

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 giugno 1922.

F. D'OIDIO, Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

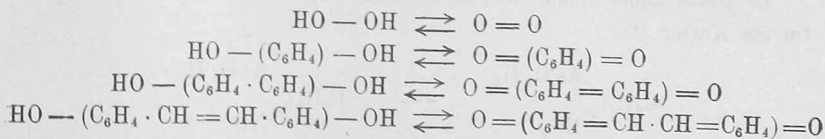
Chimica. — *Sopra le reazioni di alcuni derivati aromatici.*

Nota del Socio A. ANGELI.

In alcune comunicazioni fatte recentemente a questa Accademia ⁽¹⁾, ho posto in rilievo che in molti derivati del benzolo due sostituenti, situati nelle posizioni orto e para di uno stesso anello aromatico, ovvero, anche nelle corrispondenti posizioni di due anelli aromatici differenti, che a loro volta possono essere uniti, ovvero anche separati, da catene non sature caratteristiche, si comportano in molte reazioni come se fossero congiunti direttamente fra di loro,



vale a dire come se gli anelli aromatici non esistessero, come, p. es.,



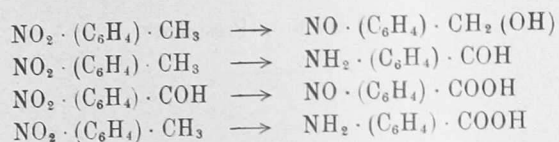
Come ho già detto, questo comportamento conduce necessariamente ad ammettere che tali catene, costituite da anelli aromatici, ovvero anche da anelli aromatici e residui non saturi, possiedano un forma di « conducibilità » ;

⁽¹⁾ A. Angeli, R. A. L. 26 (1917), 1°, 480; 29 (1920), 1°, 375; 30 (1921), 2°, 341. Confr. anche: Ciamician e Ciusa R. A. L. 30 (1921), 1°, 72.

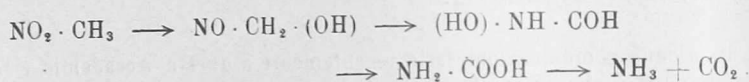
da quanto finora mi risulta, sembra invece che i gruppi saturi interrompano ogni relazione fra i sostituenti. Una analoga relazione pare che si possa estendere anche ad alcune proprietà fisiche e precisamente al colore, come a suo tempo ho già esposto.

Per dare maggiore estensione e generalità a questa regola, nella presente Nota riporterò un'altra serie di esempi che io ho desunti dalle ricerche eseguite in precedenza da altri sperimentatori.

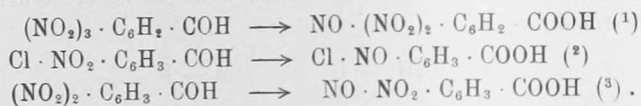
1. Ho già accennato alle migrazioni di atomi di ossigeno, che possono avvenire sotto l'influenza di alcuni reattivi oppure anche della luce, da un residuo nitrico ad un gruppo metilico, situati sempre in posizione orto ovvero para di un anello aromatico, quali p. es.



le quali trovano un perfetto riscontro in quelle che può subire il nitrometano, nel quale il gruppo nitrico ed il metile sono congiunti direttamente fra di loro:



Una serie di trasposizioni analoghe è stata effettuata per mezzo della luce; alcune procedono in modo simile a quella studiata da Ciamician e Silber per il caso della o-nitrobenzaldeide, come p. es.,



Lo stesso fanno alcuni derivati arsenicali ortosostituiti, come, p. es., ha trovato Karrer (⁴):



e nello identico modo si comportano i derivati anilici delle aldeidi o-nitro-

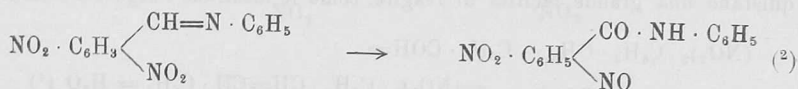
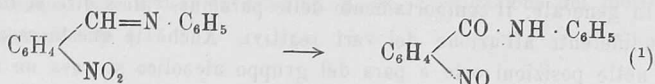
(¹) F. Sachs e E. Sichel, *Berichte* 36 (1903) 962.

(²) F. Sachs e E. Sichel, *Berichte* 36 (1903) 3302.

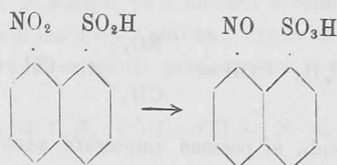
(³) P. Cohn e P. Friedländer, *Berichte* 35 (1902) 1265.

(⁴) *Berichte*, 47 (1914), 1783.

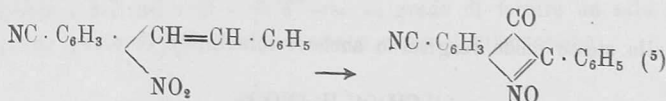
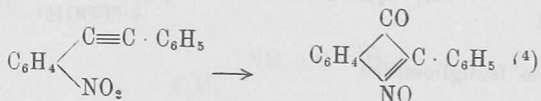
benzoiche:



Anche due sostituenti in posizione « peri » della naftalina, che in molte reazioni si comportano come se fossero situati in posizione orto, possono subire una trasposizione analoga (3):



Nello stesso senso sono senza dubbio da intendersi anche le reazioni



Senza dubbio a trasposizioni di questa natura è dovuto anche l'imbrunimento che subisce il trinitrotoluolo sotto l'influenza della luce.

(1) F. Sachs e R. Kempf, *Berichte*, 37 (1904), 2704.

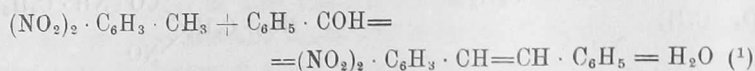
(2) F. Sachs, *Berichte* 36 (1903), 4373.

(3) A. Reissert, *Berichte* 55 (1922), 863.

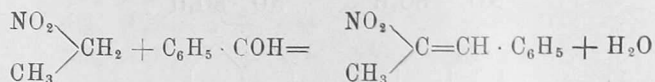
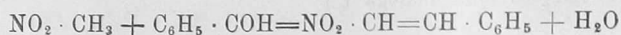
(4) P. Pfeiffer, *Berichte* 45 (1912), 1819. A questo proposito devo ricordare che la struttura di questi isotogeni, scoperti da A. von Baeyer, venne stabilita da me ancora nell'anno 1907 (*R. A. L.* 15, 2°, 761) e non trovo quindi giusto quanto asseriscono G. Heller e W. Boessneck [*Berichte*, 55 (1922), 474] che queste sostanze sieno state scoperte da P. Pfeiffer [*Annalen* 411 (1916), 72], il quale avrebbe altresì fissata la loro struttura da me proposta per il primo.

(5) R. Stoermer e H. Oehlert, *Berichte* 55 (1922), 1236.

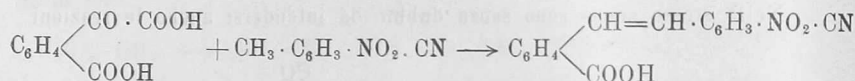
2. È noto che i gruppi metilici, etilici, etc., uniti all'anello benzolico hanno, in generale, il comportamento delle paraffine, vale a dire si mostrano molto indifferenti all'azione dei vari reattivi. Anche in questo caso, però, quando nelle posizioni orto e para del gruppo alcoolico si trova un residuo negativo (NO_2 , $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$, $-\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$), tali gruppi alifatici acquistano una grande facilità di reagire, come lo mostrano i seguenti esempi:



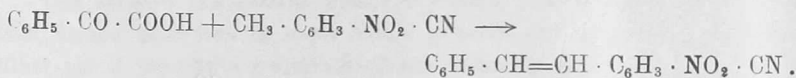
che sono perfettamente analoghi a quelli dei corrispondenti nitroderivati della serie alifatica (2):



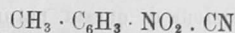
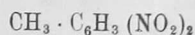
Invece delle aldeidi, si possono impiegare anche gli acidi chetonici, quali, p. es., l'acido ftalonico (3)



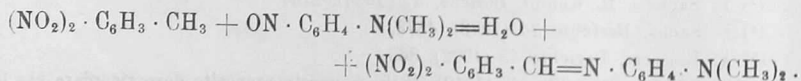
oppure l'acido fenilgliossilico



Nello stesso modo reagiscono anche i toluoli:



I nitrosoderivati, come era da aspettarsi, si comportano esattamente come le aldeidi (4):



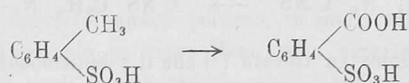
(1) I. Thiele e R. Escales, *Berichte* 34 (1901), 2842.

(2) *Berichte* 32 (1899), 1293.

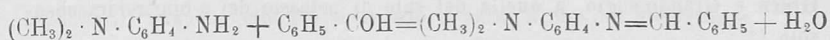
(3) P. Pfeiffer e K. Matton, *Berichte* 44 (1911), 1113.

(4) Sachs e Kempf, *Berichte* 35 (1902), 1224.

3. Anche rispetto agli ossidanti, i gruppi negativi influiscono nello stesso modo, vale a dire favoriscono, p. es., l'ossidazione dei metili situati in posizione orto ⁽¹⁾:

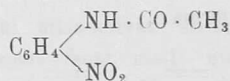


4. Come è noto, le aldeidi ed i chetoni aromatici reagiscono, in generale, in modo alquanto lento con l'anilina; invece la dimetilparafenilendiammina reagisce con grande rapidità, precisamente come fanno le idrazine ⁽²⁾:

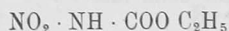


vale a dire come se i due residui azotati fossero uniti direttamente fra di loro.

5. Delle tre ammidi

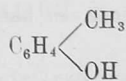


solamente i derivati orto e para sono in grado di fornire un sale sodico e da questo punto di vista si comportano come il nitrouretano



nel quale il gruppo nitrico è unito al residuo ammidico.

6. Come ha dimostrato K. Auwers, dei tre isomeri

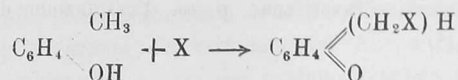


solamente i derivati orto e para per azione degli alogeni sono in grado di

⁽¹⁾ Bischoff e Rach, Berichte 17 (1884), 2788.

⁽²⁾ A. Calm, Berichte 17 (1884), 2398.

dare i cosiddetti pseudofenoli ⁽¹⁾:



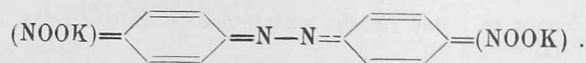
7. Come ha posto in rilievo B. Hirsch, i soli isomeri orto e para possono subire la trasposizione ⁽²⁾:



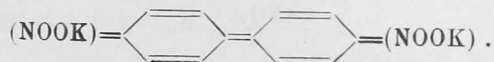
8. I. Meisenheimer ha trovato ⁽³⁾ che il p-binitrobenzolo, per riduzione in presenza di potassa, fornisce facilmente il sale



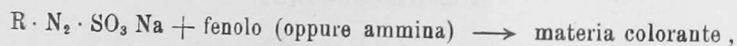
che ha una costituzione perfettamente analoga, secondo Freudler e Beranger, Green e Grandmougin, a quella del sale di potassio del p-binitroindrazobenzolo ⁽⁴⁾:



Ciò lascia prevedere che anche dal p-p-binitrodifenile sia possibile ottenere un sale della stessa forma:



9. Sono stati proposti alcuni processi fotografici fondati sopra la reazione che si compie per mezzo della luce ⁽⁵⁾



ed un processo analogo è stato proposto da Ruff e Stein ⁽⁶⁾; questi ultimi autori hanno anche studiato l'influenza che la posizione e natura dei sostituenti esercita sopra questa reazione, ed hanno trovato che:

⁽¹⁾ Berichte, 32 (1899), 2978, 2987, 3583; 34 (1901), 4256.

⁽²⁾ Berichte, 31 (1898), 1255.

⁽³⁾ Berichte, 39 (1906), 2526.

⁽⁴⁾ O. N. Witt e E. Kopetschni, Berichte 45 (1912), 1140.

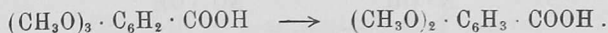
⁽⁵⁾ A. Feer. Brevetto germanico N. 53.455, Kl. 57 (1879), analogo al brevetto preso un anno dopo da Green, Cross e Bewan.

⁽⁶⁾ Berichte, 34 (1902), 1671.

a) il gruppo negativo NO₂ aumenta la sensibilità alla luce in orto e para e non in meta;

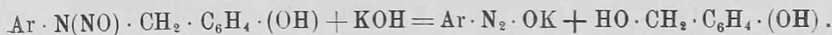
b) il gruppo positivo CH₃ indebolisce la sensibilità alla luce in orto e para e non in meta.

10. Come è noto, i residui ossialchilici uniti direttamente ad un anello aromatico sono molto stabili ed in generale, per poterli eliminare o saponificare, è necessario ricorrere all'impiego di reattivi energici, operando a temperature elevate. Quando, invece, in posizione para, rispetto a tali gruppi, esiste un gruppo negativo, questi perdono, in molti casi, ogni carattere di stabilità. Un bell'esempio ci viene dato dalle esperienze di H. Thoms e W. Siebeling ⁽¹⁾ i quali hanno trovato che, riducendo con alcool e sodio l'etere trimelitico dell'acido pirogallolcarbonico, l'ossimetile in para rispetto al carbossile viene facilmente eliminato:

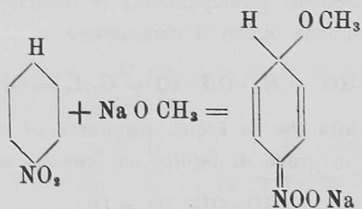
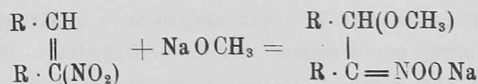


Si sa, inoltre, che anche gli eteri alchilici dei fenoli vengono facilmente saponificati quando nelle posizioni orto o para si trovino nitrogruppi.

11. Come hanno trovato Bamberger e Müller ⁽²⁾, delle arilnitrosammine benzilate solamente i derivati orto e para vengono saponificati dagli alcali con formazione di isodiazotati:



12. È noto che alcuni nitroderivati alifatici non saturi, rispetto agli alcoolati, si comportano come fanno molti nitroderivati aromatici; infatti dapprima I. Thiele ⁽³⁾ ed in seguito Fr. Heim ⁽⁴⁾ e Meinsenheimer e Heim ⁽⁵⁾ hanno realizzate le trasformazioni:



⁽¹⁾ Berichte, 44 (1912), 2134.

⁽²⁾ Annalen 313 (1900), 102.

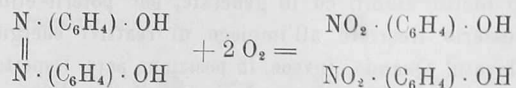
⁽³⁾ Berichte 32 (1899), 1293.

⁽⁴⁾ Berichte 44 (1911), 2013.

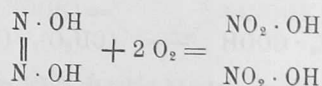
⁽⁵⁾ Annalen 355 (1907), 275.

Questi prodotti presentano anche analogia con i composti di addizione che gli eteri nitrosi e nitrici forniscono con gli alcoolati.

13. Recentemente D. Bigiavi, G. Carrara ed io ⁽¹⁾, studiando l'azione degli ossidanti e dell'acido nitroso sopra gli azofenoli, abbiamo trovato che il p-p-diossiazofenolo può fornire il p-nitrofenolo

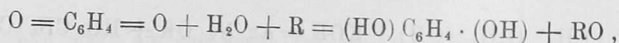


e che in modo perfettamente analogo, come ci siamo espressamente assicurati, procede l'ossidazione dell'acido iponitroso quando si operi prima in soluzione alcalina (per evitare altre decomposizioni) e successivamente in mezzo acido:

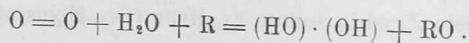


In questo caso, al p-p-diossiazofenolo corrisponde l'acido iponitroso, ed al p-nitrofenolo l'acido nitrico.

14. Accennerò infine che la formazione dell'idrochinone durante i processi di ossidazione determinati dal chinone

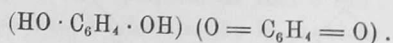


corrisponde a quella dell'acqua ossigenata che si forma durante le ossidazioni che si compiono in presenza di ossigeno:

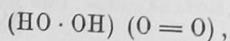


Come ha dimostrato W. Manchot ⁽²⁾, in molti casi la reazione procede così netta che il rendimento in acqua ossigenata è quantitativo.

È noto, inoltre, che i chinoni con i corrispondenti idrochinoni forniscono facilmente quei composti molecolari caratteristici dei quali in questi ultimi anni si sono occupati principalmente Willstätter ⁽³⁾ e P. Pfeiffer ⁽⁴⁾; così chinone ed idrochinone danno il chinidrone



Si comprende subito che se acqua ossigenata ed ossigeno, nelle opportune condizioni, sono in grado di fornire un prodotto analogo:



si potrebbe intendere anche la formazione dell'ozono per eliminazione di una

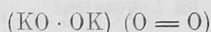
⁽¹⁾ R. A. L. 31 (1922), 1° semestre.

⁽²⁾ Berichte, 39 (1906), 3510.

⁽³⁾ Berichte, 41 (1908), 1458.

⁽⁴⁾ Annalen, 404 (1914), 1; 412 (1916), 253.

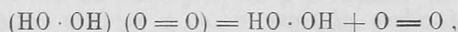
molecola d'acqua del composto formatosi in una prima fase. Ma se ancora non si conosce tale complesso allo stato libero, è interessante notare il fatto che il potassio, bruciando all'aria, fornisce l'ossido K_2O_4 , al quale W. Traube, in base ad una serie di esperienze eseguite con la valentia che distingue questo chimico, ha assegnato la struttura



che corrisponde al sale di potassio di tale complesso. La sua forma è analoga a quella dei chinidroni: questi ultimi, come è noto, si possono scindere facilmente nei loro componenti



nello stesso modo che il sale studiato da Traube, per azione degli acidi, fornisce esattamente una molecola di acqua ossigenata ed una di ossigeno,



che perciò corrispondono rispettivamente all'idrochinone ed al chinone. La analogia si può, dunque, estendere anche nel caso di tali composti che a prima vista si presentano così disparati fra di loro.

Geometria. — Sui complessi covarianti di tre complessi lineari a due a due in involuzione. Nota III del Corrispondente
LUIGI BERZOLARI.

10. Per la regola di cui già abbiamo fatto uso, le rette singolari di Θ si ottengono associando alla (11) un'altra equazione, cui può darsi la forma

$$p_{31} p_{24} [(p_{12} - p_{34})^4 - (p_{31}^2 - p_{24}^2)^2] - (p_{12} - p_{34})^2 [4 p_{31}^2 p_{24}^2 - (p_{31}^2 - p_{24}^2)^2] = 0.$$

Dalle due equazioni si trae

$$p_{31} p_{24} (p_{12} - p_{34})^4 = 0,$$

perciò la congruenza delle rette singolari di Θ si scompone nelle tre rappresentate dalle coppie di equazioni

$$\begin{aligned} p_{31} &= 0 & , & & p_{24} &= 0; \\ p_{12} - p_{34} &= 0 & , & & p_{31} + p_{24} &= 0; \\ p_{12} - p_{34} &= 0 & , & & p_{31} - p_{24} &= 0. \end{aligned}$$

ognuna contata otto volte. Ma, per le (5), queste non sono che le congruenze lineari aventi per direttrici $d_1, d'_1, d_2, d'_2, d_3, d'_3$, e dal n. precedente, come pure dalla stessa (11'), risulta che ogni loro retta è anzi *doppia* per il complesso. Dunque: