

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

RENDICONTI

DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

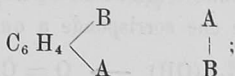
~~~~~  
*Seduta del 6 novembre 1921.*

V. VOLTERRA, Vicepresidente.

## MEMORIE E NOTE DI SOCI

**Chimica.** — *Sopra il comportamento e le proprietà di alcuni derivati aromatici.* Nota del Socio A. ANGELI <sup>(1)</sup>.

In due comunicazioni fatte recentemente a questa Accademia <sup>(2)</sup>, ho fatto notare che *in alcuni derivati aromatici orto e parasostituiti i due radicali si comportano come se fossero direttamente uniti fra di loro:*



vale a dire che possono reagire l'un con l'altro come se l'anello aromatico non esistesse. In questa Nota accennerò brevemente ad altre reazioni che si trovano descritte nella letteratura e che riguardano un analogo comportamento che presentano alcuni altri derivati aromatici, nei quali però i due sostituenti non occupano le posizioni orto o para, ma sono situati in residui aromatici diversi, che a loro volta possono essere congiunti direttamente fra di loro ovvero anche separati da gruppi atomici caratteristici.

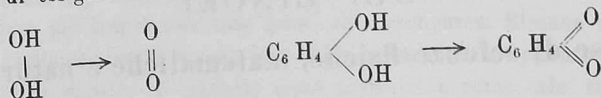
Siccome l'argomento non è stato studiato finora in modo sistematico, io mi devo limitare a citare i pochi esempi sparsi che ho trovati descritti da parte di diversi autori; essi si riferiscono principalmente a derivati ossi-

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 20 ottobre 1921.

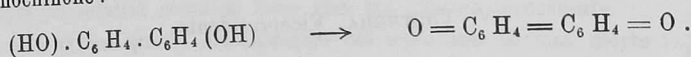
<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti 26 (1917), 1° sem., pag. 480; 29 (1920), 1° sem., pag. 375.

drilici ed ammidati, che sono in generale più facilmente accessibili e nei quali le analogie in parola si manifestano in modo più spiccato.

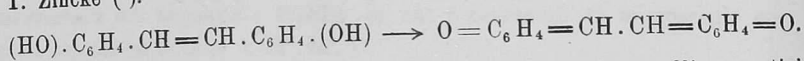
Come ho posto in rilievo ancora nella prima Nota, acqua ossigenata ed idrochinone si comportano in modo analogo rispetto agli ossidanti; tutte e due le sostanze perdono una molecola di idrogeno e nel primo caso si ha sviluppo di ossigeno e nel secondo formazione di chinone:



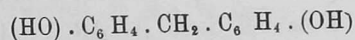
Come risulta dalle esperienze di Willstätter e Kalb <sup>(1)</sup>, anche il p-diossifenile può subire un analogo processo di ossidazione per trasformarsi in p-difenochinone:



La stessa facoltà di fornire il corrispondente chinone viene presentata pure dal p-biossistilbene, come hanno dimostrato gli interessanti studi di T. Zincke <sup>(2)</sup>:

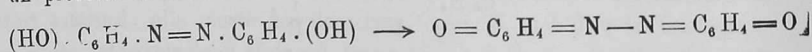


Questa proprietà viene invece a mancare quando i due anelli aromatici sono riuniti da un residuo saturo, il metilene

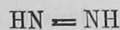


Al pari degli ordinari chinoni, anche le nuove sostanze, con i corrispondenti derivati ossidrilati di partenza, forniscono i chinidroni.

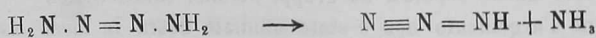
Non è necessario che la catena che unisce i residui aromatici sia costituita da atomi di carbonio, giacchè anche il p-biossiazofenolo può subire un processo di ossidazione che corrisponde a quelli ora accennati <sup>(3)</sup>:



In una mia Nota precedente ho esposto le ragioni per le quali si deve ammettere che, in alcuni processi di ossidazione dell'idrazina, in una prima fase si formi il termine



il quale successivamente si polimerizza e si scinde in acido azotidrico ed ammoniacca <sup>(4)</sup>:



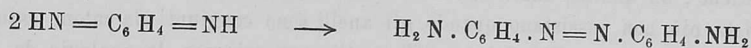
<sup>(1)</sup> Berliner Berichte 38 (1905), pag. 1232.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen, 335 (1904), pag. 157.

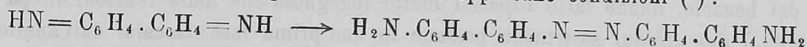
<sup>(3)</sup> Willstätter e Benz, Berichte 39 (1906), pag. 3484.

<sup>(4)</sup> Questi Rendiconti 19 (1910), 2° sem., pag. 94.

In modo analogo la o-chinondiimmina, che rappresenta il primo termine di ossidazione della o-fenilendiammina, si polimerizza per dare l'ortodiammino-azobenzolo:



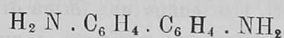
Come ha dimostrato Willstätter, nello stesso modo si comporta anche la benzidina, quando venga ossidata nelle opportune condizioni (1):



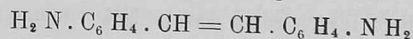
Tali esempi dimostrano dunque che, anche in questi casi, ossidril ed amminogruppi, nei processi di ossidazione, si comportano come se fossero situati in posizione orto ovvero para di uno stesso anello aromatico.

Questo per quanto riguarda il comportamento chimico; ma anche per quel che si riferisce alle proprietà fisiche, e precisamente al colore, si sono potute notare alcune analogie che sono molto interessanti.

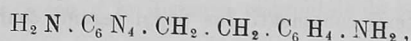
P. Friedländer e F. Risse (2) hanno posto in rilievo che i colori della cianina che differiscono per inserzione di — CH = CH — fra i gruppi cromofori si rassomigliano fra di loro. I colori azoici che fornisce la benzidina,



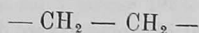
si rassomigliano a quelli che derivano dal p-diamminostilbene,



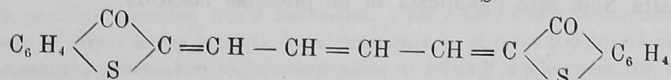
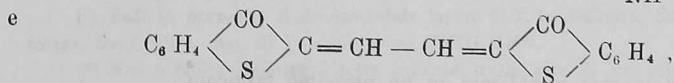
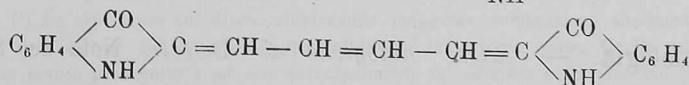
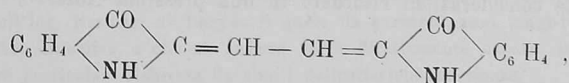
mentre invece ciò non si verifica più nel caso dei derivati del p-diammino-difeniletano,



nel quale i due residui aromatici sono riuniti dalla catena satura



Anche i derivati



nei loro caratteri rassomigliano rispettivamente all'indaco ed al tioindaco

(1) Berliner Berichte, 39 (1906), pag. 3474.

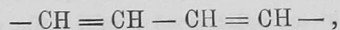
(2) Berliner Berichte, 47 (1914), pag. 1919.

Si vede subito che in tutti questi casi i vari anelli sono congiunti fra loro direttamente ovvero sono uniti per mezzo di catene non sature caratteristiche; da quanto finora si conosce sembra invece che le analogie di proprietà più non sussistano quando gli anelli sono congiunti da catene sature.

Come è noto, Ciamician e Cinsa <sup>(1)</sup>, per spiegare le analogie da me poste in rilievo riguardo al comportamento dei derivati orto e parasostituiti del benzolo, hanno fatto l'ipotesi molto ingegnosa che nelle reazioni in parola i due residui sostituenti possano in una prima fase staccarsi dall'anello aromatico, reagire fra di loro e poi, così mutati, riprendere ciascuno il posto primitivo. Questa ipotesi, che è in buona armonia anche con altri fatti, si presta assai bene a spiegare le regolarità e le analogie finora osservate.

Nel caso particolare degli esempi riportati nella presente Nota, e che si riferiscono al comportamento ed alle proprietà fisiche di derivati nei quali i sostituenti sono situati in anelli aromatici differenti, e che a loro volta possono essere direttamente uniti fra di loro ovvero anche per mezzo di catene non sature caratteristiche, si potrebbe anche ammettere che certi sistemi di catene, costituite da anelli aromatici ovvero anche da anelli aromatici e residui non saturi, possiedano una forma di « conducibilità » rispetto ai sostituenti situati in determinate posizioni, i quali per tal modo verrebbero a comportarsi come se fossero congiunti direttamente fra di loro. I residui saturi agirebbero invece come « isolatori ».

Forse a questo modo si potrebbe spiegare anche il fatto interessante, sul quale soprattutto il compianto Johannes Thiele ha richiamato l'attenzione <sup>(2)</sup>, che i sistemi contenenti due doppi legami coniugati



addizionano p. es. due atomi di idrogeno ovvero di alogeno ai carboni estremi. Sopra queste considerazioni ritornerò in una prossima Nota.

Biologia. — *Razze biologiche di Anofeli.* Nota del Socio  
B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti 30 (1921), 1° sem. pag. 72.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen 306 (1899), pag. 87.