

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 novembre 1906.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

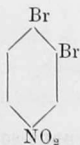
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina*. Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

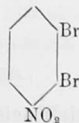
A completare la serie delle nitrobijodobenzine mancava ancora quella che risponde alla formola:



In una Nota precedente (Rend. Acc. Lincei, XV, serie 5^a, 1° sem., fasc. 10) abbiamo mostrato che nitrando ortotibromobenzina si formano contemporaneamente i due isomeri:



e



Nella nitratura della ortobijodobenzina non si riuscì invece che ad avere un sol derivato nitrico (Rend. Ist. Lombardo, serie 2^a, vol. XIX, fasc. 15 e 16, Körner e Wender) fondente a 112°,5 e al quale spetta la formola:

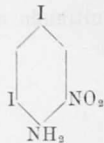


Noi abbiamo applicato la stessa reazione, di cui ci servimmo per la preparazione sintetica della nitrobibromobenzina 1. 2. 3., per ottenere la bijodonitrobenzina corrispondente. A tale scopo si sciolsero gr. 10 di nitroamidossolfonato di bario in gr. 300 di acqua e la soluzione venne trattata colla quantità calcolata di solfato potassico (una molecola di solfato potassico per una molecola di sale di bario): il liquido, filtrato per separarlo dal solfato baritico precipitato, venne trattato con cc. 20 di acido cloridrico concentrato e gr. 1.4 di iodato potassico.

Si riscaldò il tutto a 80° circa, indi poco a poco si aggiunse una soluzione di gr. 4 di jodio in cc. 3 di potassa al 25 %. Il sale potassico jodurato risultante si separa dal liquido acquoso trasformandolo nel corrispondente sale baritico per aggiunta della quantità calcolata di cloruro baritico. Per raffreddamento si deposita una sostanza cristallizzata in lamine giallo-arancio splendenti.

Assai difficilmente si può liberare l'acido allo stato puro dal suo sale di bario; occorre impiegare acido solforico della concentrazione del 20 % in quantità calcolata e riscaldare la miscela a bagno maria per parecchie ore. L'acido libero si presenta in aghi microscopici raccolti in mammelloni di color giallo chiari. È estremamente solubile nell'acqua.

Non si può togliere il gruppo solforico in questo acido così facilmente come nel caso dell'acido nitroamidobromo-solfonico, perchè tanto per riscaldamento con acido solforico diluito, come con quello concentrato a 60° Bé., succede una decomposizione molto più profonda. Una parte del prodotto perde lo jodio e il gruppo solfonico e vi si sostituiscono due atomi di idrogeno, trasformandosi in tal modo la sostanza in ortonitroanilina, mentre un'altra parte si trasforma nella bijodonitroanilina:



una piccola quantità dell'acido perde solo il gruppo solfonico ed al suo posto si sostituisce un atomo di idrogeno.

Abbiamo ottenuto il miglior rendimento sospendendo il sale baritico in un grande eccesso di acido solforico a 60° Bé. e riscaldando a bagno d'olio a 120°-130° per circa tre ore. Il prodotto della reazione venne versato in acqua. La parte solida separatasi raccolta ed essiccata venne estratta con alcool bollente. Per raffreddamento la soluzione alcoolica deposita sottili aghi di color giallo-arancio che, ricristallizzati, fondono a 152°.

Le acque madri alcooliche evaporate e separate per quanto è possibile

da questo prodotto vengono, dopo eliminato completamente l'alcool, distillate in corrente di vapor acqueo.

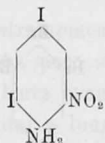
Nel distillato passa una sostanza giallo-rossa, che, raccolta e cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi o scagliette rosso-arancio fondenti a 122°.

La prima sostanza fondente a 152°, che all'analisi ha dimostrato essere una bijodonitroanilina, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno, dà la bijodonitrobenzina già nota fondente a 104°.4, alla quale spetta la formola:

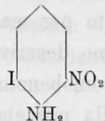


La seconda sostanza, fusibile a 122°, che dai dati analitici risulta essere una jodonitroanilina, per identica sostituzione dà la metanitrojodobenzina fondente a 35°-36°.

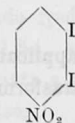
Perciò alla prima bijodonitroanilina spetterà la formola:



e alla seconda jodonitroanilina la formola:



Nitrobijodobenzina 1. 2. 3. Sostituendo con un atomo di iodio il gruppo amidico nella nuova jodonitroanilina sopradescritta, passando attraverso il diazocomposto, si ottiene la nitrobijodobenzina:



Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool, in lunghi aghi, marcata-mente più verdognoli degli altri isomeri, raccolti in fasci. Fonde a 110°.2. È discretamente solubile in alcool, ed in etere acetico. Distilla difficilmente con vapor acqueo.