

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.  
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



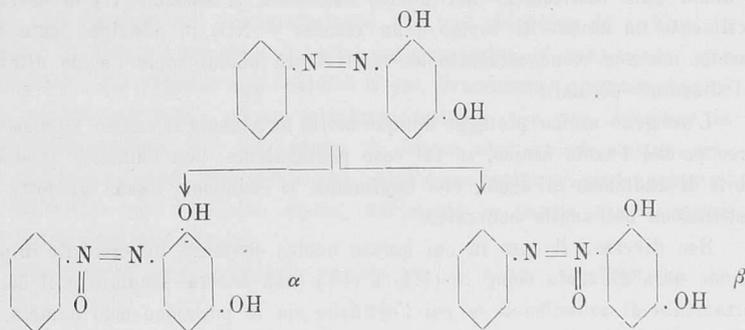
ROMA

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

1922

Chimica. — *Ossidazione della benzolazoresorcina* <sup>(1)</sup>. Nota di DINO BIGIAMI e GIULIO GIANNINI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

La presente ricerca, che abbiamo appena iniziata, ha per scopo lo studio degli azossidifenoli. Abbiamo scelto un derivato della resorcina, perchè in essa i due ossidrili, per la loro posizione meta, di fronte agli agenti ossidanti non hanno la tendenza a passare a forma chinonica, che invece possiedono pirocatechina e idrochinone. L'ossidazione della benzolazoresorcina <sup>(3)</sup>:



con acqua ossigenata in acido acetico, dà origine ad uno dei due azossidderivati, quando i due ossidrili siano protetti dal radicale acetilico. Dei due isomeri, che si dovrebbero formare in tali condizioni, abbiamo isolato il solo isomero  $\beta$ , si può supporre che l'altro, in contatto con l'eccesso di acqua ossigenata, venga da essa ulteriormente ossidato. L'attribuire alla forma  $\alpha$  una maggiore ossidabilità, anche con un reattivo blando come l'acqua ossigenata, trattandosi di un derivato della resorcina, può esser messo in relazione con

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

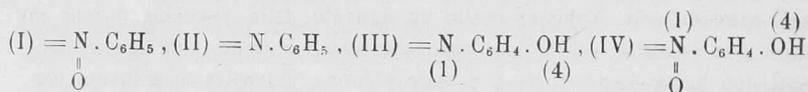
<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1922.

<sup>(3)</sup> È stato recentemente dimostrato (Hantzsch, B. 46, 1556) che le due forme fondenti a 161° e 170° della benzolazoresorcina, erroneamente credute stereoisomere, differiscono fra loro perchè la forma fondente a 161° contiene  $\frac{1}{3}$  mol. H<sub>2</sub>O.

la molto più sensibile azione ossidante che ha il permanganato<sup>(1)</sup> sopra il p-ossiazossibenzolo  $\alpha$  (p. f. 156°) rispetto al  $\beta$  (p. f. 118°).

Da una lunga serie di lavori, eseguiti in quest'ultimo decennio, si può con sicurezza stabilire la struttura di un azossicomposto. Sono reattivi come bromo, acido nitrico, acido nitroso e forse i diazotati normali<sup>(2)</sup>, che, con la loro azione selettiva di sostituzione sopra i residui aromatici, legati all'azoto azoico trivalente o pentavalente, hanno permesso di stabilire la posizione dell'ossigeno azoico in un azossicomposto asimmetrico.

Sui quattro residui:



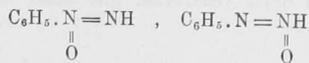
l'azione di questi reattivi è ben diversa. Mentre il primo (I) non ammette in alcun caso sostituzioni nel nucleo benzenico, il secondo (II) fa entrare facilmente un atomo di bromo o un residuo —NO<sub>2</sub> in posizione para all'azoto, ma non viene attaccato da reattivi più blandi come l'acido nitroso e i diazotati normali.

L'ossigeno azoico protegge dunque molto fortemente il nucleo aromatico, forse perchè l'azoto azoico, in tal caso pentavalente, non ammette prodotti labili di addizione all'azoto, che facilmente si scindono, dando prodotti di sostituzione nell'anello benzenico.

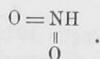
Ben diverso è il caso in cui questo nucleo contenga un ossidrile in posizione para all'azoto come in (III) e (IV) (non ancora studiato è il comportamento di azossifenoli in cui l'ossidrile sia in posizione orto o meta, e appena iniziato è lo studio degli azossidifenoli). L'ossigeno ossidrilico favorisce per proprio conto<sup>(3)</sup> l'entrata di sostituenti nel nucleo in posizione orto rispetto ad esso con reattivi piuttosto energici come bromo e acido nitrico, ma di fronte all'acido nitroso<sup>(4)</sup> e ai diazotati normali, anche l'ossigeno azoico fa sentire la sua influenza.

<sup>(1)</sup> Angeli, G. 51, 35 (1921).

<sup>(2)</sup> I diazotati normali:



possono essere riavvicinati alla forma tautomera dell'acido nitroso:



<sup>(3)</sup> Angeli, G. 46. II, 37 (1916).

<sup>(4)</sup> R. A. L., 31, I (1922), pag. 439.

Difatti dei due residui:



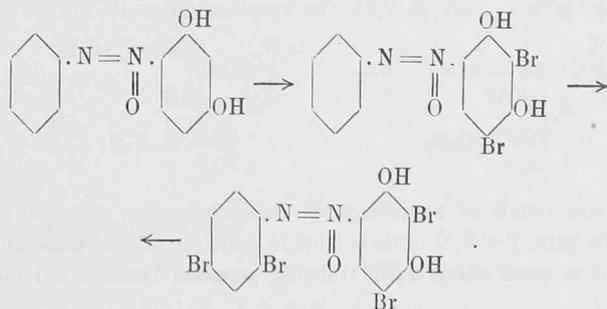
il primo soltanto con un eccesso di acido nitroso reagisce per formare un nitroderivato, con il gruppo nitrico in orto all'ossidrilile:



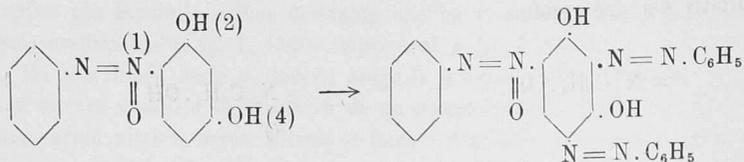
mentre il secondo è inerte all'azione di esso.

Queste reazioni differenziali ci hanno dato modo di poter stabilire la posizione dell'ossigeno azoico nella nostra benzolazossiresorcina. Con tutta facilità essa fornisce un dibromoderivato, che per riduzione dà anilina, in cui quindi il bromo è entrato nel nucleo della resorcina, probabilmente nelle due posizioni orto rispetto agli ossidrili libere. Bromurando ulteriormente, si arriva, sempre facilmente, ad un tetrabromoderivato, che per riduzione dà la 2-4 dibromoanilina: due altri atomi di bromo sono quindi entrati nell'altro residuo, il quale certamente non potrà esser legato all'azoto pentavalente contenente cioè l'ossigeno azoico, altrimenti in nessun caso avrebbe potuto ammettere sostituzioni.

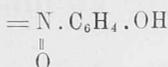
Resta dunque sufficientemente provata per il nostro azossiderivato la forma  $\beta$ :



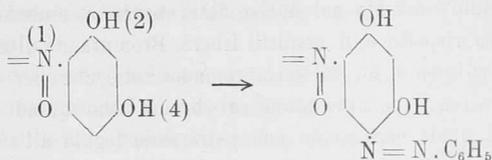
Questa azossiresorcina reagisce anche con acido nitroso in soluzione eterea; sinora però non siamo riusciti ad isolare un composto. Il cloruro di diazonio in soluzione alcalina forma una dibenzolazo-benzolazossi-resorcina, la cui struttura è probabilmente la seguente:



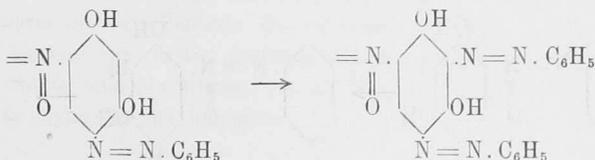
La sua formazione si può spiegare ammettendo che come nei p-azossifenoli, l'-OH in posizione (4) non abbia influenza sulla sostituzione in una delle posizioni orto rispetto ad esso, perchè esso viene a trovarsi nelle condizioni del residuo già considerato (IV):



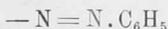
mentre invece l'-OH in posizione (2) fa entrare in un primo tempo il residuo  $-\text{N}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  in para:



poi, siccome viene a trovarsi in posizione para rispetto ad un azoto trivalente, ammette l'entrata di un altro sostituente in posizione orto:



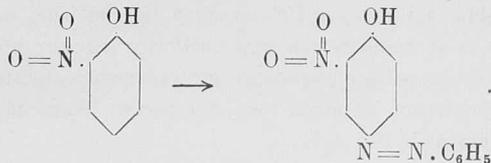
Siamo così venuti ad ammettere che, contrariamente a quanto si verifica per l'-OH in para, l'-OH, il quale si trovi in posizione orto rispetto all'azoto azoico, anche se quest'ultimo è pentavalente, permetta l'entrata del residuo:



nel nucleo. Infatti, mentre nella letteratura non abbiamo trovato cenno di formazione di azoderivati dal p-nitrofenolo, è stato da Noelting <sup>(1)</sup> preparato

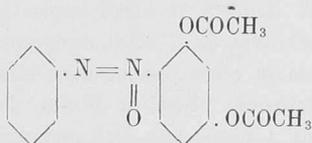
(1) B. 21, 1405 (1888).

un azoderivato dall'o-nitrofenolo:



PARTE SPERIMENTALE.

*Diacetilderivato della β-benzolazossiresorcina:*



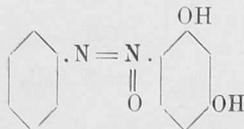
Gr. 15 di diacetilderivato della benzolazoresorcina, ricristallizzati da etere di petrolio, si sciolgono in circa 100 gr. di acido acetico glaciale; alla soluzione, colorata in rosso scuro, si aggiungono 30 cc<sup>3</sup>. di perhydrol (acqua ossigenata 30%); si scalda a 60° per circa 36 ore. Si diluisce con acqua il liquido, che è notevolmente schiarito, e si separa il precipitato cristallino (gr. 12), che viene seccato fra carta da filtro. Da poco alcool si ha in lunghi aghi setacei giallo chiari fondenti a 102°; è molto solubile in acido acetico, cloroformio, benzolo.

Gr. 0,1197 di sostanza danno gr. 0,0514 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,2686 di CO<sub>2</sub>.

Gr. 0,1721 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 12,7 di azoto a 9° e 757 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
C	61,22 %	61,13 %
H	4,80 "	4,85 "
N	8,97 "	8,92 "

*β-Benzolazossiresorcina:*



Si prepara saponificando l'acetilderivato con idrato sodico acquoso; con potassa alcolica si ottiene un composto rosso-scuro fondente verso 190°, che

ancora non abbiamo esaminato. Si versa un lieve eccesso di idrato sodico acquoso sopra l'acetilderivato finemente polverizzato, poi si diluisce con poca acqua e si scalda, agitando, a 70°. Si filtra la soluzione, intensamente colorata in rosso, e si acidifica con acido solforico diluito: precipita la benzolazossiresorcina in polvere cristallina giallo-marrone. Cristallizza da molto benzolo o da cloroformio in grani rossi, che pestati danno una polvere giallo-marrone fondente a 144°.

Gr. 0,1222 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 12,5 di azoto a 9° e 753 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
N	12,27 %	12,18 %

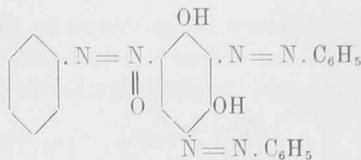
È poco solubile nei vari solventi a freddo; cristallizza da molta acqua in aghetti giallo aranciati. Solubile in alcali concentrati e diluiti con colorazione rossa, viene riprecipitata dagli acidi, compreso l'acido carbonico. Per azione della luce si colora in rosso: esponendone alla luce una striscia di carta imbevuta di una soluzione benzolica diluita, dopo circa un'ora il colore da giallo-chiaro passa a rosso-scuro. Dal permanganato (soluz. 2 %) la soluzione alcalina viene su rapidamente ossidata. Come per i p-azossifenoli, aggiungendo questo reattivo fino a che per circa un minuto persista il color roseo, e scaldando per coagulare il biossido di manganese, la soluzione filtrata contiene isodiazobenzolo e soltanto dopo acidificazione e successiva neutralizzazione si trasforma in diazotato normale, capace di copularsi con l' $\alpha$ -naftolo. Durante l'ossidazione non si è riscontrata la formazione di nitrosobenzolo.

La soluzione, fortemente alcalina, agitata con un eccesso di cloruro di benzoile, separa il dibenzoilderivato in masse giallo-chiaro. Da ligroina leggera o da poco alcool si ha in aghetti giallo-chiaro fondenti a 113°.

Gr. 0,1456 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 7,8 di azoto a 9°,4 e 754,6 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
N	6,43 %	6,39 %

*Dibenzolazo benzolazossiresorcina:*



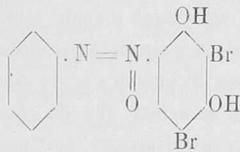
Si prepara sciogliendo la benzolazossiresorcina in poco alcali e alla soluzione raffreddata con ghiaccio, si aggiunge una soluzione contenente 2 molecole circa di cloruro di diazonio: la colorazione del liquido passa dal rosso

al violaceo. Dopo due ore si acidifica con acido solforico diluito e si separa un prodotto cristallino rosso-violaceo, che si esaurisce per lungo tempo con benzolo. Si ottiene allora un composto rosso fondente a 220°, poco solubile nei solventi e in alcali.

Gr. 0,0953 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 15,7 di azoto a 22° e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> :
N	18,77 %	19,20 %

*Benzolazossidibromoresorcina:*



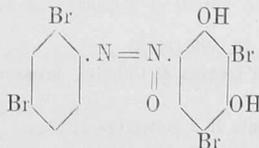
Ad 1 molecola di benzolazossiresorcina, sospesa in minutissimi cristallini in cloroformio, raffreddata esternamente a 0°, si aggiungono, lentamente e agitando, 2 molecole di bromo. Si osservano subito fumi di acido bromidrico e il colore del liquido da giallo diviene rosso-bruno. Dopo circa 1/4 d'ora, si lascia svaporare il solvente in vetro da orologio, si lava il composto cristallino di color giallo-marrone, prima con soluzione di solfito, poi con acqua e si secca a b. m. Il rendimento è quasi teorico. Da benzolo cristallizza in cubetti giallo-verdastri trasparenti fondenti a 153°. Solubile in alcali con colorazione giallo-scura.

Gr. 0,1367 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 8,5 di azoto a 12° 5 e 747,6 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
N	7,31 %	7,22 %

Per riduzione con zinco e acido acetico dà anilina. Si scioglie una piccola quantità di bromoderivato in acido acetico e si aggiunge un eccesso di polvere di zinco; il liquido si scolora rapidamente. Si filtra e si satura con soda caustica e subito si distilla in corrente di vapore. Il distillato con ipoclorito di calcio dà la reazione dell'anilina e con cloroformio e potassa la reazione delle amine primarie.

*Tetrabromobenzolazossiresorcina:*



Si tratta in piccole porzioni il dibromoderivato in polvere sottile con bromo in eccesso. La reazione è abbastanza vivace e accompagnata da sviluppo di calore. Si svolgono fumi di acido bromidrico, si lava con soluzione di solfito, poi con acqua e si secca a b. m. Cristallizza da molto benzolo e da xilolo in lunghi aghi rossi fondenti a 229° con decomposizione; è poco solubile negli altri solventi e in alcali, cui impartisce una colorazione rossa.

Gr. 0,1793 di sostanza danno cc<sup>3</sup>. 8 di azoto a 11°,5 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>
N	5,27 %	5,14 %

Questo composto ridotto con stagno e acido cloridrico fornisce la 2-4-dibromoanilina p. f. 78°. Si fa bollire a ricadere per circa 1 ora una soluzione alcolica del composto con un eccesso di stagno e acido cloridrico; poi si distilla la maggior parte dell'alcol dalla soluzione che da rossa è ora appena colorata in giallo, e poi senza neppure alcalinizzare, trattandosi di una base debole, si distilla in corrente di vapore: si ha la 2-4-dibromoanilina in lunghi aghi bianchi; essa risulta identica alla dibromoanilina ottenuta riducendo allo stesso modo il 2-4-dibromoazossibenzolo (1).

Chimica. — *Sulle due forme dell'o-metil-cicloesano* (2). Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio R. NASINI (3).

Nel resoconto della Società Chimica di Montpellier (4), Godchot rende conto delle proprietà di un o-metil-cicloesano da lui ottenuto, assieme a Bédos, facendo agire il ioduro di magnesio metile sull'ossido di cicloesene e riferisce che le proprietà riscontrate per tale sostanza sono diverse da quelle trovate da Sabatier e Mailhe che per primi ottennero l'o-metil-cicloesano riducendo, col loro ben noto processo di idrogenazione, l'o-metil-cresolo.

Le differenze riscontrate da Godchot sono le seguenti:

o-metil-cicloesano	(Godchot)	p. eb.	163-164°
"	" (Sabatier)	"	164.5-165.5°
feniluretano	(Godchot)	p. f.	81-82°
"	(Sabatier)	"	104°
ftalato acido	(Godchot)	"	99-100°
"	" (Sabatier)	"	117-118°

(1) Valori, R. A. L., 22, II, 125 (1913).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Torino.

(3) Pervenuta all'Accademia il 2 settembre 1922.

(4) Bull. Soc. Ch. de France, 31, 537 (1922).