

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

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

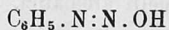
Seduta del 1 giugno 1923.

Presidenza V. VOLTERRA

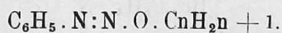
NOTE PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra i diazoeteri.* Nota del Socio A. ANGELI.

I dati che vengono riferiti nella letteratura sopra i diazoeteri aromatici sono quanto mai scarsi ed incerti e sotto tale nome vengono esclusivamente indicati alcuni composti che derivano dall'idrato di diazobenzolo:

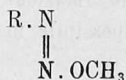


per sostituzione dell'idrogeno ossidrilico con un residuo alcoolico (1):



Essi si formano per azione dei ioduri alcoolici sopra i sali d'argento dei diazotati ovvero anche per semplice trattamento con gli alcool delle soluzioni dei diazotati normali, una reazione quest'ultima che Hantzsch qualifica come strana, senza dire però per quali ragioni egli la consideri come tale. Essi reagiscono facilmente con i fenoli.

Basandosi sulla sua ipotesi sopra la stereoisomeria dei diazocomposti, Hantzsch attribuisce a questi eteri una configurazione che corrisponde a quei derivati che egli considera come forme « anti »:



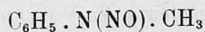
(1) Confr. A. Hantzsch e G. Reddelien, Die Diazoverbindungen, Berlin, 1921, pag. 57.

e dice che la loro facoltà di reagire con i fenoli, che non sarebbe in accordo con tale configurazione, è dovuta ad un processo secondario, secondo il quale in una prima fase si rigenererebbero ammina e nitrito alcoolico:



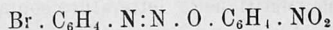
i quali successivamente reagendo fra di loro darebbero il diazotato normale al quale soltanto spetta, secondo Hantzsch, la facoltà di combinarsi con i fenoli.

Tali eteri sono isomeri con le nitrosammine, p. es.:



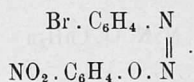
nelle quali i due atomi di azoto sono del pari riuniti direttamente fra di loro.

Oltre a questi eteri della serie alifatica ve ne sono noti altri pochissimi, contenenti residui aromatici: essi sono stati ottenuti da Dimroth ⁽¹⁾ per azione dei sali di diazonio sopra alcuni fenoli: fra questi è rimarchevole il seguente:



nel quale entrambi i sostituenti, alogeno e residuo nitrico, sono situati in posizione para nei rispettivi anelli aromatici.

In questo caso Hantzsch ammette che, a differenza dei termini prima considerati, il diazoetere possiede la configurazione di derivato normale:



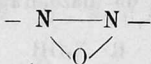
Per riscaldamento esso si trasforma nell'azofenolo isomero.

Non si comprende bene per quale motivo Hantzsch faccia una tale distinzione nella configurazione di questi eteri, della serie alifatica ed aromatica.

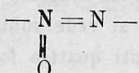
Allo scopo di portare un contributo alla conoscenza di questi eteri in generale, in queste righe io mi permetto di esporre brevemente alcune considerazioni le quali si fondano esclusivamente sopra i risultati delle ricerche sperimentali che in questi ultimi anni vennero eseguite nel mio laboratorio sopra gli azossiderivati e le loro relazioni con i diazocomposti, e non già sopra ipotesi che non sempre è possibile mettere in buon accordo con i fatti stabiliti.

⁽¹⁾ Berliner Berichte, 41 (1908). 40:6.

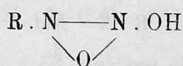
Come è noto io sono riuscito a dare la dimostrazione rigorosa che gli azossicomposti invece di contenere l'anello proposto da Kekulé:



contengono invece la catena:

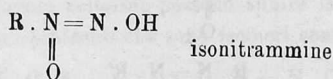
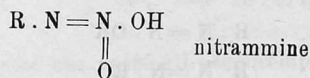


Lo stesso anello degli azossicomposti veniva ammesso nelle nitrammine e da altri anche nelle isonitrammine, e così si veniva alla conseguenza ben strana di assegnare una stessa forma di struttura:



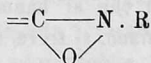
a due classi di sostanze profondamente diverse fra di loro.

Invece, in base alle sintesi da me realizzate ed alle considerazioni che a suo tempo ho esposte, a tali prodotti, sotto forma di sali, si devono assegnare le due forme ben distinte:

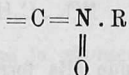


che oramai sono state da tutti accettate.

Venne pure dimostrato che anche la struttura degli eteri N — alchilici delle ossime:



non regge più alla stregua dei nuovi fatti sperimentali stabiliti in questi ultimi anni⁽¹⁾, e che al suo posto si deve impiegare l'altra:

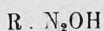


che è in pieno accordo non solo col loro modo di formazione e con il com-

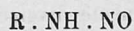
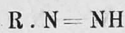
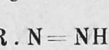
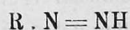
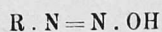
(¹) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti, 20 (1911), 1° sem., pag. 546.

portamento che queste sostanze presentano, ma giustifica anche le interessanti analogie di ordine fisico che esse manifestano con gli azossicomposti (¹).

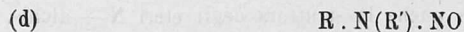
Ciò premesso consideriamo un diazoidrato aromatico:



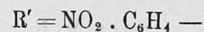
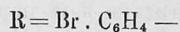
e, trascurando la forma di idrato di diazonio nonchè i casi di stereoisomeria voluti dall'ipotesi di Hantzsch, si vede subito che gli isomeri di struttura possibili si riducono alle seguenti quattro forme:



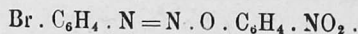
alle quali perciò devono anche corrispondere quattro differenti eteri, uno all'ossigeno e tre all'azoto, ottenuti sostituendo l'atomo d'idrogeno con un radicale R':



Se ora si esaminano i dati che si hanno a disposizione nella letteratura, per quanto limitati essi siano, si trova che tutte queste quattro forme di eteri sono state realmente preparate. Prendendo infatti in considerazione il caso prima accennato del composto ottenuto da Dimroth, nel quale:



si vede subito che esso corrisponde alla forma (a), che è analoga a quella ammessa per gli eteri contenenti radicali alifatici:

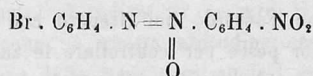


(¹) Bruni, Memorie Lincei, vol. IX, pag. 52.

A parità di sostituenti, la forma (b) rappresenta l'azossicomposto (p. f. 194°) descritto da Angeli e Valori (1):



mentre la forma (c) non è altro che l'azossicomposto isomero (p. f. 203°) pure ottenuto da Angeli e Valori:

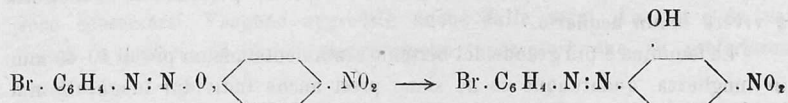


Alla (d) infine corrisponde una nitrosodifenilammina:

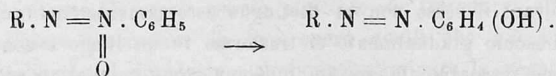


Accennerò inoltre ad un'altra relazione che, sempre in questo caso particolare, lega le due forme (a) e (c).

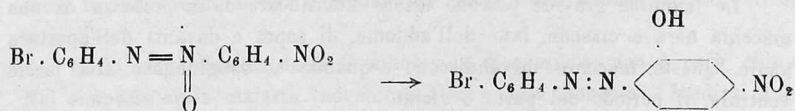
L'etere di Dimroth per riscaldamento si trasforma nell'azofenolo isomero:



D'altra parte è noto che anche gli azossicomposti (N—eteri) per azione della luce ovvero dell'acido solforico possono subire la trasposizione di Wallach per fornire del pari azofenoli che sono isomeri con i prodotti di partenza:



Ora, da alcune esperienze preliminari eseguite assieme al dott. Dino Bigiavi, risulta che anche dall'azossiderivato p. fus. 203° di Angeli e Valori si ottiene un composto che presenta i caratteri di quello avuto da Dimroth per azione del calore sopra il suo azoetere:



Questi fatti dimostrano che la chimica dei diazoeteri aromatici è più progredita di quanto finora si supponeva, e le esperienze che sono in corso di esecuzione spero porteranno un ulteriore contributo alla conoscenza di questi derivati, la struttura e le reazioni dei quali sono in così stretto rapporto con quelle degli altri composti diazoici.

(1) Rend. Lincei, 27 (1912), 1° sem., pag. 155.