

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.
1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Chimica. — *Considerazioni sulla costituzione intima del benzolo e di alcuni nuclei eterociclici.* Nota del Socio G. CIAMICIAN e di R. CIUSA.

Le considerazioni che esponiamo nella presente Nota, ci sono state suggerite da alcuni fatti assai interessanti che in questi ultimi anni ha posto in rilievo il prof. Angelo Angeli⁽¹⁾. Egli ha notato che i radicali negli ortoderivati e nei paraderivati del benzolo si comportano in molte reazioni come se il complesso benzolico a cui sono attaccati non esistesse, perchè reagiscono come se fossero uniti l'uno all'altro direttamente.

Questo assai singolare comportamento è proprio soltanto dei derivati aromatici; non si rinvie nei derivati anche parzialmente idrogenati e naturalmente non si manifesta nei composti della serie grassa; deve però essere strettamente connesso con la struttura intima del benzolo: esso apparisce quindi caratteristico per le sostanze aromatiche, ed è un criterio assai più rigoroso di quello indicato a questo scopo da V. Meyer⁽²⁾. Per trovarne una spiegazione, siamo stati indotti a riflettere sopra alcune considerazioni fatte circa trenta anni fa da A. Angeli e G. Ciamician⁽³⁾.

Rappresentando il benzolo con i modelli di Kekulé, si può ammettere, come si deve fare per più ragioni, che tutti gli atomi dell'idrogeno siano disposti da una parte sola del modello e non alterni, e si arriva così alla ben nota configurazione rappresentata dalla fig. 1.

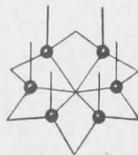


Fig. 1.

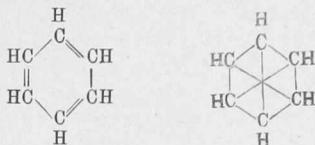
In questa, come non è stato forse abbastanza rilevato, le due formule, quella di Kekulé coi tre doppi legami e quella diagonale, vengono ad equi-

(¹) Vedi questi Rendiconti, VIII, 2, 28; XXVI, 1, 480; XXIX, 1, 375.

(²) Lehrbuch der organischen Chemie, V. Meyer u. P. Jacobson, II vol., pag. 41.

(³) Vedi questi Rendiconti, vol. VII, 1^o, 241 (1891).

valersi



Bisogna quindi ammettere che in quei derivati aromatici che hanno la stabilità del benzolo, i tre doppi legami si confondono coi tre legami diagonali, per cui può apparire necessario in certi casi che le valenze centrali siano un poco più lunghe delle altre; i legami doppi coi loro caratteri compariscono invece quando l'anello si allarga. Soltanto con sei tetraedri è possibile questa coincidenza dei doppi legami con quelli diagonali e ciò spiega perchè il cicloottotetraene, C_8H_8 di Willstätter, non abbia caratteri aromatici, ma bensì olefinici.

Partendo da questi concetti, si può comprendere che quando in un derivato della serie orto o di quella para, i due radicali sieno adescati, come si espresse con uno di noi il prof. Angeli, da un opportuno reattivo, avvenga un rilassamento del legame che li unisce al nucleo, perchè le valenze che rimangono libere, data la speciale configurazione del benzolo, possono saturarsi fra loro per doppio, per triplo o per legame diagonale, che, come lo dimostra il modello, vengono a rappresentare la stessa cosa (fig. 2).

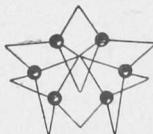
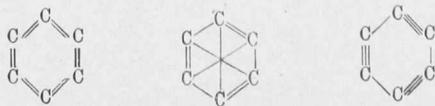


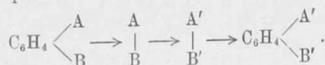
FIG. 2.

Le tre formule quindi si equivalgono



ed il complesso C_6 del benzolo potrebbe avere un'esistenza effimera come aggruppamento completamente saturo. I radicali, rimasti liberi, si uniscono tra di loro, reagiscono e dopo finita l'azione adescante del reattivo impiegato, riprendono modificati le loro posizioni, mentre il nucleo centrale ri-

torna alla struttura primitiva:



Che i sei tetraedri nel benzolo sieno disposti in modo che le sei valenze disponibili vengano a stare, come si è detto prima, da una parte sola e non siano alterne, come vorrebbe il Weinberg (¹), è necessario ammettere, perchè solo così si spiega l'esistenza di un'anidride nel caso dell'acido ortoflatico e non negli altri due.

Nella pubblicazione di allora furono espresse alcune idee sulla configurazione degli anelli eterociclici del pirrolo e del tiofene, che vanno modificate in seguito alla scoperta del cicloottotetraene.

Nella *piridina* basta ammettere che l'azoto, con le sue tre valenze, abbia pressochè le dimensioni degli altri tetraedri, perchè possa rimpiazzare un « CH » nella formola del benzolo, senza che la configurazione sia per nulla alterata. Il complesso C₅N non potrebbe per altro esistere come aggruppamento saturo, come il C₆.

Nel *pirrolo* invece apparisce necessario, come volle a suo tempo il Bamberger, che l'azoto sia pentavalente. Ammettendo che le due ulteriori valenze dell'azoto siano poste parallele l'una vicina all'altra nella direzione della quarta valenza del tetraedro (ciò che sta in buona armonia con altri fatti), si ha come risulta dal modello (fig. 3),

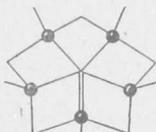


FIG. 3.

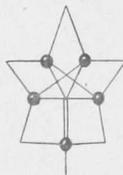


FIG. 4.

la configurazione del pirrolo analoga a quella del benzolo; essa deve per altro rappresentare una stabilità minore, perchè i tre legami diagonali, che nascono dall'intersezione dei due legami doppi colle due valenze dell'azoto, si trovano in posizione forzata. Qui può peraltro esistere il complesso saturo C₄NH (fig. 4).

Nel *tiofene* l'atomo di zolfo deve avere dimensioni tali da permettere, con lo zolfo tetravalente, una configurazione in cui i due doppi legami fra carbonio e le due valenze dell'atomo di zolfo vengono a costituire, senza sforzo, come nel benzolo, contemporaneamente tre legami diagonali. Con lo zolfo potrebbe esistere, come forma effimera, anche il complesso saturo C₄S.

(¹) Vedi A. von Weinberg, Berichte, 52, 928 e 1501 (1919), e 53, 1353 (1920).