

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

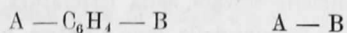
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. *Sopra le reazioni di alcuni derivati aromatici* (1).

Nota del Socio A. ANGELI.

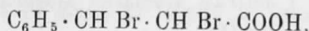
La presente Nota rappresenta un sèguito di quelle che in questi ultimi anni ho comunicate sopra lo stesso argomento. Vi ho raccolti e coordinati nuovi dati sperimentali, ottenuti in precedenza da altri autori, dati i quali portano ulteriori conferme alla regola da me esposta, secondo la quale due sostituenti, situati in posizione orto ovvero para di uno stesso anello aromatico, in molte reazioni si comportano come se fossero congiunti direttamente fra di loro:



Nelle righe che seguono ho anche posto in rilievo che la regola stabilita per i sistemi costituiti da un solo anello aromatico, ovvero da due anelli aromatici congiunti fra loro da catene non sature caratteristiche, sembra che si possa altresì estendere ad alcuni derivati della chinolina e quindi, con tutta probabilità, alla piridina stessa.

Mobilità di alcuni atomi di alogeno.

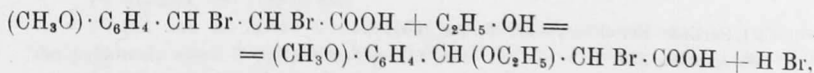
Come è noto, un grande numero di derivati alogenati possono venire ricristallizzati da alcool bollente, senza subire nessuna decomposizione: così p. es. l'acido bibromocinnamico:



si mostra perfettamente indifferente a questo solvente anche a caldo.

Parecchi anni or sono il compianto Alfredo Werner (2) ha fatto l'osservazione interessante che quelli acidi bibromocinnamici, che in posizione orto ovvero para, rispetto alla catena laterale, contengono un atomo d'idrogeno sostituito con un alcossile, p. es, il metossile, mostrano un contegno del tutto diverso.

Infatti l'acido p-metossibromocinnamico, per semplice riscaldamento con alcool, perde subito il solo atomo di bromo situato in posizione α rispetto all'anello aromatico, ed in suo luogo si porta il residuo etossilico:

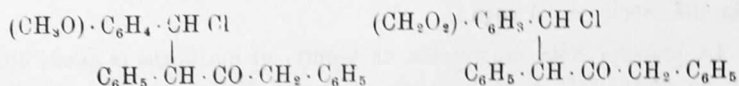


Un comportamento analogo è stato osservato quasi contemporaneamente da G. Goldschmiedt per il caso di alcuni derivati clorurati, che in posizione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Berliner Berichte, 39 (1906), pag. 27.

para contengono il gruppo metossilico ovvero biossimetilenico (1); anche queste sostanze, per semplice ebollizione con alcool, scambiano l'alogeno con l'etossile:

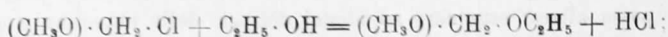


Invece i derivati alogenati, analogamente costituiti ma privi di alcossile, ricristallizzano inalterati dall'alcool bollente.

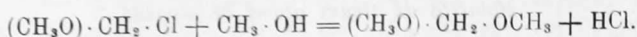
Il caso, come si vede, è perfettamente analogo a quello descritto da Werner.

Non mi è stato difficile trovare, nella letteratura, dei dati sul comportamento dei corrispondenti termini della serie alifatica, nei quali cioè il gruppo alcossilico è direttamente congiunto all'atomo di carbonio che porta l'alogeno.

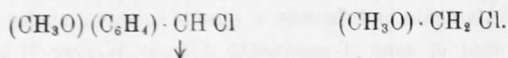
Infatti Litterscheid e Thimme (2), per semplice riscaldamento dell'etere clorometilico con alcool, hanno realizzata la trasformazione



ed Henry l'altra, impiegando alcool metilico (3):

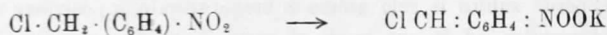


Anche in questi casi l'atomo di alogeno viene sostituito dai residui degli alcool, e perciò essi corrispondono esattamente a quelli descritti da Werner e da Goldschmiedt per i derivati aromatici alogenati contenenti l'alcossile in posizione orto ovvero para (4):



Influenza esercitata da gruppi negativi.

Alcune interessanti esperienze, descritte da E. Klöcker (5), hanno dimostrato che il cloruro di p-nitrobenzile, per azione della potassa, è in grado di dare un sale:



(1) Berliner Berichte, 39 (1906), pag. 651.

(2) Annalen, 334, 8.

(3) Berichte, 26, Ref. 933.

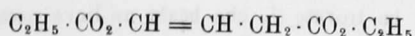
(4) In alcuni casi la presenza dell'alcossile in posizione para sembra invece che ostacoli altre reazioni: così p. es., mentre il benzonitrile reagisce facilmente col bromuro di fenilmagnesio, io ho trovato che il nitrile piperonilico rimane in gran parte inalterato all'azione di questo reattivo. Sopra queste ricerche e sulle conseguenze che se ne possono dedurre riferirò in altra comunicazione.

(5) Berichte, 55 (1922), 1635.

che corrisponde a quello che fornisce il nitrometano, nel quale metile e nitro-gruppo sono direttamente uniti fra di loro:



Kleucker accenna pure alla facilità con cui l'etere crotonico si condensa con l'etere ossalico⁽¹⁾ per dare



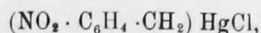
e cita il caso dell'etere glutaconico nel quale il gruppo metilenico può venire sostituito con metili, reagisce con acido nitroso, cloruro di diazobenzolo etc.⁽²⁾.

Inoltre W. Borsche pose in rilievo⁽³⁾ la grande facilità di reagire che il gruppo nitrico in orto e para impartisce al gruppo metilenico, p. es. in

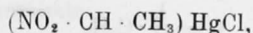


ciò che non si verifica quando il gruppo aromatico non contiene tale residuo negativo.

Le belle ricerche di A. Reissert hanno inoltre dimostrato⁽⁴⁾ che solamente l'orto ed il paranitrotoluolo sono in grado di fornire sali per azione del cloruro mercurico. Così da o nitrotoluolo ottenne il composto



Ed in seguito alle esperienze di I. U. Nef⁽⁵⁾ era noto da molto tempo che anche il nitroetano è in grado di fornire un composto analogo:



Il sale che fornisce il nitrometano non venne esaminato perchè troppo esplosivo, e perciò venne analizzato solamente un sale basico⁽⁶⁾.

(1) Lawport C., 1900, II, 173.

(2) Henrich, Berichte, 32 (1899), 670.

(3) Berichte, 42 (1909), 1310 e 3596

(4) Berichte, 40 (1907), 4209.

(5) Annalen, 280 (1894), 263.

(6) Nel suo bel lavoro Kleucker dice che considerazioni analoghe a quelle, che io ho pubblicate sopra il comportamento reciproco dei gruppi situati nelle posizioni orto e para di un anello aromatico, gli vennero espote privatamente dal suo maestro, il compianto prof. I. Thiele, e che alle stesse considerazioni è accennato anche nella dissertazione di laurea del dott. Hans Wappes, pubblicata a Strassburgo nel 1918.

A questo riguardo io mi limito ad osservare che non posso tenere conto di comunicazioni fatte privatamente e che in ogni caso la mia prima Nota sopra questo argomento è comparsa in questi Rendiconti nel 1917, vale a dire un anno prima della dissertazione del dott. Wappes.

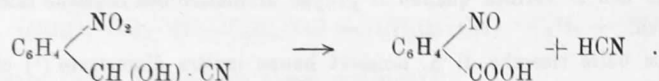
Migrazione di ossigeno dall'azoto al carbonio.

Ai numerosi casi, cui ho accennato nelle precedenti comunicazioni, aggiungerò i seguenti i quali sono caratterizzati per la facilità con cui si compiono:

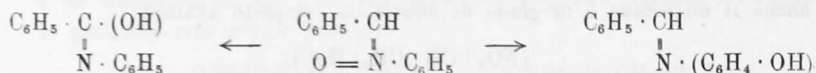
E. Bamberger ha trovato ⁽¹⁾ che basta un lieve riscaldamento perchè il derivato, nel quale i sostituenti si trovano in posizione orto, subisca la trasposizione:



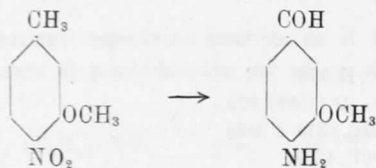
D'altra parte G. Heller ⁽²⁾ ha osservato che basta sciogliere in ammoniaca il nitrile (ortoderivato) perchè si compia la reazione:



Oltre a quelle che vengono presentate dal nitrometano, alle quali ho accennato nelle Note precedenti, queste migrazioni dell'atomo di ossigeno ricordano, come si vede, anche le seguenti:



La reazione poi descritta da E. Khotinsky ⁽³⁾,



è identica a quella che può subire l'aldeide priva di metossile.

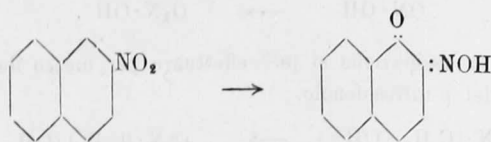
Anche le migrazioni di ossigeno dal residuo nitrico agli atomi di carbonio dell'anello aromatico sono analoghe a quelle che presentano le idros-

⁽¹⁾ Berichte, 51 (1918), 615.

⁽²⁾ Berichte, 39 (1906), 2335.

⁽³⁾ Berichte, 42 (1909), 3097.

silammine aromatiche ovvero gli azossiderivati: così pure quella effettuata da I. Meisenheimer (1) per azione della potassa alcoolica:



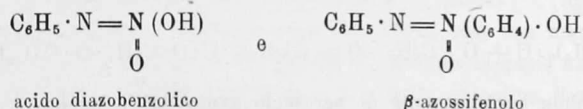
Senza dubbio è da intendersi nello stesso modo anche la trasformazione del nitrobenzolo in o-nitrofenolo effettuata da A. Wohl (2) per mezzo della potassa a caldo: in una prima fase si formerà o-nitrosufenolo che successivamente viene ossidato a nitroderivato.

Azione di ossidanti e di riducenti.

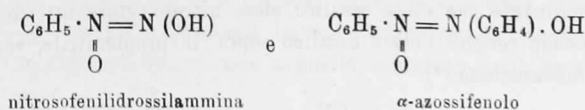
Come è noto, la fenilnitrammina (acido diazobenzolico), presenta in soluzione alcalina, una grande stabilità al permanganato; e lo stesso comportamento io l'ho riscontrato (3) per il caso del β -para-azossifenolo, da me ottenuto (4). Invece la nitrosufenilidrossilammmina e l' α -para-azossifenolo di E. Bamberger riducono immediatamente il permanganato.

Queste analogie di comportamento risaltano subito confrontando le rispettive formole di struttura, le quali mostrano che i due azossifenoli differiscono dalle altre due sostanze per inserzione di un anello aromatico fra l'atomo di azoto e l'ossidrilile.

Sono stabili al permanganato:



Sono instabili al permanganato:



Come io ho osservato ancora molti anni or sono, i nitriti che sono sta-

(1) Berichte, 36 (1903), 4164.

(2) Berichte, 32 (1899), 3486.

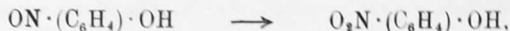
(3) Gazzetta chimica, 51 (1921), pag. 35.

(4) Questi Rendiconti, 23 (1914), 1° sem. 557.

bili al permanganato (ben si intende, in soluzione alcalina) vengono invece ossidati dal ferricianuro di potassio:

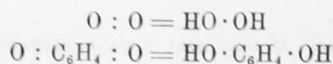


Questa stessa ossidazione si può effettuare per mezzo del ferricianuro anche nel caso del p-nitrosufenolo,



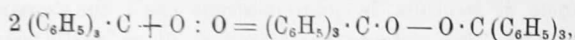
nel quale gli stessi gruppi sono separati dall'anello aromatico.

Come ho posto in rilievo in precedenti comunicazioni per azione dell'idrogeno, nelle opportune condizioni tanto l'ossigeno che il chinone possono fornire rispettivamente acqua ossigenata ed idrochinone:

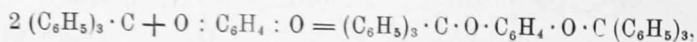


Ognuno vede che nell'idrochinone i due ossidrili sono separati dall'anello aromatico. In entrambi i casi la reazione è reversibile.

Sempre nel caso dell'ossigeno e del chinone, è stato possibile realizzare una reazione perfettamente analoga, quando, invece dell'idrogeno, si impieghi il trifenilmetile. Infatti I. Schmidlin, I. Wohl e H. Thommen (1), facendo reagire questa sostanza con l'ossigeno, hanno ottenuto un perossido,



nello stesso modo che, impiegando il chinone, sono pervenuti non già a complessi labili, come fanno altri chetoni, ma bensì all'etere trifenilmetilico dell'idrochinone,

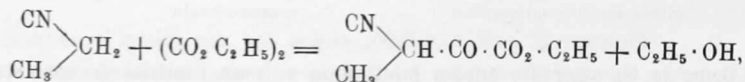


che corrisponde perfettamente al perossido avuto dall'ossigeno.

Le reazioni dei nitrili, degli indoli e di alcune metilchinoline.

Le belle ricerche di W. Wislicenus hanno dimostrato che molti nitrili reagiscono facilmente con etere ossalico, etere nitroso, etere nitrico etc.

Così, facendo reagire l'etere ossalico sopra il propionitrile, venne realizzata la condensazione (2)



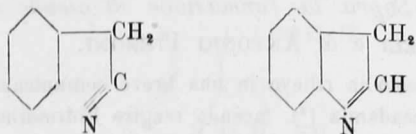
e nello stesso modo si comportano il cianuro di etilene, il cianuro di p-xilile (3) etc.

(1) Berichte, 43 (1910), pag. 1298.

(2) W. Wislicenus e W. Silberstein, Berichte, 43 (1910), pag. 1825.

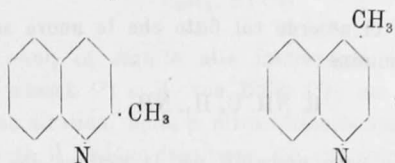
(3) W. Wislicenus e H. Elvert, Berichte, 43 (1910), pag. 228.

Le medesime reazioni si possono estendere al cianuro di benzile ed anche agli indoli, che in questo caso reagiscono secondo la forma tautomerica (1)



È facile comprendere che questa facoltà di reagire dei gruppi metilenici è dovuta alla immediata vicinanza del doppio ovvero del triplo legame fra carbonio ed azoto.

Dal punto di vista che ci occupa sono molto interessanti le reazioni perfettamente analoghe che W. Wislicenus e E. Kleisinger (2) hanno potuto realizzare partendo dalle metilchinoline. Questi autori infatti hanno trovato che anche i metili situati nelle posizioni α e γ della chinolina, vale a dire della chinaldina e della lepidina, che corrisponderebbero, rispetto all'atomo di azoto, ai derivati orto e para



possono reagire nell'identico modo con l'etere ossalico in presenza di etilato potassico; la β -metilchinolina invece, che corrisponderebbe al derivato meta, come hanno posto espressamente W. Wislicenus e H. Elvert (3), rimane del tutto indifferente all'azione dell'etere ossalico. Trova così una nuova conferma anche la regola stabilita da W. Königs (4), secondo la quale nelle condensazioni aldeidiche i metili situati in α e γ della chinolina hanno una facoltà di reagire che non si riscontra negli isomeri β -derivati.

Qualunque sia la struttura che si voglia attribuire alla chinolina, e quindi anche alla piridina, queste reazioni mostrano che nella molecola di tali sostanze devono essere contenuti legami carbonio-azoto che equivalgono a quelli presenti nei nitrili ovvero a quello contenuto nella forma tautomerica dell'indolo.

Le due metilchinoline rispetto all'etere ossalico si comportano quindi in modo identico a quello riscontrato da A. Reissert per l'orto ed il parani-trotoluolo; anche in questo caso il derivato meta rimane completamente inerte.

(1) Angeli, Memorie Lincei (1911), pag. 437.

(2) Berichte, 42 (1909), pag. 1140.

(3) Berichte, 42 (1909), pag. 1144.

(4) Berichte, 34 (1901), pag. 4326.