

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.

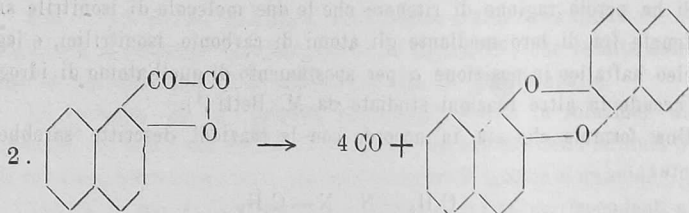


ROMA

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

1923

Per la maggior parte invece il lattone si decompone perdendo ossido di carbonio e trasformandosi in un composto che credo sia 1.2-diossi-dinaftilene.



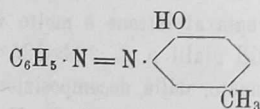
Si conosce il 2-3-diossi-dinaftilene che nel caso m'io non si poteva formare essendo l'ossidrile e la catena gliossilica attaccati rispettivamente nelle posizioni 2 e 1.

Riprendendo lo studio dei prodotti di questa reazione cercherò anche di estenderla al fenolo e ad altre sostanze.

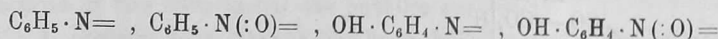
I risultati che potranno convalidare oppure modificare le supposte formule saranno pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana.

Chimica. — *Ricerche sopra gli orto-ossiazossicomposti* ⁽¹⁾.
Nota di DINO BIGIAVI e RAOUL POGGI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Sono stati descritti già da diversi anni da E. Bamberger ⁽³⁾ due azossi-composti isomeri contenenti un ossidrile in posizione orto al gruppo azoico, preparati come prodotti secondari nell'azione degli alcali e della luce sul nitrosobenzolo. Lo scarso rendimento, che si ottiene in tal caso, in o-ossiazossibenzoli non consente uno studio accurato per stabilire la struttura di questi due composti dal loro comportamento rispetto a vari reattivi. Abbiamo perciò preso in esame un prodotto di facile preparazione quale è il benzolazo-p-cresolo, nel quale l'ossidrile si trova in posizione orto al gruppo azoico:



Ossidando questo con acido peracetico, si ottengono due azossiisomeri fondenti rispettivamente a 74° e 125°, la struttura dei quali è stata stabilita con le reazioni differenziali che presentano gli aggruppamenti:



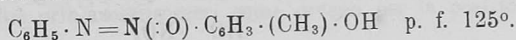
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1923.

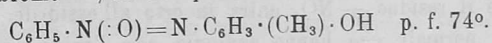
⁽³⁾ B., 33, 1952 (1900); B., 35, 1617 (1902).

Vedremo che le regole stabilite per i para-ossiazo-, e para-ossiazossi-composti valgono pienamente anche per gli orto-derivati, avendosi così una conferma maggiore dell'analogia che esiste fra orto- e para-ossiazocomposti. Il metile, che nel benzolazocresolo entra a far parte del nucleo benzenico contenente l'ossidrile, non esercita per proprio conto un'azione particolare sopra reattivi come acido nitrico, acido nitroso, bromo, diazotati, ossidanti ecc., se non in quanto esso si trova in posizione para- all'ossidrile.

Riferiamo quindi brevemente le proprietà dei due azossicresoli in questione, dalle quali abbiamo stabilito la loro struttura. È noto ⁽¹⁾ che l'aggruppamento $C_6H_5 \cdot N =$ per azione dell'acido nitrico e del bromo può ammettere l'entrata di residui $-NO_2$, $-Br$ in para- all'azoto, mentre invece l'aggruppamento $C_6H_5 \cdot N(:O) =$ è inerte a questi reattivi. Ora dalle nostre esperienze risulta che l'isomero fondente a 125° per azione del bromo, fornisce un dibromoderivato a p. f. 167° , dal quale per riduzione si ottiene p-bromo-anilina. Ciò sta a dimostrare che in quest'isomero deve esser contenuto il radicale $C_6H_5 \cdot N =$ e quindi ad esso non può spettare che la struttura di un β -azossiderivato:

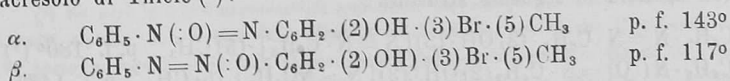


D'altra parte il secondo isomero che fonde a 74° dà per azione del bromo un polibromoderivato a p. f. $164^\circ-165^\circ$, dal quale per riduzione si ha come base, volatile in corrente di vapore, soltanto anilina: risulta, da quanto sopra abbiamo detto, che quest'isomero contiene un residuo $C_6H_5N(:O) =$ — inerte all'azione del bromo —, ed ha quindi la struttura di un α -azossiderivato:



Definita in tal modo la posizione dell'ossigeno azoico nei due isomeri, abbiamo esteso agli orto-ossiazossiderivati alcune reazioni dei para-derivati:

1^o) Bromo e acido nitrico agiscono sul nucleo contenente l'ossidrile, indipendentemente dalla posizione dell'ossigeno azoico: i sostituenti $-Br$, $-NO_2$ entrano in posizione orto- all'ossidrile. Anche dai due azossicresoli si hanno, come primi prodotti di bromurazione, due monobromoderivati, che vengono ridotti da stagno e acido cloridrico in anilina e nel 6-amino-2-bromoparacresolo di Thiele ⁽²⁾:



2^o) Il permanganato in soluzione alcalina ossida gli azossifenoli ad isodiazotati con differente velocità: la forma β del p-ossiazossibenzolo presenta una resistenza molto maggiore in confronto dell'isomero α ⁽³⁾. Eguale

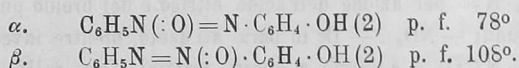
⁽¹⁾ A. Angeli, G., 46, II, 37 (1916).

⁽²⁾ A., 311, 375 (1900).

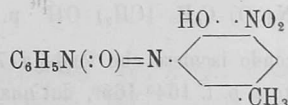
⁽³⁾ G., 51, 35 (1921).

proprietà si riscontra nei due azossicresoli, ed anzi l'ossidazione del β derivato (p. f. 125°) procede così lentamente e in così piccola quantità che il diazotato normale, ottenuto acidificando la soluzione alcalina contenente l'isodiazotato, dà con β naftolo una debolissima colorazione rossa. Siamo quindi ben lontani dal considerare questa, come vuole Bamberger⁽¹⁾, come una reazione di riconoscimento degli azossifenoli.

Ricordiamo a questo proposito che per questa loro diversa ossidabilità i due o-ossiazossibenzoli vengono considerati come isomeri e non stereoisomeri come prima supposeva Bamberger:

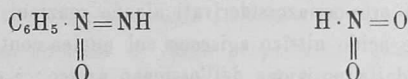


3°) L'acido nitroso⁽²⁾ agisce sopra l'aggruppamento $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(:\text{C})=$ per dar luogo ad un nitroderivato con il residuo $-\text{NO}_2$ in orto all'ossidrile, mentre invece è senza azione alcuna sopra l'aggruppamento $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(:\text{O})=$. Anche gli azossicresoli hanno un comportamento simile: l' α derivato dà luogo ad un nitroderivato (p. f. 122°), al quale spetta la seguente struttura:

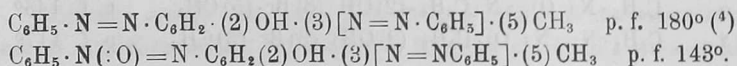


mentre il β rimane inalterato. Abbiamo trovato inoltre che anche il benzozocresolo, in virtù del suo radicale $=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}\cdot(\text{CH}_3)$, dà un nitroderivato nel quale il residuo $-\text{NO}_2$ entra in orto all'ossidrile.

I diazotati normali, che hanno analogia con l'acido nitroso⁽³⁾, come composti contenenti un sistema di doppi legami cumulati:



reagiscono anch'essi con gli aggruppamenti con ossidrile e azoto trivalente: $=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Tanto l'azocresolo quanto l' α azossiderivato forniscono facilmente due derivati ai quali, in analogia a quanto abbiamo detto per l'acido nitroso, spetterà la seguente struttura:



Queste proprietà, alle quali abbiamo brevemente accennato, mettono in evidenza la stretta relazione che unisce, oltre che i para con gli orto-ossiazocomposti, anche i rispettivi o- e p-azossiderivati fra di loro.

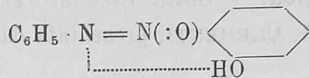
(1) B., 33, 1959 (1900).

(2) R. A. L., 31, I, 443 (1922).

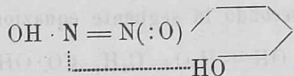
(3) R. A. L., 31, I, 287 (1922).

(4) Puxeddu e Maccioni, G., 37, 82 (1907).

Recentemente però Baudisch⁽¹⁾, accettata la struttura degli azossi-composti proposta da Angeli, modificava la forma β dei soli o-ossiazossi-benzoli con l'inserzione di una valenza secondaria fra ossidrilica e azoto tri-valente:

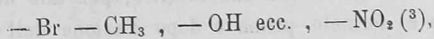


in analogia a quanto egli aveva stabilito per le o-ossinitrosoarilidrossilamine⁽²⁾:



Questa valenza secondaria, sempre secondo Baudisch, verrebbe a mancare nel β -p-ossiazossibenzolo. Ora noi non abbiamo riscontrato delle differenze fra o- e p-ossiazossibenzoli che possano giustificare la presenza di questa valenza secondaria nel solo caso dei β -o-derivati; ci sembra più opportuno considerare i due orto-azossiisomeri come diversi per la posizione dell'ossigeno nel gruppo azoico.

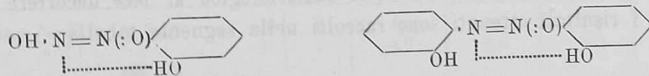
Non omettiamo però di dire che una giustificazione alla formula di Baudisch si può avere con la particolare proprietà che hanno il β o ossiazossibenzolo e il β -azossieresolo di reagire molto difficilmente con cloruro di benzoile, con anidride acetica, con ioduro di etile, dando origine a prodotti oleosi, densi, mentre invece i rispettivi isomeri α danno facilmente con questi reattivi dei derivati ben cristallizzati. Questo strano comportamento, che non si riscontra affatto nei p-ossiazossibenzoli, richiama alla mente la difficoltà di dare degli eteri, la « Sterische Hinderung » di V. Meyer, che presentano gli acidi benzoici i quali in orto hanno uno dei residui



in confronto degli acidi benzoici m-e p-sostituiti.

(¹) B., 50, 332 (1917).

(²) Se però le o-ossinitrosoarilidrossilamine hanno la proprietà di dare sali complessi con vari metalli, non risulta dalle ricerche di Baudisch, che anche il β -o-ossiazossibenzolo possiede eguale proprietà. Il paragonare poi questi composti fra di loro, significa mettere a confronto i due residui: C_6H_5- e $\text{OH}-$; date le analogie fra composti o- e p- sostituiti con quelli che hanno questi sostituenti uniti direttamente fra di loro, le o-ossinitrosoarilidrossilamine potrebbero essere avvicinate dall'o-o'-diossiazossibenzolo:



Entrambi questi composti, infatti, secondo lo stesso Baudisch, danno sali complessi.

(³) L'acido o-nitrobenzoico ha un azoto pentavalente in orto al carbossile, come anche il β -o-ossiazossibenzolo ha l'azoto pentavalente in orto all'ossidrilica.