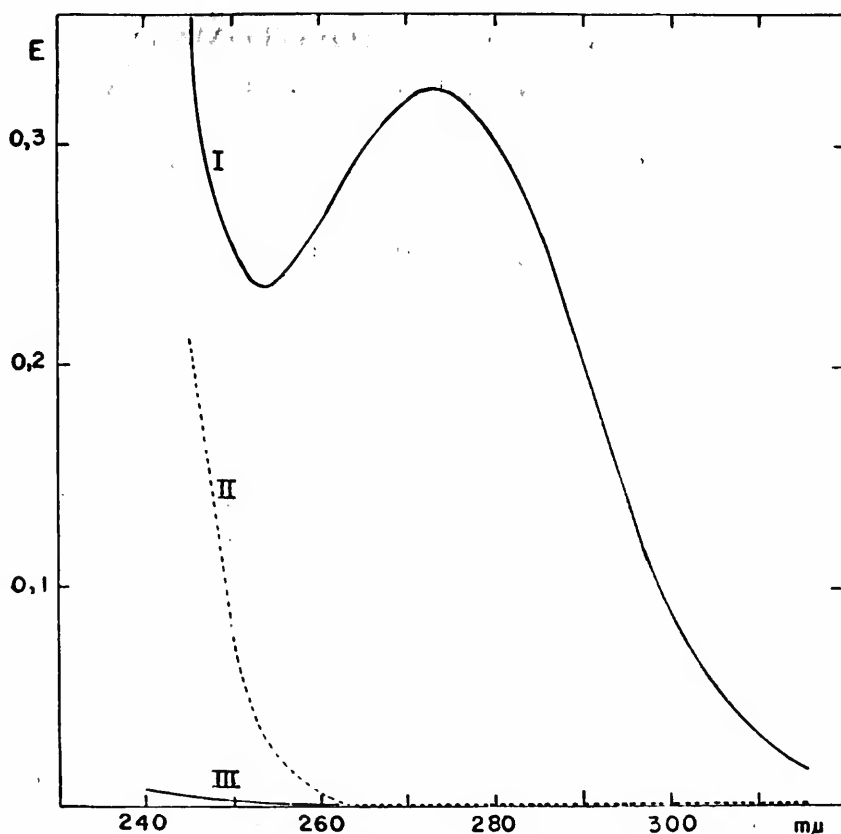


Fig. 1 — Espectros de absorção no ultravioleta. Curva I: perclorato de cobalto 0,08 M + tiocianato de sódio 0,002 M; curva II: tiocianato de sódio 0,002 M; curva III: perclorato de cobalto 0,08 M.

cristais, separados ao resfriar, foram recolhidos sobre filtro de placa porosa, secos ao ar e, posteriormente, em dessecador, sobre cloreto de cálcio. Obteve-se assim o $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O teor de cobalto das soluções aquosas do sal obtido, foi controlado, quando necessário, por determinação gravimétrica com α -nitroso β -naftol⁽⁶⁾.

6) C. Mayr e F. Feigl, Z. anal. Chem., 90, 15 (1932); cf. F. Welcher, "Organic Analytical Reagents", Vol. III, D. Van Nostrand Co., New York, N. Y. 1949, p. 303.

As soluções saturadas de perclorato de cobalto nos diversos solventes, foram obtidas deixando o composto sólido em contacto com o respectivo solvente durante pelo menos uma noite e aproveitando a solução separada por decantação.

O tiocianato de sódio empregado foi previamente libertado de traços de ferro, por meio de repetidas extrações com éter etílico, a partir de soluções aquosas concentradas. Dessas soluções, após purificação, foi reobtido o sal sólido por cristalização. O composto cristalizado foi secado em dessecador, sobre ácido sulfúrico.

Todos os solventes usados foram previamente destilados.

Os demais reagentes, ocasionalmente usados, todos de pureza analítica, foram empregados sem ulteriores purificações.

As soluções foram sempre aciduladas com ácido perclórico.

RESULTADOS

Estudo do método em meio aquoso. — A grande solubilidade do perclorato de cobalto em água e o fato de suas soluções — mesmo as moderadamente concentradas — não absorverem praticamente na região considerada, levaram-nos a preferir o perclorato a outros sais de cobalto, no decorrer deste estudo.

Embora se empregasse sempre excesso de ions de cobalto, para impedir a formação de qualquer complexo, além do ion CoSCN^+ , foi estudado o efeito da variação de concentração de perclorato de cobalto em séries distintas de experiências. Em cada uma dessas séries, foi investigada a proporcionalidade entre concentração de tiocianato e valor da extinção, tendo-se verificado sempre obediência à lei de *Beer*, dentro de apreciável intervalo de concentração. Claro é que a sensibilidade da medida, ou seja, a magnitude do valor da extinção correspondente a uma dada concentração de tiocianato, depende da concentração de ions de cobalto escolhida. No gráfico da figura 2, são apresentados valores relativos a duas concentrações diferentes de cobalto.

Os valores mais elevados de extinção foram obtidos com soluções 2,35M de perclorato de cobalto e estão, em parte, reunidos na figura 3. Cumpre aqui mencionar, que soluções de perclorato de cobalto dessa concentração já apresentam apre-

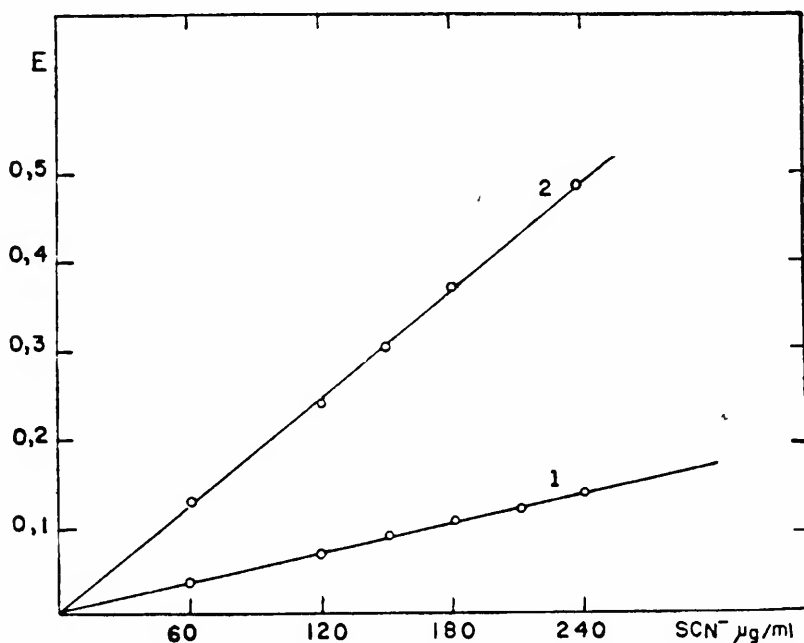


Fig. 2 — Verificação da lei de Beer. Curva 1: perclorato de cobalto 0,1 M; curva 2: perclorato de cobalto 0,5 M; $\lambda = 273 \text{ m}\mu$.

ciável absorção na região considerada. Verificou-se, porém, que tal fato não constitui inconveniente, desde que a leitura se faça contra um branco exatamente correspondente.

Tendo estudo anterior⁽⁵⁾ demonstrado que a variação da acidez não afeta o resultado, sempre que se trabalhe em pH abaixo de 3, não nos preocupamos em controlar rigorosamente a acidez do meio e trabalhamos geralmente no intervalo de pH de 0 a 2.

As soluções são perfeitamente estáveis, conservando o seu poder de absorção durante meses. A reação sendo instantânea, não se torna necessário qualquer controle de tempo.

A precisão do método é ótima, como se depreende do fato de, em mais de vinte determinações, completamente independentes, com soluções contendo $12,0 \mu\text{g/ml}$ de tiocianato, as medidas espectrofotométricas se terem reproduzido dentro de desvios insignificantes.

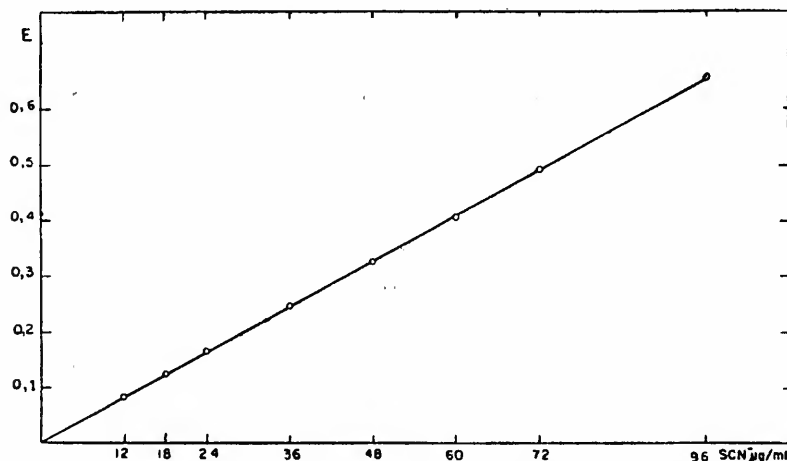


Fig. 3 — Verificação da lei de Beer. Perclorato de cobalto $2,35 \text{ M}$; $\lambda = 273 \text{ m}\mu$.

Interferências. — O efeito de outros ânions foi estudado de maneira sistemática e foi verificado que, além do perclorato, é bastante elevado o índice de tolerância do ion sulfato e apreciável o do cloreto.

Na tabela I estão reunidos os resultados obtidos no estudo feito com duas concentrações diferentes de tiocianato, que indicam o teor máximo de cada ion considerado a fim de que o erro analítico se mantenha abaixo de 3%.

Dos ions cujo limite de tolerância é praticamente nulo, ou muito baixo, alguns podem ser facilmente eliminados em operações preliminares. Assim, no caso do cianeto, basta um aquecimento prévio da solução ácida. O ion sulfito pode ser oxidado a sulfato com água oxigenada diluída (3%) em meio ácido, sob ligeiro aquecimento. O iodeto também é eliminável por oxidação em solução ácida com água oxigenada

Tabela I

Limite de tolerância, em μg , de diferentes ânions.

Anion interferente	Concentração de tiocianato presente	
	μg 12,0	36,0
Sulfato	4128	6880
Cloreto	3500	5460
Brometo	1900	2000
Acetato	1000	2500
Fluoreto	520	1000
Citrato	500	1000
Borato	500	700
Tartarato	400	600
Fosfato	100	120
Arsenato	100	80
Nitrato	50	80
Iodeto	50	50
Cianeto	0	0
Nitrito	0	0
Sulfito	0	0
Tiosulfato	0	0
Oxalato	0	0

diluída (3%) e subsequente extração do iodo formado com clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

Mediante a técnica descrita acima, foi possível determinar tiocianato em soluções que continham 12 μg de ion tiocianato por ml e, respectivamente, 750 μg de cianato por ml, 550 μg de sulfito por ml ou 2000 μg de iodeto por ml.

Quanto à influência de cátions, verificou-se que íons de níquel não interferem, assim como íons de zinco, magnésio e outros. Mesmo em casos, porém, em que ocorra interferência, como por exemplo com ferro(III), chumbo, estanho, etc. é fácil eliminar tais íons por tratamento prévio da solução original com carbonato de sódio, a quente. O precipitado

formado é filtrado e o tiocianato determinado normalmente na solução restante, depois de convenientemente acidulada.

O processo que acabamos de descrever foi aplicado a soluções contendo grande excesso de íons de ferro(III), chumbo, estanho, alumínio, cádmio, quer isoladamente, quer em conjunto. Em todos os casos foram obtidos resultados normais de determinação dentro da precisão costumeira.

O ion amônio não interfere diretamente na reação, pois não provoca variação do poder de absorção do meio, porém, devido ao uso de soluções concentradas de perclorato de cobalto, pode ocorrer precipitações de perclorato de amônio. É pois, conveniente, proceder à eliminação preliminar do ion amônio, quando presente.

Estudo do método em meio aquoso orgânico. — Paraceu-nos interessante estudar o comportamento da reação também em meio preponderantemente não aquoso, empregando solventes orgânicos miscíveis com água que não apresentassem absorção na região do ultravioleta e que, ao mesmo tempo, pudessem dissolver apreciável quantidade de perclorato de cobalto, bem como de outros sais inorgânicos.

Pensamos poder reduzir, dessa maneira, a dissociação do ion CoSCN^+ e, conseqüentemente, intensificar o poder de absorção, para alcançar maior sensibilidade na determinação analítica.

Foram experimentados os seguintes solventes: metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol e tetrahidrofurano.

A fim de estudar melhor o efeito do solvente, procurou-se reduzir, tanto quanto possível, o volume da solução aquosa original contendo tiocianato.

Na maioria dos casos, a parte aquosa constituia menos de um décimo do volume total. Verificou-se que pouca influência têm metanol, etanol e tetrahidrofurano e que o efeito mais acentuado se obtém com os glicóis. Na figura 4 são apresentados resultados obtidos em meios diferentes e comparados com os determinados em solução aquosa. A fim de poder adotar uma base de comparação dentro de critério de

ordem essencialmente prática, foi tomado sempre, em cada prova, o mesmo volume de solução saturada de perclorato de cobalto no respectivo solvente, sem considerar as diferenças de solubilidade do sal nos diferentes meios.

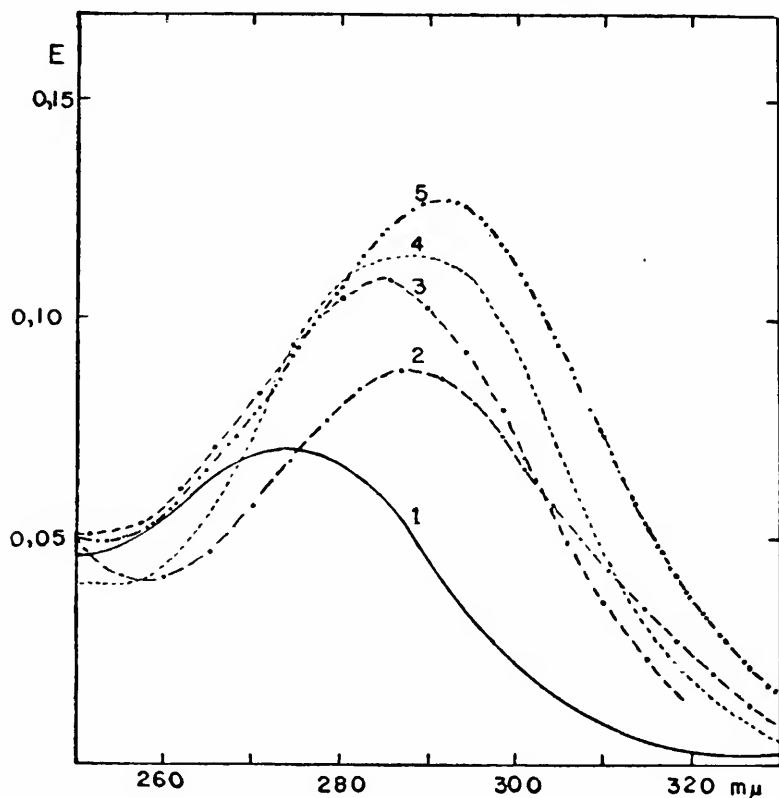


Fig. 4 — **Estudo da influência do solvente.** Todas as amostras foram preparadas a partir de 0,5 ml de solução acidulada de tiocianato de sódio, 2,0 ml de solução saturada de perclorato de cobalto no solvente considerado e o volume de 5,0 ml completado com o mesmo solvente, ou seja, curva 1) água; curva 2) propanol; curva 3) etilenoglicol; curva 4) propilenoglicol; curva 5) dietilenoglicol. Concentração de tiocianato em todas as amostras: 12,0 $\mu\text{g SCN}^-/\text{ml}$.

O exame do gráfico mostra que o solvente orgânico provoca a intensificação da absorção com deslocamento do máximo para comprimentos de onda ligeiramente mais elevados. Verificou-se, porém, que o aumento do poder de absorção ocorre também por influência de outros ânions, além do tiocianato, baixando, em consequência, o limite de tolerância dos

mesmos em relação ao processo em meio aquoso. Em alguns casos a tolerância diminui devido à menor solubilidade de alguns sais, como ocorre, por exemplo, com cloreto e nitrato em propanol, cloreto em isopropanol ou sulfato em tetrahydrofurano.

Cumpra ressaltar, em parte, o comportamento em propilenoglicol. Pois, nesse meio, a tolerância a cloreto é praticamente a mesma. Assim, o limite encontrado na determinação de tiocianato em concentração de 12 $\mu\text{g/ml}$ é igualmente de 3.500 μg de cloreto por ml. Mas já o mesmo não acontece em relação ao ion sulfato, para o qual o referido valor de tolerância se reduz a apenas 480 μg de sulfato por ml.

Método de trabalho recomendado. — Em consequência dos estudos feitos, recomendamos proceder de acordo com as indicações abaixo.

A 3,5 ml de solução de perclorato de cobalto, num balão volumétrico de 5 ml, adicione-se 1.0 ml da solução original acidulada e complete-se o volume. Leia-se a transmissão em 273 $m\mu$ contra um branco preparado exatamente da mesma maneira.

A concentração da solução de perclorato de cobalto será escolhida de acordo com a sensibilidade desejada, podendo-se chegar até à solução saturada.

Estando presentes cianetos, sulfitos ou iodetos proceda-se à eliminação prévia dos mesmos, conforme descrito acima.

Cátions de metais pesados também devem ser eliminados preliminarmente por precipitação com carbonato de sódio, de acordo com técnica já indicada.

CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES GERAIS

Os resultados relatados, mostram que a determinação do ion tiocianato em solução aquosa pelo método proposto é muito simples, rápida e precisa.

Quanto aos interferentes, dentre os ânions inorgânicos mais comuns é o nitrato que constitui a interferência mais séria, sendo importante assinalar, para fins de ordem prática,

apreciável tolerância a cloreto. Com efeito, dos dados apresentados resulta que $12,0 \mu\text{g}$ de tiocianato podem ser determinados em meio ácido que tenha um teor de cloreto aproximadamente correspondente ao de uma solução decinormal, sendo que a determinação de maiores concentrações de tiocianato pode ser feita na presença de quantidades mais elevadas de cloreto.

A sensibilidade e, conseqüentemente, a região de concentração de tiocianato à qual o método é aplicável, depende da concentração da solução de perclorato de cobalto usada. Variando o teor de cobalto, podem-se, pois, escolher as condições mais apropriadas aos diferentes casos. Por essa razão, ao recomendar o método de trabalho, não indicamos a concentração da solução de perclorato de cobalto, a qual, aliás, não precisa necessariamente ser conhecida, bastando que se use a mesma solução no preparo da curva padrão. Também é possível trabalhar com sulfato de cobalto em lugar de perclorato. Sendo, porém, consideravelmente menor a solubilidade do sulfato, a sensibilidade que se pode atingir com perclorato é muito maior.

Os resultados mostram que o método não é recomendável para a determinação de soluções que, após a diluição final, tenham teor inferior a $10 \mu\text{g}$ de tiocianato por ml.

Depreende-se ainda do estudo feito, que o emprego de solventes orgânicos miscíveis com água, para estender a possibilidade da determinação analítica a concentrações mais baixas de tiocianato, não é recomendável na prática, por ser mais acentuado o efeito dos ions interferentes. Mesmo no caso do propilenoglicol, em que a tolerância a cloreto é idêntica à observada em meio aquoso, o aumento da sensibilidade é ainda pequeno para compensar o efeito das demais interferências e certa dificuldade que o trabalho experimental apresenta em virtude, principalmente, da viscosidade do solvente.

Agradecimento — Os autores agradecem à Fundação Rockefeller e ao Conselho Nacional de Pesquisas as subvenções recebidas no decorrer deste trabalho.

SUMÁRIO

É apresentado um método simples e rápido de determinação de tiocianato, pelo aproveitamento de banda de absorção no ultravioleta devida ao ion CoSCN^+ . A solução acidulada é adicionada a solução de elevada concentração de perclorato de cobalto e a extinção é medida contra um branco em 273 $\text{m}\mu$. A tolerância a cloreto é apreciável e bastante elevada com relação a sulfato. Nitrato e alguns outros ions interferem. Dentre estes, cianeto, iodeto e sulfito são facilmente elimináveis por tratamento preliminar. O método presta-se à determinação de tiocianato até o limite inferior de 10 $\mu\text{g/ml}$, na solução submetida à medida espectrofotométrica.

A reação foi também estudada em meio aquoso-orgânico, tendo sido observado aumento da sensibilidade principalmente em meios tais como água-etilenoglicol ou água-propilenoglicol. O efeito dos ions interferentes, porém, também é geralmente mais acentuado em tais soluções, razão por que a determinação em meio aquoso-orgânico não é recomendada.

SUMMARY

Use has been made of the absorption band in the near ultraviolet of the CoSCN^+ ion⁽⁵⁾ to develop a simple and rapid method of determination of thiocyanate. An aliquot of the acidic solution is added to a solution containing a high concentration of cobalt(II) perchlorate and absorbance is read against a blank at 273 $\text{m}\mu$. The determination can be carried out in the presence of considerable amounts of chloride and of even higher amounts of sulfate. Nitrate as well as other ions do interfere. Among interfering ions cyanide, iodide and sulfite can be easily removed by preliminary treatments. The method is well suited for the accurate determination of as low concentrations of thiocyanate as 10 $\mu\text{g/ml}$ in the final dilution.

A study of the reaction in aqueous-organic solutions has shown that higher sensitivity can be attained in mixed solvent media such as water-ethylene glycol or water-propylene glycol. However, the effect of interfering ions being usually more pronounced, the determination of thiocyanate in such media is not recommended.

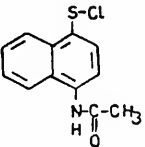
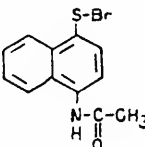
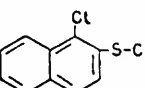
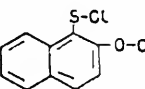
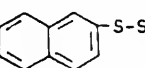
Recebido em 1.º de março de 1959.

SÔBRE A REATIVIDADE DO CLORETO E DO TIO- CIANATO DE 1-BROMO-2-NAFTALENO SULFENILA*

LUIZ R. M. PITOMBO

N. KHARASH⁽¹⁾ e colaboradores, em 1946, publicaram uma extensa monografia, intitulada "Ácidos sulfênicos e seus derivados", na qual enumeraram os diversos cloretos, brometos,

TABELA I

DERIVADO SULFÊNICO	BIBLIOGRAFIA
 Isolado	2
 Isolado	2
 Isolado; examinada sua reatividade	3,4
 Usado como intermediário em sínteses	5
 Isolado	6,7

*) Baseado na tese apresentada pelo autor à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, dirigida pelo saudoso Prof. H. RHEIN-BOLDT, para obtenção do grau de "Doutor em Ciências" (1954). Trabalho apresentado na VI Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (1954).

1) Kharasch, N., Potempa, J. S. e Wehrmeister, H. L., *Chem. Rev.* 39, 269 (1946).

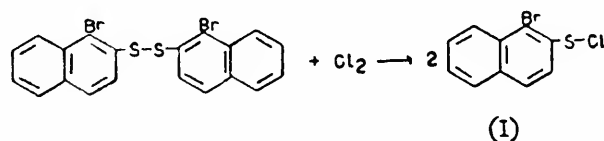
iodetos e tiocianatos de sulfenila ($R-S-X$, $X=Cl, Br, I, SCN$) até então conhecidos.

Entretanto, examinando a referida monografia e a literatura em geral, verificou-se que existiam poucos dados relativos aos haletos e pseudo-haletos de sulfenila naftalênicos. A tabela I ilustra esta afirmação.

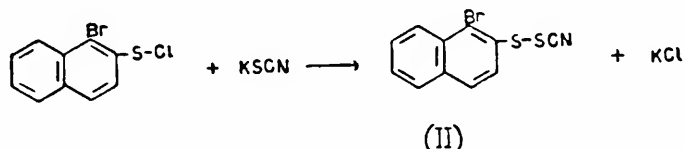
Como indica a tabela acima, o único trabalho que relata detalhadamente o estudo das reações de um derivado sulfênico do naftaleno é o de ZINKE e EISMAYER⁽³⁾.

Resolveu-se então sintetisar o *cloreto* e o *tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila* e examinar comparativamente a reatividade de ambos.

Na preparação do novo haleto de sulfenila, seguiu-se um caminho diferente do de ZINCKE e EISMAYER⁽³⁾ e de LECHER e HOLSCHNEIDER⁽⁴⁾. Enquanto êstes cloraram o 2-tionaftol, preparou-se o *cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila* (I) pela clorólise do respectivo dissulfeto.



Para se obter o *tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila* (II), executou-se a reação do cloreto correspondente com tiocianato de potássio. O novo tiocianato de sulfenila é relativamente estável em água fria, decompondo-se em água quente. Pela hidrólise alcalina forneceu dissulfeto e ácido sulfínico.



2) Zinke, T. e Schütz, F., *Ber.* 45, 471 (1912).

3) Zinke, T. e Eismeyer, K., *Ber.* 51, 751 (1918).

4) Lecher, H., Holschneider, F., Koberle, K., Speer, W. e Stoecklin, P., *Ber.* 58, 409 (1925).

5) Warren, L. A. e Smiles, S., *J. Chem. Soc.* 1931, 914.

6) Lecher, H. e Wittwer, M., *Ber.* 55, 1474 (1922).

7) Rheinboldt, H. e Motzkus, E. *Ber.* 72, 657 (1939).

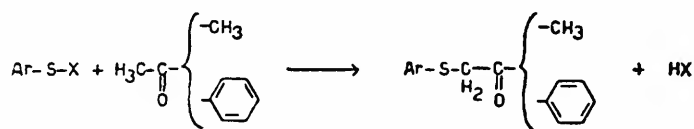
Conforme as experiências executadas por ZINCKE e EISMAYER⁽³⁾ com o derivado clorado, examinou-se a reatividade do haleto e do pseudo-haleto de sulfenila com metil-cetonas, fenóis, amoníaco, aminas aromáticas primárias, *N*-dialquilanilinas e certos sais metálicos.

1) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com metil-cetonas*

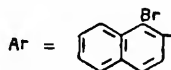
As reações com acetona e acetofenona foram instantâneas, pois apenas ao se dissolver, a frio, o novo cloreto de sulfenila em excesso do reagente, a solução se descorou imediatamente. Aqui já se observou uma grande diferença de reatividade em relação ao derivado clorado correspondente de ZINCKE⁽³⁾, pois êle para executar a condensação do seu composto com acetona, precisou aquecer para que a solução se descorasse.

Analogamente às reações do novo haleto, foram feitas as condensações do tiocianato de sulfenila com acetona e acetofenona. Esta duas reações se processaram após 24 horas à temperatura ambiente.

Nestas duas reações, o tiocianato de sulfenila apresentou um comportamento análogo ao do cloreto, mostrando-se, porém, menos reativo.



X = Cl, SCN



(II) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com fenóis*

Os haleto de sulfenila reagem com fenóis de um modo que lembra os sais de diazônio⁽¹⁾. Quando, no fenol a posição

“para” ao grupo hidroxílico estiver livre, será lá que se dará a condensação; mas se este lugar estiver ocupado, a reação se processará na posição “orto” em relação ao grupo fenólico (8),(9),(10),(11). Desta maneira, formam-se *p*- ou *o*-hidroxi-sulfetos, tratando-se mesmo de um ótimo método de preparação de compostos desta classe.

Executou-se neste trabalho as reações com fenol, resorcinol, 1-naftol e 2-naftol, para verificar qual era o comportamento dos dois novos derivados sulfênicos.

A condensação do cloreto de sulfenila com fenol foi conseguida com muita dificuldade, enquanto que a do tiocianato foi impossível.

Na reação com resorcinol constatou-se outra vez enorme diferença entre o derivado clorado de ZINCKE e o novo composto bromado. Relatou este Autor⁽³⁾ que o cloreto de 1-cloro-2-naftaleno-sulfenila reagiu menos facilmente com fenois do que com as aminas, pois para se obter os hidroxi-sulfetos, houve necessidade de se aquecer longo tempo os reagentes; com resorcinol por exemplo, aqueceu durante 3 horas.

No entanto, o cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila é tão reativo, que foi necessário uma série de cuidados para executar com sucesso esta reação.

Nas condensações com 1-naftol e com 2-naftol houve necessidade de se proceder de maneira semelhante à usada com o resorcinol, a fim de se obter produtos relativamente puros, pois também aqui as reações foram muito violentas.

Dos fenois examinados, foi o resorcinol o único que reagiu com o tiocianato de sulfenila, formando o composto normal de condensação, se bem que a reação durou 48 horas à temperatura do ambiente.

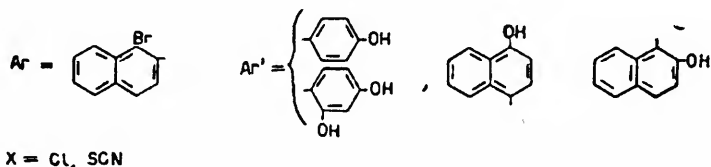
Constatou-se a existência de grupos fenólicos livres, nos hidroxi-sulfetos acima obtidos, pois foi possível preparar os derivados acetilados correspondentes.

8) Levy A. A., Rains, H. C. e Smiles, S., J. Chem. Soc. 1931, 3264.

9) Stevenson, H. e Smiles, S., J. Chem. Soc. 1931, 718.

10) Kent, B. A. e Smiles, S., J. Chem. Soc. 1934, 422.

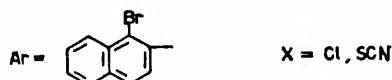
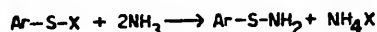
11) Learmonth, E. K. e Smiles, S., J. Chem. Soc. 1936, 327.



III) *Reação de cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno sulfenila com amoníaco*

O amoníaco reagiu instantâneamente com o *tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila*. Apesar da reação se processar tão rapidamente como no caso do cloreto, não se formaram produtos secundários, como aconteceu com o haleto.

Para caracterizar esta sulfenamida, executou-se sua condensação com benzaldeído e sua transformação na sulfenimida correspondente.



IV) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com aminas aromáticas*

Examinou-se neste trabalho o comportamento do haleto e do pseudo-haleto com aminas aromáticas primárias: anilina, 1-naftilamina e 2-naftilamina.

Com anilina, ZINCKE⁽³⁾ aqueceu a mistura dos componentes, notando descoramento rápido. A reação análoga com o novo haleto de sulfenila foi extremamente rápida, não havendo necessidade alguma de aquecimento, formando-se a sulfenarilida correspondente.

Com o tiocianato de sulfenila não se obteve a condensação, mas sim o disseleneto correspondente.

Com a 1-naftilamina executaram-se duas reações diferentes: uma usando benzeno como solvente e outra em meio acético glacial.

Em benzeno a reação com o cloreto se processou a frio, ao contrário da experiência feita por ZINCKE⁽³⁾, onde houve necessidade de um pequeno aquecimento. Para verificar se o composto obtido era de fato uma sulfenonaftalida, foi feita a cisão com gás clorídrico, obtendo-se o cloreto de sulfenila ao lado do hidrocloreto de 1-naftilamina.

Fazendo-se a reação do mesmo cloreto, em ácido acético glacial, obteve-se um amino-bis-sulfeto; a condensação processou-se análogamente à observada por ZINCKE, somente que no caso do derivado clorado houve necessidade de se trabalhar a quente.

A reação entre o tiocianato de sulfenila e 1-naftilamina, tanto em solução benzênica, como em ácido acético glacial, processou-se instantaneamente, como no caso do cloreto de sulfenila. Mas o produto isolado se apresentou diferente do obtido a partir do haleto; constatou-se não ser a sulfenonaftalida, mas sim um amino-sulfeto.

Também com a 2-naftilamina examinou-se o comportamento dos dois novos derivados sulfênicos, usando 2 solventes diferentes: benzeno e ácido acético glacial.

Analogamente à reação com a 1-naftilamina, o cloreto de sulfenila em benzeno condensou com a 2-naftilamina muito rapidamente, sem haver necessidade alguma de aquecimento, formando-se a sulfenonaftalida correspondente. O tiocianato de sulfenila em benzeno reagiu também rapidamente, somente que desta reação se isolou um amino-sulfeto, derivado da referida amina (idêntico ao caso da 1-naftilamina), e não a sulfenonaftalida isômera.

A reação do cloreto e do tiocianato de sulfenila com 2-naftilamina em ácido acético glacial, nos 2 casos, logo conduziu à formação do amino-sulfeto, não requerendo aquecimento, como no caso do cloro composto análogo estudado por ZINCKE⁽³⁾.

Provou-se a existência de um amino-grupo livre no referido amino-sulfeto, fazendo-se a reação deste com o haleto de sulfenila, em solução benzênica.

Para melhor esclarecer o diferente comportamento do haleto e do pseudo-haleto de sulfenila, em relação às naftilaminas, foram feitas mais algumas experiências, variando as proporções dos reagentes e o solvente.

Na tabela II acham-se resumidos os resultados encontrados.

TABELA II

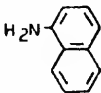
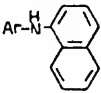
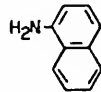
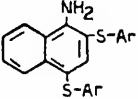
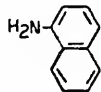
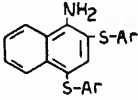
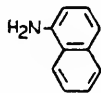
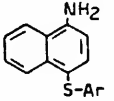
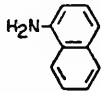
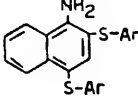
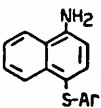
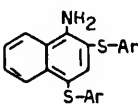
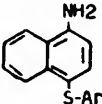
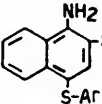
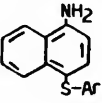
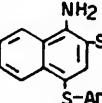
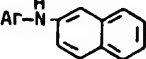
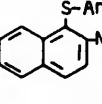
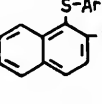
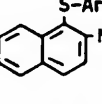
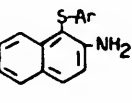
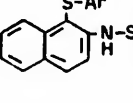
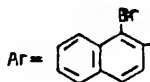
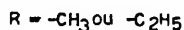
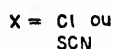
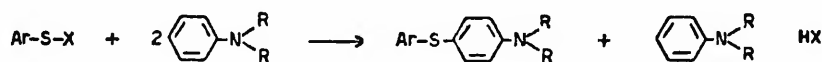
Derivado sulfênico	Reagente	Meio de reação	Produto formado
Ar-S-Cl 1 mol	 2 moles	Benzeno	 75%
Ar-S-Cl 2 moles	 1 mol	Ac. acético glacial	 86%
Ar-S-Cl 1 mol	 2 moles	Ac. acético glacial	 31%
Ar-S-S-CN 1 mol	 2 moles	Benzeno	 100%
Ar-S-S-CN 2 moles	 1 mol	Ac. acético glacial	 71%
Ar-S-Cl 1 mol	 2 moles	Benzeno	 100%

TABELA II

Derivado sulfênico	Reagente	Meio de reação	Produto formado
Ar-S-Cl 1 mol	 1 mol	Ac. acético glacial	 98%
Ar-S-S-CN 1 mol	 1 mol	Benzeno	 98%
Ar-S-Cl 1 mol	 2 moles	Benzeno	 95%
Ar-S-Cl 1 mol	 1 mol	Ac. acético glacial	 89%
Ar-S-S-CN 1 mol	 2 moles	Benzeno	 97 %
Ar-S-S-CN 1 mol	 1 mol	Ac. acético glacial	 48%
Ar-S-Cl	 1 mol	Benzeno	 100 %
Ar = 			

Com aminas aromáticas terciárias os derivados sulfênicos condensam na posição “para” ao amino-grupo.

Estudou-se em seguida as condensações do cloreto e do tiocianato de sulfenila com *N*-dimetilanilina e *N*-dietilanilina; os produtos obtidos foram os compostos normais de condensação.

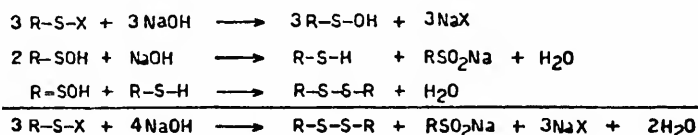


V) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com solução aquosa de carbonato de sódio.*

A hidrólise do haleto de sulfenila pode ser feita em meio aquoso (neutro, alcalino ou ácido), pelos álcoois metílico e etílico e pelo ácido acético glacial⁽¹⁾. Assim se obtêm, dependendo das condições, produtos variados como anidrido dos ácidos sulfênicos, dissulfetos, “dissulfóxidos” e ácidos sulfínicos.

Em meio aquoso neutro ou com carbonato de sódio⁽³⁾ a frio ^{(12),(13),(14),(15)}, forma-se o anidrido do ácido sulfênico.

Em meio alcalino quente, obtem-se o ácido sulfínico e dissulfeto. LECHER e colaboradores⁽⁴⁾ sugerem o seguinte processo para esta hidrólise:



Convém notar também que os anidridos dos ácidos sulfênicos^{(3),(14),(12)} e os “dissulfóxidos”^{(3),(16),(17),(18)}, quando aquecidos com álcali, fornecem dissulfetos e ácidos sulfínicos.

Em continuação ao estudo da reatividade do cloreto e do tiocianato desulfenila, executou-se a hidrólise em meio

12) Zincke, T. e Lenhardt, S., *Ann.* 400, 1 (1913).

13) Zincke, T. e Baeumen, J., *Ann.* 416, 86 (1918).

14) Zincke, T. e Rose, H., *Ann.* 406, 103 (1914).

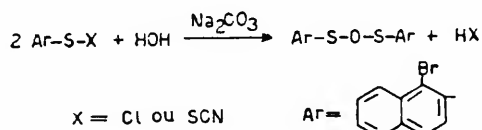
15) Zincke, T. e Farr, F., *Ann.* 391, 55 (1912).

16) Hinsberg, O., *Ber.* 41, 2836 (1908).

17) Smiles, S. e Gibson, D. T., *J. Chem. Soc.* 1924, 176.

18) Miller, C. J. e Smiles, S., *J. Chem. Soc.* 1925, 224.

alcalino, isto é, com uma solução de carbonato de sódio; em ambos os casos obteve-se um produto amarelo que foi identificado como sendo o anidrido do ácido sulfênico. Foi feita a cisão dêste anidrido, com álcali forte, obtendo-se o dissulfeto e o ácido sulfínico correspondentes.



VI) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com KCN*

Os haletos de sulfenila reagem rapidamente com *KCN* em ácido acético glacial^{(3), (13)}, ou em clorofórmio⁽¹⁴⁾. O. Foss⁽¹⁹⁾ também obteve reações dêste tipo, pela dupla troca entre *KCN* e certos compostos sulfênicos, como por exemplo: Di-*O*-metil-tiol-fosfato, sulfito, tiossulfato, sulfinato e tiocianato de *o*-nitrobenzeno-sulfenila.

Entretanto, pela reação do cloreto de sulfenila estudado, com *KCN*, em meio acético glacial, não foi possível obter o tiocianato de arila puro; mudando-se um pouco a técnica, a reação ainda foi muito violenta, mas se obteve o produto mais puro. Com o tiocianato de sulfenila também se conseguiu o deslocamento do grupo *SCN* pelo *CN*, usando a mesma técnica anterior; neste caso a reação foi menos violenta.



19) Foss, O., *Acta Chem. Scand.*, **1**, 307 (1947).

20) Cook, W. S. e Donia, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2275 (1951).

21) Jenny, W., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 845, 1591 (1952).

22) Kharasch, W., McQuarrie, D. P. e Buess, C., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2658 (1953).

VII) *Reações do cloreto e do tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com acetato de prata em metanol*

Em trabalho recente COOK e DÓNIA⁽²⁰⁾, fazendo reagir o brometo de 2,4-dinitrobenzenoselenenila com álcoois, em presença de acetato ou benzoato de prata, obtiveram os respectivos ésteres selenênicos, afirmando que o sal de prata retirava o halogenidreto formado. Anàlogamente, JENNY⁽²¹⁾ obteve tais ésteres, tratando o brometo de 1-antraquinona-selenenila com compostos de prata e álcoois.

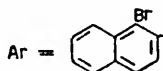
N. KHARASCH e colaboradores⁽²²⁾ obtiveram ésteres de ácidos sulfênicos, quando trataram o cloreto de 2,4-dinitrobenzeno-sulfenila com álcoois anidros e piridina, comparando a função da mesma com a do acetato de prata usado por COOK e DONIA⁽²⁰⁾.

Continuando o estudo comparativo da reatividade do cloreto e do tiocianato de sulfenila, fez-se uma adaptação do método usado por COOK e DONIA e por JENNY.

Foi feita uma condensação do haleto e do pseudo-haleto com metanol, na presença de acetato de prata; o produto obtido foi o éster metílico do ácido sulfênico correspondente.



X = Cl ou SCN



VIII) *Reação do cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila com 1-bromo-2-naftaleno-sulfinato de prata*

A reação de um haleto de sulfenila com o sal de prata do ácido sulfínico correspondente, fornece o assim chamado "sulfinato de sulfenila"⁽¹⁹⁾.

Para concluir o estudo relativo à reatividade do cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila, fez-se a sua condensação com o sulfinato de prata correspondente; novamente aqui se mostra a diferença de reatividade do derivado bromado em comparação com o análogo clorado, pois este para reagir

com o sulfinato de prata, necessitou de uma hora de aquecimento, ao contrário do primeiro, cuja reação foi instantânea.

Também, como no caso do composto de ZINCKE⁽³⁾ a cisão alcalina do novo sulfinato de sulfenila fornece o dissulfeto e o ácido sulfínico, libertando também iodo de uma solução acética glacial de iodeto de potássio.



Como conclusão final de tôdas estas experiências pode-se afirmar que o *cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila* é extremamente mais reativo que o *cloreto de 1-cloro-2-naftaleno-sulfenila*. O tiocianato de *1-bromo-2-naftaleno-sulfenila* é bem reativo, se bem que menos que o cloreto correspondente.

Finalmente, o tiocianato de sulfenila reage com as naftilaminas, tanto em benzeno ácido como em ácido acético glacial, formando amino-sulfetos, ao contrário do cloreto correspondente que em benzeno fornece sulfenonaftilamidas e em ácido acético glacial o amino-sulfeto.

PARTE EXPERIMENTAL

1) *1-bromo-2-naftilamina* foi preparada segundo as indicações de HODGSON, HESBESHAW e MURTI⁽²³⁾ (rend. 87%).

2) *Acido 1-bromo-2-naftaleno-sulfínico*, preparado de acôrdo com as indicações de COHEN e SMILES⁽²⁴⁾ (rend. 86%), P.F. 135°C com decomposição. Os autores citam P.F. 146°C⁽²⁴⁾.

3) *Dissulfeto de 1,1-dibromo-2,2-dinaftila* foi sintetizado por redução do ácido sulfínico correspondente, segundo COHEN e SMILES⁽²⁴⁾ (rend. 63%); recristalizado de tetracloreto de carbono, obteve-se escamas de P.F. 160-161,4°C. Os autores indicam o P.F. 161°C⁽²⁴⁾.

23) Hodgson, H., Hebeshaw, J. e Murti, P. B. R., J. Chem. Soc. 1947, 1930.

24) Cohen, A. e Smiles, S., J. Chem. Soc. 1929, 211.

4) *Cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila*. Numa suspensão de 4,76 g (0,01 mol) do dissulfeto acima preparado, em 20 ml de tetracloreto de carbono, introduziu-se uma corrente de cloro sêco, até ter aumentado de 0,8 g o pêso do balão. Com a introdução de cloro, o líquido vai-se tornando aos poucos alaranjado, dissolvendo-se com o tempo o dissulfeto. Tendo êste se dissolvido totalmente, aparecem escamas alaranjadas. Filtrou-se o sólido formado e evaporou-se o filtrado. (5,37 g 96%). P.F. 93-94°C com decomposição.

Análise: $C_{10}H_6BrClS$ (237,56)

0,1721 g subst.: 0,1097 g sulfato de bário.

Calc. S 11,72%

Enc. S 11,85%

O composto é solúvel a frio em benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éster acético e dioxana; é menos solúvel em éter de petróleo (30-50°C) e ácido acético glacial.

5) *Tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila*. -Agitou-se uma solução de 2,73 g do cloreto de sulfenila em 40 ml de benzeno, com 1,45 g de tiocianato de potássio sêco e pulverizado (50% de excesso). Antes de uma hora a reação já estava completa (com tiocianato de chumbo a reação foi praticamente instantânea). Depois de terminada a reação filtrou-se e evaporou-se o filtrado, obtendo um sólido amarelo (2,96 g 100%). Recristalizou-se de éter de petróleo (50-70°C), obtendo-se prismas amarelos de P.F. 77-78,1°C.

Análise: $C_{11}H_6BrNS_2$ (296,14)

0,0814 g subst.: 0,1278 g de sulfato de bário.

Calc. S 21,65%

Enc. S 21,56%

O composto dissolve-se a frio em acetona, dioxana, benzeno, éter, clorofórmio, tetracloreto de carbono e ácido acético glacial, metanol, etanol e éter de petróleo (50-70) porém só a quente.

6) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e acetona*. Dissolvem-se 1,36 g (0,005 mol) do cloreto de sulfenila em acetona

pura e sêca (20 ml). A solução torna-se alaranjada, depois amarela e finalmente incolor, sendo que esta mudança é muito rápida. Constata-se também o desprendimento de gás clorídrico. Por evaporação do solvente obtém-se um sólido branco (1,47 g 100%). Recristalizando de éter de petróleo, obtém-se agulhas brancas de P.F. 72-73°C.

Análise: $C_{13}H_{11}BrOS$ (295,18)

0,0297 g subst.: 0,0235 g de sulfato de bário

Calc. S 10,86%

Enc. S 10,87%

Acetona, etanol, metanol, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dioxana, ácido acético glacial e éster acético, dissolvem o composto a frio. Éter de petróleo dissolve-o a quente.

7) *Condensação do tiocianato de sulfenila com acetona.* Obteve-se o mesmo composto da experiência anterior, somente que foram necessárias 24 horas de repouso (rend. 100%). Recristalizando-se de éter de petróleo, formam-se agulhas brancas de P.F. 72-73°C.

8) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e fenacila.* Umedeceu-se 1,36 g (0,005 mol) do cloreto de sulfenila com benzeno e, em seguida, juntou-se 3 ml de acetofenona (recentemente destilada). Notou-se uma reação imediata com forte desprendimento de gás clorídrico. Depois de descorada a solução, afastou-se o solvente e o excesso de acetofenona por destilação com vapor d'água. O resíduo sólido foi filtrado e secado (1,44 g 80%). Recristalizando-se de éter de petróleo, obteve-se um sólido de aspecto de algodão de vidro. P.F. 120-120,5°C.

Análise: $C_{18}H_{13}BrOS$ (357,25)

0,0344 g subst.: 0,0221 g de sulfato de bário

Calc. S 8,97%

Enc. S 8,82%

Ácido acético glacial, acetona, benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dioxana, éster acético, e éter dissol-

vem a substância a frio. Éter de petróleo dissolve a quente, bem como metanol e etanol.

9) *Condensação do tiocianato de sulfenila com acetofenona.* Esta condensação se processou de maneira análoga à anterior, somente que durou 24 horas à temperatura ambiente (rend. 74%). Recristalizou-se de éter de petróleo, obtendo-se cristais semelhantes a algodão de vidro de P.F. 120-121°C. O P.F. de mistura com o composto acima preparado não acusou depressão.

10) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e 4-hidroxifenila.* Adicionou-se 1,4 g do cloreto de sulfenila aos poucos a fenol fundido (recentemente destilado). A reação foi imediata com forte desprendimento de gás clorídrico. Em seguida, a mistura acastanhada foi jogada em água. Formou-se um sólido, que novamente foi tratado com hidróxido de sódio diluído, com o que se dissolve em parte. Filtrou-se da parte sólida e o filtrado foi acidulado com ácido sulfúrico diluído, formando-se novamente um precipitado, que foi separado por filtração e secado (0,7 g 41%). Recristalizando-se de éter de petróleo obtém-se agulhas brancas de P.F. 107,8-109°C.

Análise: $C_{16}H_{11}BrOS$ (331,13)

0,1552 g subst.: 0,1106 g de sulfato de bário

Calc. S 9,68%

Enc. -S 9,78%

Ácido acético glacial, éster acético, dioxana, tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, acetona, metanol e etanol dissolvem o composto a frio, enquanto que éter de petróleo só dissolve a quente.

11) *Acetilação do hidroxi-sulfeto acima preparado.* Acetilou-se com anidrido acético e uma gota de ácido sulfúrico concentrado (rend. 100%). Recristalizou-se de éter de petróleo, obtendo-se prismas brancos de P.F. 92,8-94,2°C.

Análise: $C_{18}H_{13}BrO_2S$ (373,15)

0,1614 g subst.: 0,1011 g de sulfato de bário

Calc. S 8,59%

Enc. S 8,60%

A substância dissolve-se a frio em tetracloreto de carbono, clorofórmio, éster acético, acetona, benzeno, dioxana e éter; ácido acético glacial, metanol, etanol e éter de petróleo dissolvem-na a quente.

12) *Condensação do tiocianato de sulfenila com fenol.* Depois de diversas tentativas, variando as condições, não foi possível verificar a condensação.

13) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e 2,4-dihidroxifenila.* A uma solução de 0,92 g de resorcinol (ca de 10% — excesso) em 3 ml de éter sêco, foram adicionados aos poucos 30 ml de uma solução clorofórmica de 2,04 g (0,0075 mol) do cloreto de sulfenila. Cada porção juntada, descorou imediatamente, com forte desprendimento de gás clorídrico. A solução foi depois evaporada, e o sólido restante foi fervido com água, para eliminar o excesso de resorcinol; filtrou-se a quente e secou-se (rend. 2,35 g 90%). Dissolvida em benzeno e precipitada com éter de petróleo a substância formou prismas brancos de P.F. 157-158,4°C.

Análise: $C_{16}H_{11}BrO_2S$ (347,13)

0,1544 g subst.: 0,1030 g de sulfato de bário

Calc. S 9,23%

Enc. S 9,16%

Ácido acético glacial, éster acético, acetona, benzeno, clorofórmio, dioxana, éter, metanol- e etanol dissolvem o composto a frio. Tetracloreto de carbono dissolve a quente enquanto que em éter de petróleo é praticamente insolúvel.

14) *Acetilação do hidroxi-sulfeto acima preparado.* O composto foi acetilado com anidrido acético e uma gota de ácido sulfúrico concentrado (rend. 87%). Recristalizada de

éter de petróleo a substância forma prismas brancos de P.F. 92,4-93,6°C.

Análise: $C_{20}H_{15}BrO_4S$ (431,17)

0,1838 g subst.: 0,0996 g de sulfato de bário

Calc. S 7,43%

Enc. S 7,44%

Ácido acético glacial, acetona, éter, clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, dioxana, dissolvem a frio; metanol, etanol e éter de petróleo dissolvem a quente.

15) *Condensação do tiocianato de sulfenila com resorcinol.* Usou-se a mesma técnica que na exp. n.º 13, somente que nesta reação foi necessário 48 horas em temperatura ambiente para que a condensação se realizasse (rend. 90%). Recristalizou-se também de modo análogo à exp. n.º 13. A substância obtida em mistura com o produto de condensação da exp. n.º 13 não acusou depressão no P.F.

16) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e 4-hidroxi-1-naftila.* Dissolveu-se 0,68 g de 1-naftol (recristalizado) em 30 ml de benzeno, e adicionou-se 30 ml de uma solução benzênica, contendo 1,3 g do cloreto de sulfenila; a reação foi instantânea, com descoloramento e forte desprendimento de gás clorídrico, apesar de se resfriar externamente com gelo. Evaporou-se e secou-se o sólido restante (1,69 g 93%).

Recristalizada de éter de petróleo a substância formou cristais brancos de P.F. 131,5-132,3°C.

Análise: $C_{20}H_{13}BrOS$ (381,17)

0,1627 g subst.: 0,0997 g de sulfato de bário

Calc. S 8,41%

Enc. S 8,41%

Tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona, éster acético, benzeno, dioxana e éter dissolvem a frio; ácido acético glacial, metanol, etanol e éter de petróleo a quente.

17) *Acetilação do hidroxi-sulfeto acima preparado.* Análogamente acetilou-se com anidrido acético e uma gota de ácido sulfúrico concentrado (rend. 98%). Recristalizando-se de éter de petróleo, formaram-se prismas incolores de P.F. 136-136,8°C.

Análise: $C_{22}H_{15}BrO_2S$ (423,19)

0,1837 g subst.: 0,1019 g de sulfato de bário

Calc. S 7,57%

Enc. S 7,61%

É solúvel a frio em tetracloreto de carbono, clorofórmio, éster acético, acetona, benzeno, dioxana e éter; éter de petróleo e ácido acético glacial dissolvem a quente; metanol e etanol dissolvem pouco a quente.

18) *Condensação do tiocianato de sulfenila com 1-naftol.* Também esta condensação não se processou.

19) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e 2-hidroxi-1-naftila.* A uma solução de 2,04 g (0,0075 mol) do cloreto de sulfenila em 15 ml de benzeno, adicionou-se 1,08 g de 2-naftol (0,0075 mol). A reação foi imediata, com forte desprendimento de gás clorídrico e descoloramento instantâneo da solução avermelhada do cloreto de sulfenila. Evaporou-se a solução, obtendo-se um sólido amarelado (rend. 2,61 g 91%). Recristalizando-se de éter de petróleo obteve-se cristais incolores de P.F. 155-156°C.

Análise: $C_{20}H_{13}BrOS$ (381,17)

0,2022 g subst.: 0,1258 g de sulfato de bário

Calc. S 8,41%

Enc. S 8,54%

Em acetona, benzeno, dioxana, éster acético, clorofórmio e tetracloreto de carbono é solúvel a frio; em ácido acético glacial, etanol e éter de petróleo é solúvel a quente.

20) *Acetilação do hidroxi-sulfeto acima preparado.* A substância foi acetilada com anidrido acético e uma gota

de ácido sulfúrico concentrado (rend. 100%). Recristalizou-se de éter de petróleo, obtendo-se prismas brancos de P.F. 119-120°C.

Análise: $C_{22}H_{15}BrO_2S$ (423,19)

0,1697 g subst.: 0,0913 g de sulfato de bário

Calc. S 7,57%

Enc. S 7,39%

Em acetona, benzeno, dioxana, ácido acético glacial, éster acético, clorofórmio, tetracloreto de carbono é solúvel a frio, enquanto que em metanol, etanol e éter de petróleo é solúvel a quente.

21) *1-bromo-2-naftaleno-sulfenamida*. Executou-se a reação do cloreto de sulfenila com amoníaco sêco, em solução de clorofórmio e éter; a reação foi imediata, e muito violenta, obtendo-se produtos avermelhados muito difíceis de purificar.

22) *Condensação do tiocianato de sulfenila com amoníaco*. Em aparelhamento apropriado colocou-se 35 ml de éter absoluto. Deixou-se passar através do éter, durante cerca de 45 minutos, uma corrente de amoníaco sêco por KOH. Gotejou-se então nessa solução etérica contendo amoníaco, uma solução de 4,8 g do tiocianato de sulfenila numa mistura de 50 ml de éter anidro e 10 ml de clorofórmio. A solução amarela do tiocianato se descorou instantaneamente, havendo a formação de um precipitado branco. Este foi separado por filtração (provou-se nele a existência do ion tiociânico), e a solução etérica foi rapidamente evaporada, restando um sólido ligeiramente róseo que foi sêco (rend. 3,71 g 90%). Recristalizou-se de éter de petróleo e obteve-se uma substância que fundiu com início de decomposição a 90°C concluindo a fusão somente a 205°C.

Análise: $C_{10}H_8BrNS$ (254,07)

0,1188 g subst.: 0,1101 g de sulfato de bário

Calc. S 12,61%

Enc. S 12,73%

A sulfenamida é pouco solúvel a quente em acetona, metanol, etanol e éter; benzeno, dioxana, tetracloreto de carbono, clorofórmio e éter de petróleo dissolvem-na a quente.

23) *N-benzilideno-1-bromo-2-naftaleno-sulfenamida*. Dissolveu-se 1,47 g da sulfenamida acima preparada em 150 ml de metanol, e adicionou-se em seguida 0,60 g de benzaldeído (aproximadamente 0,57 ml), ficando turva e mais avermelhada a solução. No dia seguinte, separou-se por filtração o sólido avermelhado formado e evaporou-se a solução, obtendo-se uma substância branca (rend. 1,39 g 70%). Recristalizou-se a substância com metanol, obtendo-se um composto branco de P.F. 114,4-115°C.

Análise: $C_{17}H_{12}BrNS$ (342,14)

0,1223 g subst.: 0,0837 g de sulfato de bário

Calc. S 9,37%

Enc. S 9,40%

Em éster acético, tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona, benzeno, dioxana, e éter, a substância é solúvel a frio; em ácido acético glacial, metanol, etanol e éter de petróleo é solúvel a quente.

24) *Bis-(1-bromo-2-naftaleno-sulfen)-imida*. Adicionou-se 1 g da sulfenamida a 50 ml de ácido acético glacial; instantaneamente formou-se um sólido floculento, mais claro e de aspecto diferente da sulfenamida. Meia hora depois filtrou-se e o precipitado foi seco (rend. 0,96 g 100%). Dissolvendo o composto em tetracloroetano quente, e adicionado benzeno, obteve-se uma substância em forma de pequenas agulhas ligeiramente róseas de P.F. 208-209°C (com decomposição).

Análise: $C_{20}H_{12}Br_2NS_2$ (491,14)

0,1269 g subst.: 0,1187 g de sulfato de bário

Calc. S 13,05%

Enc. S 12,84%

Acetona, metanol, etanol, éter de petróleo, éter, tetracloreto de carbono, clorofórmio, ácido acético glacial e éster acético, dissolvem pouco a substância a quente. Em dioxana e tetracloroetano ela é solúvel a quente.

25) *1-bromo-2-naftaleno-sulfenanilida*. A 1,36 g (0,005 mol) do cloreto de sulfenila, dissolvidos em 20 ml de benzeno, juntou-se uma solução que contém 0,9 ml (aproximadamente 0,93 g = 0,01 mol) de anilina, em 5 ml de benzeno. Observou-se que a reação se dá instantaneamente, apesar de se resfriar externamente com gelo e água. O sólido branco formado foi separado por filtração e o filtrado evaporado e secado (rend. 1,61 g 97%). Recristalizou-se em éter de petróleo, obtendo-se agulhas incolores de P.F. 129-130°C.

Análise: $C_{16}H_{12}BrNS$ (330,13)

0,1369 g subst.: 0,092 g de sulfato de bário

Calc. S 9,71%

Enc. -S 9,65%

Acetona, ácido acético glacial, benzeno, dioxana, clorofórmio, tetracloreto de carbono, metanol, etanol, éter e éster acético dissolvem o composto a frio; éter de petróleo só dissolve a quente.

26) *1-bromo-2-naftaleno-sulfen-1'-naftilamida*. Juntou-se uma solução de 2,73 g (0,01 mol) de cloreto de sulfenila em 30 ml de benzeno e outra, contendo 2,86 g de 1-naftilamina recristalizada (0,02 mol) em 20 ml de benzeno. A reação foi instantânea com descolorimento da solução e formação de um precipitado branco. Filtrou-se do hidrocloreto da 1-naftilamina e evaporou-se o filtrado; formou-se um óleo que só cristalizou depois de se triturar com éter de petróleo (rend. 2,85 g 75%). Recristalizou-se o composto, dissolvendo-o em benzeno e, em seguida, adicionando éter de petróleo; formaram-se assim agulhinhas quase incolores de P.F. 138-139°C (com decomposição).

Análise: $C_{20}H_{14}BrNS$ (380,17)

0,1620 g subst.: 0,1022 g de sulfato de bário

Calc. S 8,43%

Enc. S 8,66%

Tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, dioxana, éster acético e éter dissolvem a substância a frio; em metanol, etanol e éter de petróleo ela é pouco solúvel a quente.

27) *Cisão do composto acima preparado, por gás clorídrico.* Em um balão de vidro apropriado, fez-se uma suspensão de 0,5 g de sulfenonaftalida em 15 ml de tetracloreto de carbono. Deixando-se passar por esta solução uma corrente de gás clorídrico seco, formou-se após alguns minutos um sólido branco, tornando-se a solução amarelada.

Filtrou-se: a) O sólido branco formado foi secado e pesou 0,23 g correspondendo a quantidade teórica do hidrocloreto da 1-naftilamina. Libertou-se a amina com hidróxido de amônia, obtendo-se um sólido avermelhado, com cheiro típico da referida amina. Recristalizou-se com água, obtendo-se agulhas brancas de P.F. 48,5-50°C. Provou-se assim que o corpo sólido formado era a 1-naftilamina. b) Com o filtrado foram feitas as seguintes provas: 1) após a evaporação, o resíduo sólido alaranjado, dissolvido em ácido acético glacial, reagiu com iodeto de potássio, libertando iodo; 2) fez-se o mesmo resíduo reagir com acetona, obtendo-se um produto branco, que depois de recristalizado mostrou, pelo P.F. de mistura, ser idêntico ao produto de condensação com acetona (exp. n.º 6).

28) *Bis-sulfeto 1-bromo-2naftílico de 1-amino-2,4-naftila.* A uma solução de 2,04 g (0,0075 mol) do cloreto de sulfenila em 150 ml de ácido acético glacial, juntou-se, a frio, 20 ml de outra solução acética glacial, que continha 0,54 g (0,00375 mol) de 1-naftilamina. A solução, que primeiro era alaranjada, foi se descorando até ficar castanho avermelhada, e após pouco tempo, formou-se um sólido cinzento-azulado. Filtrou-se e secou-se o sólido (rend. 2,12 g

86% em relação ao hidrocloreto de amino-bis-sulfeto). O hidrocloreto foi triturado com etanol e depois com uma solução de carbonato de sódio 10%, com o que o sólido cinza-azulado mudou para cor de tijolo. Filtrou-se e no filtrado provou-se a existência do ion cloreto. Dissolvendo-se a substância em clorofórmio e precipitando-a com éter de petróleo, obteve-se pequenos cristais cor de tijolo, que mostram o P.F. 239-240°C (com decomposição).

Análise: $C_{30}H_{19}Br_2NS_2$ (617,24)

0,1465 g subst.: 0,1091 g de sulfato de bário

Calc. S 10,38%

Enc. S 10,23%

Dioxana e clorofórmio dissolvem a substância a frio; benzeno, éster acético e tetracloreto de carbono dissolvem parcialmente a quente, enquanto ela é pouco solúvel a quente em éter de petróleo, acetona, éter, metanol, etanol e ácido acético glacial.

29) *Acetilação do composto acima preparado.* A uma suspensão de 0,8 g do composto preparado na exp. anterior, em 10 ml de anidrido acético, adicionou-se acetato de sódio anidro (desidratado na estufa a 130°C) e aqueceu-se esta mistura 6 horas. O produto de reação foi jogado em água, cristalizando-se em seguida (rend. 0,91 g 100%). Recristalizou-se dissolvendo o composto em tetracloreto de carbono e, em seguida, adicionando éter de petróleo; obteve-se cristais brancos de P.F. 189-192,5°C.

Análise: $C_{34}H_{23}Br_2O_2NS_2$ (701,28)

I) 0,1594 g subst.: 0,1050 g de sulfato de bário

Calc. S 9,14%

Enc. S 9,04%

II) 0,1581 g subst.: 0,1045 g de sulfato de bário

Enc. S 9,07%

Tetracloroeto de carbono, clorofórmio, éster acético, dioxana e benzeno dissolvem o composto a frio; ácido acético glacial, acetona, éter de petróleo, metanol, etanol e éter dissolvem-no a quente.

30) *Sulfeto 1-bromo-2-naftílico de 1-amino-4-naftila.* Juntou-se uma solução de 1,48 g do tiocianato de sulfenila em 20 ml de benzeno a outra que continha 1,43 g de 1-naftilamina (recristalizada) em 20 ml de benzeno. A reação processou-se instantaneamente, com descolorimento e formação de um sólido branco. Após algum tempo, separou-se este, por filtração e evaporou-se o filtrado em dessecador a vácuo contendo parafina. Depois da eliminação de todo solvente, formou-se um óleo acastanhado, que parcialmente cristalizou (rend. 1,9 g 100%). Recristalizou-se primeiro o produto, dissolvendo-o em benzeno e precipitando em seguida com éter de petróleo. Depois recristalizou-se em metanol obtendo-se prismas ligeiramente róseos de P.F. 157,2-159,2°C. O P.F. de mistura com a sulfenonaftalida isômera (composto preparado na exp. 26) sofreu grande depressão; logo trata-se de duas substâncias diferentes.

Análise: $C_{20}H_{14}BrNS$ (380,17)

0,1608 g subst.: 0,0994 g de sulfato de bário

Calc. S 8,43%

Enc. S 8,49%

Éster acético, acetona, clorofórmio, dioxana, dissolvem o composto a frio; ácido acético glacial, etanol, tetracloroeto de carbono e éter dissolvem-no a quente; em metanol e éter de petróleo a substância é pouco solúvel a quente.

31) *Condensação do sulfeto 1-bromo-2-naftílico de 1-amino-4-naftila com o tiocianato de sulfenila.* Dissolveu-se 0,95 g do amino-sulfeto em 15 ml de benzeno e juntou-se a uma solução que continha 0,74 g do tiocianato de sulfenila em 10 ml do mesmo solvente. Depois de algumas horas, a solução já acusou acidez (com papel vermelho-congo). No

dia seguinte começaram a aparecer cristais, cuja quantidade aumentou após alguns dias. Estes cristais foram separados por filtração e depois de secos pesavam 0,5 g. O filtrado foi evaporado e secado, pesando o sólido formado 1 g (rend. 1,5 g 98%). Recristalizou-se o conjunto dissolvendo-o em clorofórmio e, em seguida, adicionando éter de petróleo. O P.F. de mistura com o amino-bis-sulfeto (exp. n.º 28) não sofreu depressão.

32) *Condensação do sulfeto 1-bromo-2-naftílico de 1-amino-4-naftila com o cloreto de sulfenila em benzeno.* A uma solução de 0,47 g do amino-sulfeto em 50 ml de benzeno juntou-se 10 ml de outra solução, também benzênica, que continha 0,17 g do cloreto de sulfenila. A mistura turvou-se e aos poucos apareceu um precipitado, que aos poucos foi aumentando; depois de 3 dias filtrou-se. O filtrado foi evaporado em dessecador a -vácuo contendo parafina (rend. 0,38 g 100%). Recristalizou-se o produto obtido, dissolvendo-o em clorofórmio e reprecipitando com éter de petróleo. O P.F. de mistura com o amino-bis-sulfeto preparado na exp. n.º 28 não sofreu depressão.

33) *Condensação do sulfeto 1-bromo-1-naftílico de 1-amino-4-naftila com o cloreto de sulfenila em ácido acético glacial.* Adicionou-se a uma solução de 0,95 g do amino-sulfeto em 30 ml de ácido acético glacial, 50 ml de outra, também acética, que continha 0,68 g do cloreto de sulfenila. A mistura gradativamente foi se tornando acastanhada, precipitando ao mesmo tempo um sólido cizento-azulado. Depois de certo tempo, filtrou-se e o sólido recolhido foi seco. rend. 1,6 g 98% em relação ao hidrocloreto do amino-bis-sulfeto). Triturou-se em seguida o produto com metanol e uma solução de carbonato de sódio a 10%, com o que o sólido mudou de cinzento-azulado para côr de tijolo. Filtrou-se e provou-se no filtrado a existência do ion cloreto. Recristalizou-se dissolvendo a substância em cloroformio e reprecipitando-se com éter de petróleo. O P. F. de mistura com a amino-bis-sulfeto preparado na exp. n.º 28 não acusou depressão.

35) *Reação de um mol do cloreto de sulfenila com dois moles de 1-naftilamina em ácido acético glacial.* Dissolveu-se 0,68 g (0,0025 mol) do cloreto de sulfenila em 70 ml de ácido acético glacial a frio, e juntou-se aos poucos esta solução a outra que continha 0,71 g (0,005 mol) de 1-naftilamina dissolvidos em 20 ml do mesmo solvente. A solução foi se tornando castanho-avermelhada e dentro de 2 dias formaram-se cristais, que foram filtrados e secados (rend. 0,24 g 31%). Recristalizou-se o produto, dissolvendo-o em clorofórmio e adicionando em seguida éter de petróleo. Também aqui o P.F. de mistura com amino-bis-sulfeto preparado na exp. n.º 28 não acusou depressão.

36) *1-bromo-2-naftaleno-sulfen-2'-naftilamida.* A uma solução de 1,36 g do cloreto de sulfenila (0,005 mol) em 20 ml de benzeno juntou-se 10 ml de outra solução, também benzênica, que continha 1,43 g de 2-naftilamina (0,01 mol). Apesar de se resfriar o frasco de reação com água gelada, o descolorimento da solução foi imediato, assim como a formação de um sólido branco. Este foi filtrado, e a solução evaporada; o óleo formado cristalizou-se ao se triturar com éter de petróleo (rend. 1,82 g 95%). O produto dissolvido em benzeno e precipitado com éter de petróleo formou pequenas agulhas brancas que mostram o P.F. 137-138°C.

Análise: $C_{20}H_{14}BrNS$ (380,17)

0,1684 g subst.: 0,1025 g de sulfato de bário

Calc. S 8,43%

Enc. S 8,36%

Acetona, benzeno, éter, clorofórmio, dioxana e éster acético dissolvem o composto a frio; ácido acético glacial, tetracloreto de carbono, metanol, etanol e éter de petróleo o dissolvem a quente.

37) *Sulfeto 1-bromo-2-naftílico de 2-amino-1-naftila.* A uma solução de 3,23 g do cloreto de sulfenila em 200 ml de ácido acético glacial adicionou-se a frio uma solução que con-

tinha 1,69 g de 2-naftilamina em 15 ml do mesmo solvente. Agitando-se a mistura observou-se que a solução foi se descolorando, formando-se ao mesmo tempo um sólido branco que se separou por filtração. Depois de seco o hidrocloreto do amino-sulfeto pesou 4,07 g. Ao filtrado juntou-se água, cristalizando mais uma porção da mesma substância, que após a filtração e secagem pesou 0,27 g (rend. 4,34 g 89% do hidrocloreto). Triturou-se então o composto obtido com etanol e uma solução de carbonato de sódio a 10%, libertando-se assim o amino-sulfeto, que é separado por filtração e secado. Dissolvendo o composto em benzeno e precipitando-o com éter de petróleo, obteve-se cristais ligeiramente róseos, que mostraram o P.F. 199,2-200,4°C.

Análise: $C_{20}H_{14}BrNS$ (380,17)

0,1656 g subst.: 0,1005 g de sulfato de bário.

Calc. S. 8,43%

Enc. S 8,33%

Em acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, dioxana e éster acético o composto dissolve-se a frio, enquanto que metanol, etanol e éter de petróleo dissolvem-no a quente.

38) *Condensação do cloreto de sulfenila com o sulfeto 1-bromo-2-naftílico de 2-amino-1-naftila.* Uma solução de 1,02 g do cloreto de sulfenila em 10 ml de benzeno foi juntada a 40 ml de outra, também benzênica, que continha 2,84 g do amino-sulfeto (composto preparado na exp. n.º 37).

A solução foi se descolorando e ao mesmo tempo formou-se um sólido branco. Separou-se o precipitado por filtração, lavando-se-o com benzeno quente. A solução benzênica foi evaporada em dessecador a vácuo contendo parafina, obtendo-se assim um sólido branco (rend. 2,3 g 100%). Recristalizou-se, dissolvendo o composto em benzeno, e precipitando-o com éter de petróleo; formaram-se agulhas brancas que mostraram o P.F. 186-187°C (com decomposição).

Análise $C_{30}H_{19}NS_2$ (617,24)

0,1561 g subst.: 0,1165 g de sulfato de bário.

Cal. S 10,38%

Enc. S 10,25%

Benzeno, clorofórmio, dioxana, dissolvem o composto a frio; tetracloreto de carbono e éster acético dissolvem-no a quente, sendo que êle é pouco solúvel a quente em acetona, metanol, etanol, ácido acético glacial e éter de petróleo.

39) *Condensação do tiocianato de sulfenila com 2-naftilamina em benzeno.* Juntou-se uma solução de 0,74 g do tiocianato de sulfenila em 20 ml de benzeno a outra solução que continha 0,72 g de 2-naftilamina em 20 ml do mesmo solvente. A reação foi instantânea com descolorimento da solução e formação de um sólido branco. Filtrou-se (no sólido provou-se a existência do íon tiociânico) e evaporou-se o filtrado, formando-se assim um composto branco. (rend. 0,93 g 97%). Rescristalizou-se o produto dissolvendo-o em benzeno e adicionando, em seguida, éter de petróleo. O P.F. de mistura desta substância com o amino-sulfeto preparado na exp. n.º 37 não sofreu depressão.

40) *Condensação do tiocianato de sulfenila com 2-naftilamina em ácido acético glacial.* Juntou-se a uma solução de 0,37 g do tiocianato de sulfenila em 20 ml de ácido acético glacial 0,18 g de 2-naftilamina. Depois de 2 dias separou-se os cristais formados por filtração (rend. 0,23 g 48%). Recristalizou-se a substância, dissolvendo em benzeno e, em seguida, adicionando éter de petróleo. O P.F. de mistura com o amino-sulfeto preparado na exp. n.º 37 não acusou depressão.

41) *Sulfeto de 1-bromo-2-naftila e 4-dimetilaminofenila.* Adicionou-se a uma solução de 2,04 g (0,0075 mol) do cloreto de sulfenila em 15 ml de benzeno, 2,30 ml (2,26 g = 0,015 mol) de *N*-dimetilalanilina recentemente destilada. A reação foi instantânea com descolorimento imediato, e com formação de uma solução amarelada. Adicionou-se a seguir 5 ml de uma

solução de carbonato de sódio a 10%. O benzeno e o excesso de *N*-dimetilanilina foram afastados por destilação com vapor d'água, restando no balão um óleo que logo solidificou. Este foi filtrado e secado (rend. 2,66 g 99%). Recristalizada de éter de petróleo a substância cristalizou em forma de prismas de P.F. 136,8-137,8°C.

Análise: $C_{18}H_{16}BrNS$ (358,15)

0,2008 g subst.: 0,1301 g de sulfato de bário

Calc. S 8,95%

Enc. S 8,89%

Acetona, tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, éster acético e dioxana dissolvem o composto a frio; ácido acético glacial e éter de petróleo dissolvem a substância a quente, enquanto que metanol e etanol dissolvem-na muito pouco a quente.

42) *Condensação do tiocianato de sulfenila com N-dimetilanilina.* Obteve-se o mesmo composto que na exp. anterior, pois o P.F. de mistura não acusou depressão.

43) *Sulfeto de 1-naftila e 4-dietilaminofenila.* Dissolveu-se 1,36 g (0,005 mol) do cloreto de sulfenila em 15 ml de benzeno e adicionou-se em seguida 1,8 ml de *N*-dietilanilina, recentemente destilada (1,87 g = 0,0125 mol). A solução a princípio avermelhada descorou instantaneamente, formando-se um sólido branco. Juntou-se então 5 ml de uma solução de carbonato de sódio a 5%; o excesso da *N*-dietilanilina e o benzeno foram destilado com vapor d'água, restando um resíduo sólido que foi separado por filtração e secado (rend. 1,92 g 99%). A substância recristalizada de éter de petróleo formou cristais brancos de P.F. 140,2-140,9°C.

Análise: $C_{20}H_{20}BrNS$ (386,17)

0,0404 g subst.: 0,0250 g de sulfato de bário.

Calc. S 8,30%

Enc. - S 9,49%

A substância se dissolve a frio em benzeno, acetona, dioxana, clorofórmio e tetracloreto de carbono; em éter de petróleo e ácido acético glacial é solúvel a quente, mas em metanol e etanol é pouco solúvel a quente.

44) *Condensação do tiocianato de sulfenila com N-dietilanilina.* Também aqui foi obtido o mesmo composto que na exp. anterior. O P. F. de mistura não sofreu depressão.

45) *Anidrido do ácido 1-bromo-2-naftaleno-sulfênico.* A uma solução de 2 g do cloreto de sulfenila em 60 ml de éter de petróleo, adicionou-se 30 ml de uma solução *N* de carbonato de sódio, agitando-se durante 25 minutos. A solução avermelhada rapidamente descorou, aparecendo um sólido amarelo-canário. Este foi separado por filtração e secado (rend. 1,62 g 90%). Foi impossível recrystalizar o composto; a frio foi praticamente insolúvel em todos os solventes usuais; benzeno dissolve a quente, mas a substância se decompõe. Analisou-se o produto bruto. P.F. 146°C (com decomposição).

Análise: $C_{20}H_{12}Br_2OS_2$ (492,14)

0,1124 g subst.: 0,1049 g de sulfato de bário.

Calc. S 13,02%

Enc. S 12,82%

A substância é praticamente insolúvel a quente em acetona, metanol, etanol, éster acético, ácido acético glacial, éter de petróleo e éter; benzeno, dioxana, clorofórmio e tetracloreto de carbono dissolvem-na a quente.

46) *Reação do tiocianato de sulfenila com carbonato de sódio.* A uma solução de 0,37 g do tiocianato de sulfenila em 50 ml de éter de petróleo juntou-se 10 ml de uma solução *N* de carbonato de sódio depois a mistura foi agitada durante cerca de 25 minutos, formando-se um sólido amarelo-canário. Este foi separado por filtração e secado; no filtrado provou-se a existência do ion tiociânico (rend. 0,2 g 66%). P.F. 146°C com decomposição).

47) *Reação do tiocianato de sulfenila com hidróxido de sódio.* O tiocianato de sulfenila aquecido com uma solução aquosa de NaOH a 10% se descora e forma um sólido branco. Este foi recolhido por filtração, e mostrou-se, depois de recristalizado, idêntico ao dissulfeto preparado na exp. n.º 3. Do filtrado acidulado com ácido sulfúrico diluído, obteve-se pequenas agulhas brancas que foram identificadas como sendo o ácido sulfinico preparado na exp. n.º 2.

48) *Cisão alcalina do anidrido sulfênico.* Umedeceu-se 0,5 g do anidrido sulfênico com etanol e, em seguida, tratou-se com 5 ml de uma solução N de NaOH ; a solução corou-se de amarelo intenso, sendo que com o aquecimento a cor desapareceu. Depois de algum tempo, separou-se o sólido formado, que depois de seco pesou 0,3 g (A). Ao filtrado adicionou-se ácido sulfúrico diluído, precipitando imediatamente uma substância branca, que foi separada por filtração e secada, tendo o peso 0,2 g (B).

Recristalizou-se o sólido (A) de tetracloreto de carbono, obtendo-se uma substância cristalina de P.F. 160-161, 4.º; este composto se mostrou idêntico ao dissulfeto preparado na exp. n.º 3. O produto (B) foi dissolvido numa solução diluída de carbonato de sódio e reprecipitado por ácido sulfúrico diluído. Mostrou o P.F. 150-151°C (com decomposição); trata-se do ácido sulfinico (exp. n.º 2), pois tem carácter ácido e com ácido iodídrico e dióxido de enxofre forneceu o dissulfeto correspondente.

49) *Tiocianato de 1-bromo-2-naftila.* A uma solução de 1 g do cloreto de sulfenila em 20 ml de éster acético, juntou-se um excesso de KCN , recristalizado e seco. Ràpidamente se adicionou 10 ml de ácido acético glacial, com o que a solução se descorou imediatamente. Depois de alguns minutos, juntou-se água e evaporou-se o solvente com um ventilador. Formou-se um sólido amarelado, que foi separado e secado (rend. 0,96 g 100%). Recristalizou-se em éter de petróleo e obteve-se agulhas de P.F. 142,8-143,8°C (com sublimação). Não se deve usar C ativo, pois este absorve muito o composto.

Análises $C_{11}H_8BrNS$ (264,08).

0,1232 g subst.: 0,1098 g de sulfato de bário.

Calc. S 12,14%

Enc. S 12,24%

Tetracloroeto de carbono, éster acético, ácido acético glacial, clorofórmio, éter, benzeno, acetona e dioxana dissolvem a substância a frio; éter de petróleo, metanol e etanol só o fazem a frio.

50) *Condensação do tiocianato de sulfenida com KCN.* O produto da condensação se mostrou idêntico ao composto obtido na exp. anterior, pois o P.F. de mistura não acusou depressão.

51) *Éster metílico do ácido 1-bromo-2-naftaleno-sulfênico.* Fez-se uma suspensão de 1,66 g de acetato de prata em 10 ml de metanol absoluto e juntou-se em seguida 1,48 g do tiocianato de sulfenila, agitando-se esta mistura. Depois de algum tempo, a solução que de início era amarela ficou incolor. Filtrou-se rapidamente; o filtrado foi resfriado com gelo e sal, precipitando assim lindas escamas incolores. Estas foram separadas por filtração e secadas; pesaram 0,31 g. O filtrado foi evaporado em dessecador a vácuo, contendo KOH, obtendo-se mais 0,86 g da mesma substância (rend. 1,17 g 86%). Recristalizou-se o produto de metanol absoluto; P.F. 47-49,4°C.

Análise: $C_{11}H_8BrOS$ (269,08)

0,1195 g subst.: 0,1044 g de sulfato de bário

Calc. S 11,91%

Enc. S 12,00%

Tetracloroeto de carbono, clorofórmio, éster acético, ácido acético glacial, acetona, benzeno, metanol, etanol e éter dissolvem o composto a frio; éter de petróleo a quente.

52) *Condensação do cloreto de sulfenila com acetato de prata em metanol.* A uma suspensão de 1,66 g de acetato de

prata em 10 ml de metanol absoluto juntou-se 1,36 g do cloreto de sulfenila e agitou-se a mistura 1 hora. Filtrou-se e resfriando-se o filtrado com u'a mistura de gelo e sal precipitou um sólido branco, que foi separado por filtração e secado, pesando 0,27 g. A solução restante foi evaporada em dessecador a vácuo, contendo *KOH*; o resíduo sólido pesou 0,43 g rend. 0,70 g 52%). P. F. 44-48°C.

53) *1-bromo-2-naftaleno-tiosulfonato de 1'-bromo-2'-nftila.*

a) *Sal de prata do ácido 1-bromo-2-naftaleno-sulfínico:* Dissolveu-se o ácido sulfínico em amônia suficiente e juntou-se em seguida um excesso de uma solução aquosa de nitrato de prata. Formou-se imediatamente um precipitado branco, que foi separado por filtração e lavado bem com água, sendo depois secado em dessecador contendo pentóxido de fósforo.

b) *Preparação de tiosulfonato:* Fez-se uma suspensão benzênica de 1,49 g do sulfinato de prata (ligeiro excesso), à qual se juntou em seguida, aos poucos, uma solução também benzênica que continha 1,02 g do cloreto de sulfenila. A solução foi se descorando a medida que era adicionada à suspensão; terminada a reação filtrou-se do cloreto de prata formado, obtendo-se uma solução clara. Juntou-se a esta éter de petróleo e logo precipitou um sólido branco, que foi separado e secado; pesou 0,97 g. Concentrando o filtrado, obteve-se mais 0,43 g do mesmo produto (rend. 1,40 g 73%). Recristalizou-se, dissolvendo a substância em benzeno e, em seguida, adicionando éter de petróleo. Obteve-se cristais brancos de P. F. 174-175°C (com decomposição).

Análise: $C_{20}H_{12}Br_2O_2S_2$ (508,14)
 0,1218 g subst.: 0,1105 g de sulfato de bário
 Calc. S 12,61%
 Enc. S 12,46%

Éster acético, clorofórmio, benzeno, dioxana, tetracloreto de carbono, ácido acético glacial e acetona dissolvem o com-

posto a frio; a substância é pouco solúvel a quente em éter de petróleo, metanol, etanol e éter.

Por cisão alcalina, isolou-se o dissulfeto e o ácido sulfínico correspondentes.

54) *Prova qualitativa de derivados sulfênicos.* Tôdas as sulfenamidas preparadas neste trabalho libertam imediatamente iodo de uma solução acética glacial de iodeto de potássio, enquanto que os amino-sulfetos não o fazem. Além disso, o éster metílico e o anidrido do ácido sulfênico, o éster tiosulfônico e o tiocianato de sulfenila também libertam iodo do mesmo reagente nas mesmas condições.

—oOo—

Tôdas as análises de enxôfre foram executadas pelo método de SCHOEBERL ⁽²⁵⁾. Todos os P.F. foram determinados em capilares. Salvo menção especial, tôdas as substâncias foram secadas em dessecador a vácuo, sôbre cloreto de cálcio.

RESUMO

Examinando a literatura sôbre haletos e pseudo-haletos de sulfenila (Ar-S-X , X=Cl , Br , I e SCN) observou-se que poucos são os dados relativos a compostos derivados do naftaleno, como também pouco estudados são os haletos e tiocianatos de sulfenila aromáticos que contêm exclusivamente halogenio como substituinte no anel aromático.

Tendo em vista êstes 2 problemas, sintetisou-se o cloreto de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila e o tiocianato de 1-bromo-2-naftaleno-sulfenila, comparou-se a reatividade em relação a metil-cetonas, fenois, *N*-dialquilanilinas, aminas aromáticas primárias, amoníaco e certos sais metálicos.

SUMMARY

The sulfenyl halides and pseudo-halides (Ar-S-X , X=Cl , Br , I , SCN) in the naphtalene series as well as the same aromatic derivatives with halogen assubstituent in the aromatic ring are very little described in the literature.

This was the reason because we synthetysed two compounds: 1-bromo-2-naphtalenesulfenyl chloride and 1-bromo-2-naphtalenesulfenyl thiocyanate.

We compared also their activities toward methyl-ketones, phenols, *N*-dialkilanilines, primary aromatic amines, ammonia and some metallic salts.

²⁵⁾ Schoeberl, A., Jaczinski, R. e Rambacher, P., *Ang. Chem.* 50, 334 (1937).

ZUSAMMENFASSUNG

Halogensubstituierte Benzol— sowie Naphtalin-sulfenyl-halide und Pseudo-halide (Ar-S-X , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , SCN) sind in der Literatur sehr wenig beschrieben.

1-Brom-2-Naphtalin-sulfenylchlorid und 1-Brom-2-Naphtalin-sulfenyl-thiocyanat wurden synthetisiert und ihre Reaktionen mit Methyl Ketone, Phenole, *N*-Dialkylaniline, aromatische Amine, Ammoniak und metallische Salze wurden verglichen.

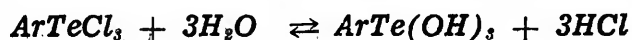
Recebido em 13 de março de 1958.

SÔBRE A HIDRÓLISE DOS TRIHALETOS DE ARIL-TELÚRIO*

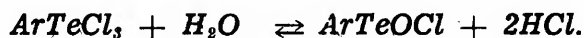
NICOLÓ PETRAGNANI⁽¹⁾ e GERALDO VICENTINI⁽²⁾

Poucos são os dados encontrados na literatura sôbre a hidrólise dos trihaletos de aril-telúrio. Os autores sômente se referem à hidrólise dos tricloreto:

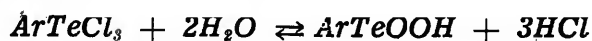
- a) MORGAN e KELLET⁽³⁾ admitem que na hidrólise de tricloreto há formação dos respectivos trihidróxidos:



- b) Segundo REICHEL e KIRSCHBAUM⁽⁴⁾ os tricloreto, pela ação da água, fornecem oxocloreto de aril-telúrio:



Estes autores admitem também que, na reação de tricloreto com soluções alcalinas, a hidrólise é total, levando à formação de ácidos telurínicos:



Neste trabalho, abordamos o estudo da hidrólise de maneira sistemática, extendendo-o também aos tribrometos e triiodetos.

Foram estudados os trihaletos de fenil, *p*-hidroxifenil, *p*-metoxifenil, *p*-etoxifenil, *p*-fenoxifenil e 2-naftil-telúrio.

* O presente trabalho foi extraído das teses de doutoramento executadas sob a orientação do saudoso Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt.

1) N. Petragnani, "Contribuição ao conhecimento dos compostos de aril-telúrio". Tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo em abril de 1957.

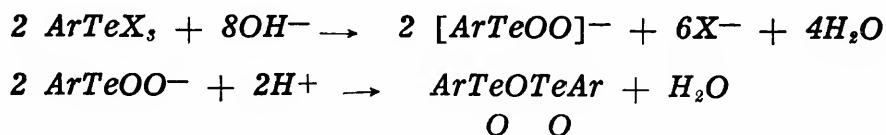
2) G. Vicentini, "Sôbre a síntese de teluretos orgânicos". Tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo em outubro de 1957.

3) G. T. Morgan e R. E. Kellet, J. Chem. Soc., 1926, 1080.

4) L. Reichel e E. Kirschbaum, Ann., 523, 211 (1936).

Verificamos que, de fato, os tricloreto e tribrometo de aril-telúrio hidrolisam facilmente, em contacto com água formando os respectivos oxocloreto e oxobrometo. Os triiodeto, pelo contrário, são totalmente estáveis perante água fria e são atacados apenas à temperatura de ebulição. Entretanto, somente se conseguiu preparar, a partir do triiodeto de *p*-metoxifenil-telúrio, o oxoiiodeto de *p*-metoxifenil-telúrio. Com os outros iodeto, a hidrólise à temperatura de ebulição, não pôde ser controlada, levando à formação de produtos não definidos, mais ricos em telúrio e mais pobres em iodo em relação aos oxoioideto.

No estudo da hidrólise alcalina dos trihaletos, chegamos a resultados que divergem dos obtidos por REICHEL e KIRSCHBAUM. Verificamos que os produtos obtidos não são os verdadeiros ácidos telurínicos, mas os anidridos dos mesmos. Foram obtidos os anidridos dos ácidos fenil-telurínico, *p*-hidroxifenil-telurínico, *p*-metoxifenil-telurínico, *p*-etoxifenil-telurínico, *p*-fenoxifenil-telurínico e 2-naftil-telurínico. A reação pode ser esquematizada da seguinte maneira:



É interessante assinalar que os oxocloreto, oxobrometo e os anidridos são de natureza anfótera, sendo solúveis em ácidos minerais diluídos e em soluções alcalinas. O oxoiiodeto de *p*-metoxifenil-telúrio é solúvel, como os demais oxohaletos, em soluções alcalinas, enquanto que com ácidos minerais transforma-se parcialmente no triiodeto. Os tricloreto, tribrometo, oxohaletos e os anidridos ao serem tratados com excesso de iodeto de potássio, em meio ácido, se transformam, quantitativamente, nos correspondentes triiodeto, o que pode ser utilizado para fins preparativos.

*
* *

EXPERIÊNCIAS

*Preparação dos tricloreto*s — Os tricloretos de fenil e de 2-naftil-telúrio foram preparados pela reação dos respectivos cloretos de fenil e 2-naftil-mercúrio com tetracloreto de telúrio, segundo o método de CAMPBELL e TURNER⁽⁵⁾. Os tricloretos de *p*-hidroxifenil, *p*-metoxifenil, *p*-etoxifenil e *p*-fenoxifenil-telúrio foram preparados pela condensação de respectivamente, fenol, anisol, fenetol e éter difenílico com tetracloreto de telúrio (Tabela I).

TABELA I

Tricloreto	Intervalos ou temperatura de decomposição obtidos	Literatura
Tricloreto de fenil-telúrio	215-218°C (dec.)	6
Tricloreto de <i>p</i> -hidroxifenil-telúrio	223-227°C (dec.)	4
Tricloreto de <i>p</i> -metoxifenil-telúrio	191-193°C (dec.)	3,4
Tricloreto de <i>p</i> -etoxifenil-telúrio	182-183°C	4,7
Tricloreto de <i>p</i> -fenoxifenil-telúrio	150,5-151,5°C	8
Tricloreto de 2-naftil-telúrio	215°C (dec.)	9

*Preparação dos tribrometo*s. — Foram preparados pelo tratamento dos respectivos diteluretos dissolvidos em tetra-

5) I. G. M. Campbell e E. Turner, J. Chem. Soc., 1938, 37.

6) W. F. Farrar, Research (London), 4, 177 (1951).

7) G. T. Morgan e H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 127, 2307 (1925).

8) H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 1926, 223.

9) H. Rheinboldt e G. Vicentini, Chem. Ber., 89, 624 (1956).

cloreto de carbono ou benzeno, com a quantidade teórica de bromo dissolvido em tetracloreto de carbono ou benzeno (Tabela II).

TABELA II

Tribrometo	Intervalos ou temperatura de decomposição obtidos	Literatura
Tribrometo de fenil-telúrio	246°C	2
Tribrometo de <i>p</i> -metoxifenil-telúrio	200,5°C	1
Tribrometo de <i>p</i> -etoxifenil-telúrio	206,5°C	1
Tribrometo de <i>p</i> -fenoxifenil-telúrio	214°C	1
Tribrometo de 2-naftil-telúrio	212-215°C	10

Preparação dos triiodetos. — Foram preparados, a partir dos respectivos diteluretos dissolvidos em tetracloreto de carbono ou benzeno, pelo tratamento com a quantidade calculada de iodo dissolvido em benzeno (Tabela III).

Tabela III

Triiodeto	Intervalos ou temperatura de decomposição obtidos	Literatura
Triiodeto de fenil-telúrio	178-179°C	2
Triiodeto de <i>p</i> -metoxifenil-telúrio	148°C	1
Triiodeto de <i>p</i> -etoxifenil-telúrio	147°C	1
Triiodeto de <i>p</i> -fenoxifenil-telúrio	173°C	1

Não foi possível preparar o tribrometo e o triiodeto de *p*-hidroxifenil-telúrio por não ser conhecido o ditelureto cor-

respondente⁴. Não foi possível preparar o triiodeto de 2-naftil-telúrio¹⁰.

Hidrólise dos trihaletos. —

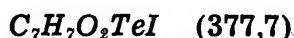
- a) — *Oxocloretos de aril-telúrio.* — Os oxocloretos foram preparados tratando os tricloretos diretamente com água fria ou então adicionando água a uma solução concentrada dos tricloretos em metanol. Os oxocloretos, obtidos em forma de flocos brancos de aspecto amorfo, foram separados por filtração, lavados com água e secados em dessecador a vácuo contendo cloreto de cálcio (Tabela IV).

São solúveis em ácidos mineirais diluídos e em soluções alcalinas.

- b) — *Oxobrometos de aril-telúrio.* — Foram preparados de maneira idêntica aos oxocloretos. Apresentaram-se sob a forma de pós brancos aparentemente amorfos ao microscópio (Tabela V).

São solúveis em ácidos minerais diluídos e em soluções alcalinas.

- c) — *Oxiodeto de p-metoxifenil-telúrio.* — 0,5 g do triodeto de p-metoxifenil-telúrio foram triturados com pouco etanol. Juntou-se a seguir cerca de 50 ml de água e ferveu-se durante uma hora, adicionando água, de vez em quando, para que não houvesse variação apreciável de volume. O oxiodeto, que se apresentou sob a forma de pó amarelo alaranjado, foi separado por filtração, lavado com água quente e secado. Red. 67,2% do teórico. Na placa de aquecimento decompôs-se entre 190-195°C deixando um resíduo escuro.



<i>Te</i> calculado	33,78	<i>Te</i> encontrado	33,88
---------------------	-------	----------------------	-------

<i>I</i> calculado	33,61	<i>I</i> encontrado	33,78
--------------------	-------	---------------------	-------

¹⁰⁾ G. Vicentini, E. Giesbrecht e L. R. M. Pitombo, Chem. Ber., 92, 40 (1959).

TABELA IV

Oxocloreto	Rendimento	Aquecimento na placa de Kofler	Fórmula	Peso molecular	Telúrio calculado	Telúrio encontrado
Oxocloreto de fenil-telúrio ⁽²⁾	88%	Amolece a cerca de 250°C	C_8H_9OClTe	256,2	49,81	50,00
Oxocloreto de p-metoxifenil-telúrio ⁽¹⁾	90%	Amolecimento entre 225-235°C seguido de decomposição	$C_{11}H_9O_2ClTe$	286,2	44,38	44,55
Oxocloreto de p-etoxifenil-telúrio ⁽¹⁾	88%	Decompõe-se entre 224-226°C	$C_8H_9O_2ClTe$	300,2	42,51	42,56
Oxocloreto de p-fenoxifenil-telúrio ⁽¹⁾	98,5%	Decompõe-se entre 185-186°C	$C_{12}H_9O_2ClTe$	348,3	36,64	36,76
Oxocloreto de 2-naftil-telúrio ⁽²⁾	71,5%	Funde a 197°C recristaliza a seguir e decompõe-se a 257°C	$C_{10}H_7OClTe$	306,2	41,67	41,62

TABELA V

OXOBROMETO	Rendimento	Aquecimento na placa de Kofler	Fórmula	Peso molecular	Telúrio calculado	Telúrio encontrado
Oxobrometo de fenil-telúrio(2)	86%	Amolece entre 247-249°C	C_6H_5OBrTe	300,6	42,45	42,47
Oxobrometo de p-metoxifenil-telúrio(1)	96%	Amolece entre 231-234°C	$C_7H_7O_2BrTe$	330,7	38,59	38,58
Oxobrometo de p-etoxifenil-telúrio(1)	91,5%	Amolece entre 233-236°C	$C_8H_9O_2BrTe$	344,7	37,02	37,21
Oxobrometo de p-fenoxifenil-telúrio(1)	100%	Decompõe-se entre 188-189°C	$C_{12}H_9O_2BrTe$	392,7	32,50	32,63
Oxobrometo de 2-naftiltelúrio(2)	85%	Amolece a 216°C	$C_{10}H_7OBrTe$	350,7	36,39	36,42

TABELA VI

ANIDRIDO	Endi- mento	Aquecimento na placa de Kofler	Fórmula	Pêso molecular	Telúrio calculado	Telúrio encontrado
Anidrido do ácido fenil-telurínico ⁽²⁾	90-95%	Funde entre 220-225°C	$C_{12}H_{10}O_3Te_2$	457,4	55,79	55,53
Anidrido do ácido p-hidroxifenil-telurínico ⁽¹⁾	75-80%	Decompõe-se a cerca de 200°C	$C_{12}H_{10}O_5Te_2$	489,4	52,14	52,18
Anidrido do ácido p-metoxifenil-telurínico ⁽¹⁾	100%	Funde entre 200-205°C	$C_{14}H_{14}O_5Te_2$	517,5	49,31	49,12
Anidrido do ácido p-etoxifenil-telurínico ⁽¹⁾	90-95%	Funde entre 206-210°C	$C_{16}H_{18}O_5Te_2$	545,5	46,79	46,86
Anidrido do ácido p-fenoxifenil-telurínico ⁽¹⁾	100%	Decompõe-se a 276°C	$C_{24}H_{18}O_5Te_2$	641,6	39,78	39,84
Anidrido do ácido 2-naftil-telurínico ⁽¹⁰⁾	100%	Amolece a 230°C	—	—	—	—

Mostrou-se solúvel em soluções alcalinas, insolúvel em ácidos minerais diluídos, regenerando parcialmente o triiodeto.

Hidrólise alcalina dos trihaletos - anidridos dos ácidos aril-telurínicos. — Os trihaletos foram tratados com soluções de carbonato de sódio (10%) ou hidróxidos de sódio (10%), aquecendo-se durante alguns minutos, até obter dissolução. Os triiodetos foram aquecidos mais prolongadamente. Os anidridos dos ácidos fenil, *p*-hidroxifenil, *p*-metoxifenil e *p*-etoxifenil-telurínicos se separam ao acidular as soluções por meio de ácido acético (10%). Os anidridos dos ácidos *p*-fenoxifenil e 2-naftil-telurínicos precipitaram por simples resfriamento das soluções de carbonato de sódio, enquanto que das soluções de hidróxido de sódio somente se separam ao acidular com ácido acético. Foram separados por filtração, lavados várias vezes com água e secados em dessecador a vácuo, contendo cloreto de cálcio. O anidrido do ácido fenil-telurínico foi secado entre 105-110°C (Tabela VI).

São solúveis em ácidos minerais diluídos.

Agradecimento — Os autores agradecem à Fundação Rockefeller e ao Conselho Nacional de Pesquisas as subvenções recebidas no decorrer dos trabalhos.

SUMÁRIO

Tricloreto e tribrometo de aril-telúrio são hidrolisados pela água fria formando os correspondentes oxocloreto e oxobrometo. Triiodeto de aril-telúrio somente são hidrolisados pela água à ebulição, conseguindo-se, apenas, isolar o oxiodeto de *p*-metoxifenil-telúrio. Os demais produtos obtidos, na hidrólise dos triiodetos, não puderam ser identificados.

Os trihaletos de aril-telúrio, na hidrólise alcalina, forneceram os correspondentes anidridos dos ácidos telurínicos.

Os oxocloreto, oxobrometo e anidrido dos ácidos telurínicos obtidos, são de caráter anfótero, solúveis em álcalis e em ácidos minerais diluídos.

SUMMARY

Aryl-tellurium-trichlorides and tribromides are hidrolized by cold water with the formation of the corresponding oxochlorides and oxobromides. Aryl-tellurium-triiodides are hidrolized only by hot water;

p-methoxyphenyl-tellurium oxoiodide was isolated, but the products obtained with the other triiodides could not be identified.

The reaction of Aryl-tellurium-trihalides with alkali leads to the formation of the corresponding aryl-tellurinic anhydrides.

Aryl-tellurium oxochlorides, oxobromides and the corresponding tellurinic anhydrides are amphoteric, soluble both in alkalis and in mineral acids.

Recebido em 1.º de março de 1959.

Aquisição por.....

.....

/ / / Cr. \$

N.

COMPOSTO E IMPRESSO NA SECÇÃO GRÁFICA DA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

1960