

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

renti autori diversi hanno compreso sotto la medesima denominazione sostanze affatto diverse.

In questo stato di cose ho ripreso le ricerche iniziate da oltre trent'anni, e sto eseguendo unitamente ad alcuni miei colleghi un lavoro di revisione dell'intero materiale di fatti riguardanti formazione e proprietà delle sostanze aromatiche a 6 atomi di carbonio, allo scopo di ottenere i dati necessari per stabilire la parte che spetta ad ogni atomo o gruppo, in causa della sua natura e del posto occupato dallo stesso, delle proprietà finali della molecola. Sono state così preparate parecchie centinaia di sostanze nuove e completate alcune serie di questi derivati, la maggior parte dei quali si è potuta ottenere in cristalli nitidi e ben sviluppati, ed il prof. Artini ne ha assunto lo studio ottico e cristallografico.

Per molti di questi derivati furono escogitati metodi nuovi di preparazione e si ebbe il risultato non prevedibile che si ottennero dai medesimi materiali in condizioni leggerissimamente variate prodotti del tutto differenti per qualità e quantità, il qual fatto poi spiega molte contraddizioni nella letteratura.

È mia intenzione di pubblicare, assieme ai rispettivi collaboratori, in brevi Note i risultati di queste ricerche man mano che le singole serie o gruppi si completano, salvo di riservare ad una Memoria più completa e riassuntiva la descrizione dettagliata delle esperienze e dei risultati.

**Chimica.** — *Intorno alla sesta nitrobibromobenzina.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.

Sin dal 1874 uno di noi aveva notato nella nitratura della ortobibromobenzina la formazione in piccolissima quantità d'un secondo nitrocomposto<sup>(1)</sup> che allora non potè essere separato dal suo isomero 1.3.4 (NO<sub>2</sub> in 1) C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>HBrBr, che forma il prodotto principale della reazione, in causa della difficoltà di poter disporre di quantità alquanto notevoli di ortobibromobenzina. Nel 1894 tale difficoltà venne superata colla scoperta di un metodo per la preparazione in grande e facile di tale prodotto, partendo da materiali del commercio<sup>(2)</sup>.

Abbiamo con questo processo preparato oltre un chilogrammo di ortobibromobenzina allo stato di chimica purezza e bollente entro 2 decimi di grado e cioè tra 225° e 225°,2.

*Nitroortobibromobenzine 1.3.4 e 1.2.3 e loro separazione.* — 50 gr. di ortobibromobenzina s'introducono poco per volta in 100 gr. di ac. nitrico di 1,54 p. s.; indi si lava il vaso in cui trovavasi la bibromoben-

(<sup>1</sup>) Gazz. chim. ital., vol. IV, pag. 328 (1874).

(<sup>2</sup>) Rendic. Acc. Lincei, vol. III, Serie V, 1894.

zina con 25 gr. di ac. nitrico, e, compiutasi la reazione violenta, si versa il tutto, dopo 10 minuti, in acqua fredda. La massa oleosa che si separa dal liquido acido non tarda a solidificarsi; la si rifonde più volte sotto rinnovata acqua bollente, agitando fortemente sino a solidificazione. Il prodotto raccolto, lavato ed essiccato si discioglie in 4 parti di alcool di 95% e si lascia raffreddare. Risulta così trasformata oltre 60 per cento della bibromobenzina in nitro-bibromobenzina 1.3.4, fusibile a 57°-58°, che una sola volta ricristallizzata da alcool (1 a 4) è chimicamente pura e fonde a 57°,8. Le acque madri unite e concentrate danno più volte nuovamente cristalli di punto di fusione più basso. Ricristallizzando questa parte più fusibile si ottengono frazioni di assai diversi punti di fusione e fra esse si riscontra una fondente a 42° e che mantiene questo punto di fusione anche dopo un'altra cristallizzazione dall'alcool.

Se questa frazione si scioglie in ac. acetico glaciale bollente, nella proporzione di 5 a 9, la soluzione separa per raffreddamento dopo 24 ore circa cristalli aghiformi, splendenti di tinta verdognola assai più pronunciata di quella del suo isomero 1.3.4. I cristalli che risultano nella quantità di 10 p. c. della miscela fusibile a 42° fondono a 85°,2. Si sciolgono facilmente in 3 parti di ac. acetico bollente, separandosi per raffreddamento per oltre 85 p. c. Essi similmente sono assai meno solubili in alcool conc. freddo dell'isomero 1.3.4.

In acetone e cloroformio sono solubilissimi, meno invece in etere e in acetato etilico.

Per lentissima evaporazione tanto dall'acido acetico, quanto dall'etere etilacetico, si può ottenere questa sostanza cristallizzata in grossi prismi monoclini di cui le costanti date dal dott. E. Repposi sono  $a : b : c = 1,031 : 1 : 0,282$ ;  $\beta = 80,8'30''$ .

Per dimostrare la costituzione di questa nitrobibromobenzina, la si trasformò in tribromobenzina, riducendola prima in bibromoanilina e sostituendo in questa, passando per il perbromuro del corrispondente diazocomposto, il gruppo ammidico con un atomo di bromo. Come era da aspettarsi si ottenne la tribromobenzina 1.2.3 fusibile a 87°,4.

La nuova nitrobibromobenzina descritta, scaldata con ammoniaca alcolica per 2 giorni a 180°, diede una nuova nitrobromanilina in aghi giallo-chiari, facilmente volatile col vapor acqueo, abbastanza solubile nell'alcool e del punto di fusione 73°,4.

Eliminando da questo prodotto il gruppo  $\text{NH}_2$  mediante etere nitroso si ottenne la metanitrobromobenzina  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{HBr}$ , fusibile a 56°,4.

Una miscela calda di ac. solforico concentrato e acido nitrico di 1,54 p. s. trasforma la nitrobibromobenzina in una miscela di 3 binitro derivati.

*Ortobromoanilina* 1.2.3 ( $\text{NH}_2$  in 1)  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{BrBr}$ . — Si ottiene facilmente questa sostanza scaldando la nuova nitrobibromobenzina con una soluzione cloridrica di cloruro stannoso impiegato nella quantità teorica (3 mol.). La potassa precipita l'anilina che si purifica distillando la miscela alcalina



col vapor acqueo. È base meno energica dell'altra ortobibromanilina, distilla facilmente col vapor acqueo, è poco solubile in acqua, solubilissima invece in alcool, in etere e in acetato etilico.

Dall'alcool diluito cristallizza in tavole trasparenti ed incolore fondenti a 43°.

*Ortobibromacetanilide* 1.2.3 ( $\text{NH}\bar{\text{A}}$  in 1). — L'anidride acetica bollente trasforma la nuova bibromanilina rapidamente nel derivato acetilico, il quale è presso a poco insolubile nell'acqua fredda e poco solubile nell'alcool caldo; si separa da quest'ultimo in cristalli aghiformi che fondono a 164°.

La sopradescritta nitrobibromobenzina 1.2.3 abbiamo potuto ottenere anche per altra via, partendo dall'acetanilide. Questa sciolta in acido solforico, trattata a freddo con acido nitrico concentrato 1,54 p. s., come è noto, fornisce l'acido nitrosolfanilico 1.2.5 ( $\text{NO}_2$  (1);  $\text{NH}_2$  (2);  $\text{SO}_3\text{H}$  (5), il quale, trasformato nel sale baritico, pel trattamento in soluzione acquosa diluita con soluzione di bromo nel bromuro potassico, diede, a fianco a poca bibromootonitroanilina, il corrispondente nitrobromoamidossolfonato baritico 1.2.3.5 (bromo in 3, gli altri gruppi come sopra). L'eliminazione del residuo solfonico riesce facilmente, scaldando l'acido libero con acido solforico diluito in tubo chiuso a 185°, oppure con ac. solforico concentrato (60 B°) a 160° sotto pressione ordinaria. Il prodotto della reazione sottoposto alla distillazione col vapor acqueo fornisce una sostanza gialla, cristallina, che altro non è che la sopradescritta nitrobromoanilina del punto di fusione 73°,4. Questa, trasformata nel diazocomposto e successivamente nel corrispondente perbromuro, conduce nella scomposizione con alcool assoluto bollente, come era da prevedersi, alla sopradescritta nuova nitrobibromobenzina 1.2.3. Il quale ultimo composto si ottiene ancor meglio facendo cadere goccia a goccia la soluzione del diazocomposto sopra il bromuro rameoso bollente, e di stillando il prodotto di reazione col vapor d'acqua.

*Nitroiodobromobenzina* 1.2.3. — Abbiamo preparato questo composto sostituendo il gruppo ammidico della nitrobromanilina nuova con un atomo di iodio. Essa si presenta sotto forma di prismi trasparenti di tinta leggermente verdognola, appartenenti, secondo le determinazioni del dott. E. Repossi, al sistema monoclinico:  $a : b : c = 0,634 : 1 : 0,568$ ;  $\beta = 74^\circ, 56$ : si fondono a 119°-120°.

*Nitroclorobromobenzina* 1.2.3. — Si ottiene tale prodotto se la soluzione del diazocomposto dell'anilina  $\text{pf} 73^\circ, 4$  si fa cadere sopra del cloruro rameoso bollente e si distilla quindi in corrente di vapor acqueo. Essa è una sostanza facilmente volatile, molto solubile in alcool ed in etere; dai quali solventi si separa in aghi piatti verdognoli, fusibili a 65°. I cristalli non poterono fino ad ora esser misurati.