

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI  
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

RENDICONTI  
DELLE SEDUTE  
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

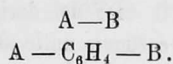
~~~~~  
*Seduta del 17 febbraio 1924.*

V. SCIALOJA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI.

**Chimica.** — *Sopra le reazioni di alcuni derivati aromatici ed alifatici* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

Prima di coordinare in una Memoria riassuntiva i dati che sono andato finora raccogliendo sopra questo argomento, nella presente Nota comunicherò i risultati di altri studi eseguiti in precedenza da vari sperimentatori e che portano nuove conferme alla regola formulata circa l'analogia di comportamento che presentano due gruppi riuniti fra di loro direttamente ovvero situati nelle posizioni orto o para di uno stesso anello aromatico:



Naturalmente io non ho potuto sempre limitarmi ad esporre i dati da altri stabiliti, giacchè essi non rappresentano che fatti isolati e perciò mancanti di nesso logico; perciò ho dovuto spesso sottoporli ad attento esame in modo da ricavarne le conseguenze che a me interessavano.

*Mobilità di alcuni atomi di alogeno.* — Ancora nell'ultima Nota sopra questo argomento ho accennato al fatto osservato da Alfredo Werner e Guido Goldschmiedt sopra la mobilità che i gruppi alcossilici di un anello aromatico imprimono ad alcuni atomi di alogeno di catene laterali situate nelle posizioni orto ovvero para rispetto a tali gruppi. Così nel mentre i derivati <sup>(3)</sup>:

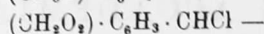
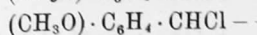
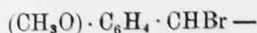


<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

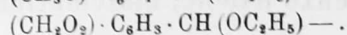
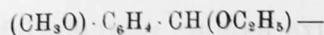
<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 3 febbraio 1924.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, vol. 32 (1923), 1° sem., pag. 443.

sopportano inalterati l'azione dell'alcool bollente, i composti analoghi orto-  
ovvero parasostituiti:



per azione dello stesso reattivo si trasformano prontamente nei prodotti <sup>(1)</sup>:

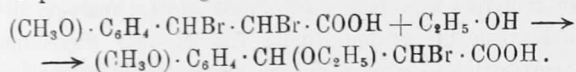


Se era vera la regola da me formulata, era da aspettarsi che un analogo comportamento possedessero anche i derivati alifatici corrispondenti, nei quali cioè il metossile e l'atomo di carbonio che porta l'alogeno sono direttamente riuniti fra di loro: ed infatti le esperienze di Litterscheid e Thimme e di Henry, hanno permesso di realizzare le trasformazioni per semplice riscaldamento con gli alcool:

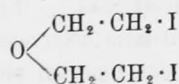
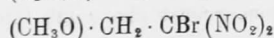
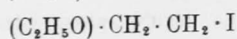
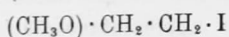


Come ognuno vede, esse presentano la più completa rassomiglianza con quelle dei derivati aromatici prima considerati.

Naturalmente questo comportamento è limitato al solo atomo di alogeno che si trova unito al carbonio contiguo all'anello aromatico; gli alogeni situati in altre posizioni rimangono invece al loro posto, come p. es.:



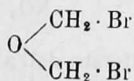
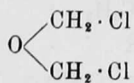
Lo stesso si verifica per il caso dei derivati alifatici che contengono l'alogeno lontano dall'atomo di carbonio unito all'ossialchile; così i composti:



<sup>(1)</sup> In una Nota precedente ho pure accennato al fatto interessante che nitrile anisico e nitrile piperonilico, a differenza del benzonitrile, a parità di condizioni, non reagiscono col bromuro di fenilmagnesio; del pari è notevole che il bromuro di piperonile  $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  (P. Karrer, *Helvetica Chimica Acta*, vol. 6, 1923, pag. 915), in soluzione eterea, nemmeno dopo un giorno di ebollizione non reagisce col magnesio. Ciò dimostra che in questi derivati aromatici parasostituiti, fra tali gruppi, devono sussistere relazioni che le nostre formole di struttura non riescono a porre in rilievo.

sono stabilissimi tanto che alcuni di essi resistono anche all'azione del sodio, zinco, acetato di sodio ed acetato d'argento.

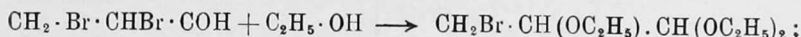
Invece i prodotti:



sono instabili; il primo, di odore soffocante, all'aria umida viene subito decomposto in acido cloridrico e formaldeide, tanto che durante la guerra venne anche impiegato come gas asfissiante; il secondo è un forte lagrimogeno che, in modo analogo, per azione dell'acqua, dà acido bromidrico e formaldeide e con alcool metilico fornisce prontamente metilal.

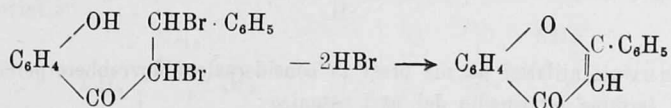
Questo vario comportamento degli atomi di alogeno, a seconda della posizione che occupano nella molecola, permette anche di spiegare il contegno di alcuni prodotti e l'andamento di varie reazioni.

Così L. Claisen (1) ha dimostrato che il bibromuro di acroleina con acido cloridrico alcoolico fornisce nettamente il prodotto:

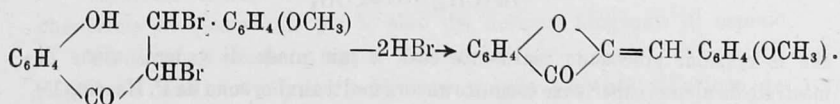


in questo caso viene eliminato il solo atomo di bromo in posizione  $\alpha$ .

D'altra parte le ricerche di S. Kostanecki e T. Emilevics (2) e di S. Kostanecki e F. Herstein (3) hanno posto in rilievo il diverso comportamento di alcuni bibromoderivati rispetto all'azione della potassa alcoolica; infatti il composto:



perde acido bromidrico per dare un derivato del flavone; mentre invece l'analogo, contenente un metossile ovvero un biossimetilene, per lo stesso trattamento fornisce un derivato del cumaranone:



Ciò dipende dal fatto che il metossile determina l'eliminazione di un atomo di alogeno prima che questo reagisca con l'ossidrile.

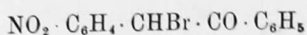
I gruppi negativi invece non rendono mobile l'atomo di alogeno situato

(1) Berliner Berichte, 31 (1898), pag. 1015.

(2) " " 32 (1899), pag. 309.

(3) " " 32 (1899), pag. 319.

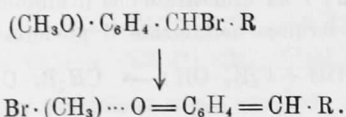
nelle identiche condizioni; così p. es. Wieland <sup>(1)</sup> ha trovato che il nitroderivato (para):



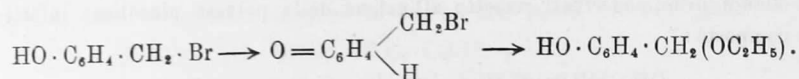
ricristallizza inalterato dall'alcool bollente.

Ciò dimostra dunque che si tratta di una influenza esercitata dagli alcossili situati nelle posizioni orto ovvero para e con tutta probabilità è dovuta alle proprietà basiche di questi aggruppamenti, proprietà che è stata posta in rilievo per la prima volta da Adolfo von Baeyer e successivamente da altri sperimentatori, quali H. Kauffmann e F. Kieser <sup>(2)</sup> e B. Flürscheim <sup>(3)</sup>.

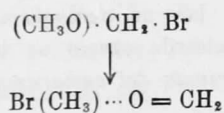
Th. Zincke e A. Werner ammettono che la facile eliminazione dell'alogeno in questi casi sia dovuta alla formazione intermedia di composti di ossonio, p. es.:



Nel caso invece dei derivati ossidrilati si formerebbero composti chinolici:

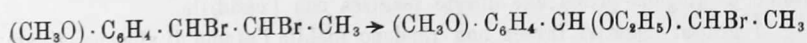


I derivati alifatici da me presi in considerazione dovrebbero perciò fornire un termine intermedio del pari ossonico:



che le reazioni procedano realmente così, a mio modo di vedere, viene dimostrato da alcune esperienze eseguite ancora molti anni or sono da P. Hoering <sup>(4)</sup>.

Questo chimico ha trovato che il bibromuro di anetolo per azione dell'alcool fornisce subito il prodotto:



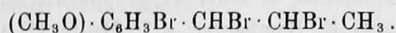
<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 37 (1904), pag. 1148.

<sup>(2)</sup> " " 46 (1913), pag. 3788.

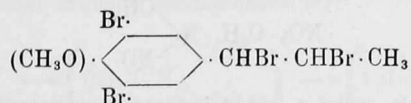
<sup>(3)</sup> " " 47 (1914), pag. 590.

<sup>(4)</sup> " " 37 (1904), pag. 1542.

e che nello stesso modo si comporta anche il tribromuro, nel quale un atomo di bromo è situato nell'anello aromatico, in posizione orto rispetto al metossile:



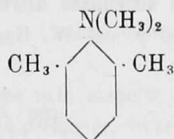
Quando invece due atomi di bromo si trovano in posizione orto rispetto al metossile:



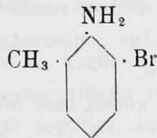
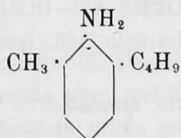
allora il composto rimane inalterato anche dopo 24 ore di ebollizione con alcool.

Secondo me ciò è dovuto all'impedimento sterico, determinato dai due atomi di bromo situati in posizione orto rispetto al metossile, che non permettono che si formi un derivato di ossonio intermedio.

Sebbene si tratti di sostanze molto diverse, questo comportamento trova una analogia nei risultati di alcune esperienze eseguite da Emilio Fischer ed A. Windhaus (1); questi autori hanno infatti trovato che l'anilina orto-bisostituita:



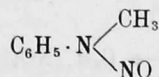
non è in grado di aggiungere ioduro di metile per dare il corrispondente composto ammonico quaternario, nello stesso modo che le aniline orto-bisostituite:



non reagiscono con l'ioduro di metile.

Si tratta di impedimenti sterici che corrispondono perfettamente a quelli che prima ho considerati per il caso dei derivati alogenati di ossonio.

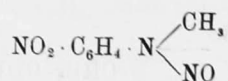
*Mobilità di alcuni gruppi. Nitroderivati.* — È noto che molti gruppi situati nell'anello aromatico presentano grande stabilità all'azione dei vari reattivi. Così la nitrosammina:



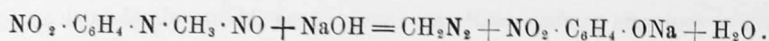
ha un contegno indifferente e con difficoltà cede il residuo nitroso.

(1) Berliner Berichte, 33 (1900), pp. 345 e 1967.

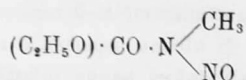
Le cose invece mutano completamente quando rispetto al residuo azotato, nello stesso anello aromatico, si trovi un gruppo nitrico in posizione para. Come riferiscono infatti E. Bamberger e I. Müller<sup>(1)</sup> in seguito ad una comunicazione privata avuta da E. Noelting, il composto parasostituito:



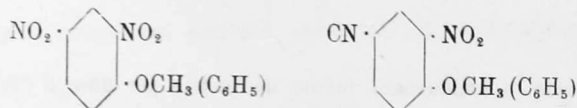
per azione dell'idrato sodico a freddo fornisce immediatamente diazometano:



Come si vede il comportamento è del tutto analogo a quello presentato p. es. dal nitrosometiluretano, nel quale il gruppo negativo carbonile è unito direttamente all'atomo di azoto che porta il nitrosile:



In altri casi, come ho già accennato altre volte, i nitrogruppi rendono mobili i residui alcossilici; così p. es. W. Borsche<sup>(2)</sup> e M. Giua<sup>(3)</sup> hanno trovato che i derivati:

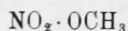


reagiscono con ammoniaca, anilina, idrazina, fenilidrazina, idrossilammina, etere sodioacetacetico, scambiando i residui —OCH<sub>3</sub> e —OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> coi vari gruppi. Il residuo contenente il fenile viene eliminato più facilmente che non l'ossimetile.

Anche in questi casi dunque il nitroderivato aromatico

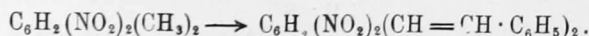


si comporta come io ho trovato per il caso del nitrato etilico o metilico:



nel quale i due residui sono riuniti direttamente fra di loro.

Al pari dei nitroderivati alifatici, anche i nitroderivati aromatici si condensano con aldeide benzoica, ed ogni gruppo nitrico determina la reazione di un metile contiguo<sup>(4)</sup>:



(1) Berliner Berichte, 33 (1900), pag. 101.

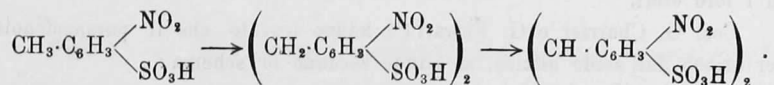
(2) Berichte, 56 (1923), pp. 1488 e 1494.

(3) Gazzetta, 53 (1923), pag. 657.

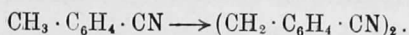
(4) Berichte, 56 (1923), pag. 2357.

Tali metili reagiscono pure con cloruro mercurico per dare un composto analogo a quelli ottenuti da Reissert (1).

Analoghe infine alle reazioni degli orto e para nitrotoluoli, che per azione degli ossidanti forniscono derivati del difeniletano e dello stilbene, sono quelle degli acidi solfonici corrispondenti (2):

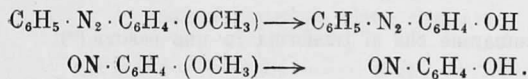


Lo stesso comportamento, come era da aspettarsi, viene impartito anche dal gruppo cianico; infatti, come hanno trovato P. Kattwinkel e R. Wolfenstein (3), il paraderivato, con persolfato, acqua ossigenata ecc., fornisce il prodotto, analogo a quello ottenuto dai nitrocomposti:



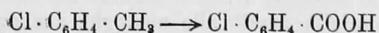
*Azocomposti.* — Gli eteri alchilici dei fenoli sono sostanze stabilissime ed il residuo alcoolico può venire eliminato soltanto ricorrendo all'azione di reattivi energici, quale p. es. l'acido iodidrico, ed operando a temperatura elevata.

Quando invece in posizione orto rispetto al metossile si trova un residuo nitroso, come ha trovato A. von Baeyer, ovvero un azogruppo (4), allora il metile può venire facilmente staccato e si ottengono i rispettivi fenoli:



Recentemente W. Borsche e I. Exss (5) hanno anche dimostrato che l'azogruppo rende pure mobili gli atomi di alogeno situati in orto ovvero in para, sebbene in grado minore di altri gruppi negativi, come il nitrico, cianico, carbossietilico, etc.

Accennerò infine alla mobilità che alcuni gruppi subiscono per influenza di alogeni ovvero di altri residui situati in orto ovvero para. Fra questi è notevole la facile ossidabilità del metile nell'ortoclorotoluolo osservata da Ullmann (6):



(1) Berichte, 40 (1907), pag. 4209.

(2) " 30 (1897), pp. 2618 e 3097.

(3) " 37 (1904), pag. 3201.

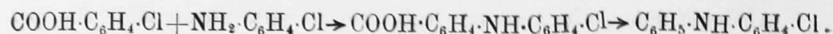
(4) E. Bamberger, Berichte, 33 (1900), pag. 3191.

(5) Berichte, 56 (1923), pag. 2356.

(6) Annalen, 355 (1907), pag. 313.



nonchè la formazione di derivati della difenilammina per azione della p-cloroanilina sopra l'acido ortoclorobenzoico :

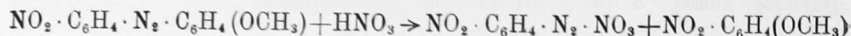


Rimarchevoli sono pure le scissioni che possono subire alcuni azofenoli ed i loro eteri.

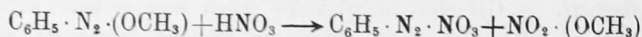
Così G. Charrier e G. Ferrari<sup>(1)</sup> hanno trovato che il paraazofenolo, per azione dell'acido nitrico, si scinde secondo lo schema :



Questa reazione rassomiglia a quella descritta da Otto Schmidt per il corrispondente etere metilico<sup>(2)</sup> del nitroderivato :



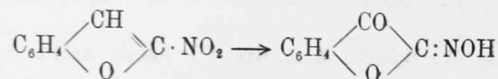
e rammenta pure quella che si può effettuare con gli eteri dell'isodiazobenzolo :



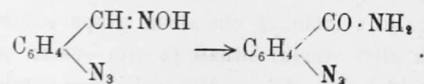
nella quale manca uno degli anelli aromatici.

*Migrazione di atomi di ossigeno.* — Ai numerosi esempi che ho riferiti nelle precedenti Note, di atomi di ossigeno che migrano dall'azoto al carbonio, sia nei composti alifatici come in quelli aromatici, aggiungerò i due seguenti i quali sono rimarchevoli per il fatto che si compiono per azione degli alcali.

Il nitrocumarone che si trasforma in una ossima<sup>(3)</sup>:



e l'orto-azide che fornisce una ammido<sup>(4)</sup>:



Quest'ultimo è il solo esempio di tale trasposizione che si compia in mezzo alcalino; rassomiglia perciò alle analoghe che può subire il p-nitrotololo ed alle quali ho accennato in una precedente Nota.

(1) Gazzetta, 44 (1914), I, pag. 170.

(2) Berichte, 38 (1905), pag. 3201.

(3) R. Stoermer e B. Kahlert. Berichte, 35 (1902), pag. 1640.

(4) E. Bamberger, Berichte, 35 (1902), pag. 1887.