

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



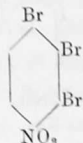
ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

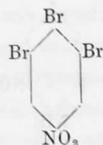
1906

Chimica. — *La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Delle sei nitrotribromobenzine previste dalla teoria, l'unica non ancora conosciuta era quella alla quale spetta la formola di struttura:



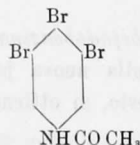
Fino dall'anno 1874 (Körner, Gaz. chimica, IV, 421) era stato notato che, per azione dell'acido nitrico sulla tribromobenzina 1. 2. 3., con ogni probabilità insieme alla tribromonitrobenzina



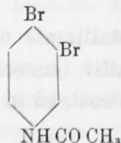
doveva essersi formato il secondo nitroderivato isomero, ma allora esso non potè essere isolato ed identificato per mancanza di materiale.

Gli esperimenti che andremo descrivendo sono diretti alla preparazione sintetica della nuova nitrotribromobenzina, onde, conosciutine i caratteri e le proprietà, poterla isolare dalla miscela.

*Preparazione della tribromoacetanilide*

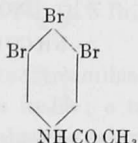


In questa preparazione venne applicata, alla bibromoacetanilide simmetrica, la reazione che servì per trasformare la metabromoacetanilide nella bibromoacetanilide:



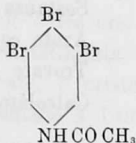
la quale fu da noi preparata in notevoli quantità per essere trasformata poi in ortobibromobenzina (Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 526). Si sciolsero gr. 50 di bibromoacetanilide simmetrica p. f. 230° in gr. 170 di acido acetico concentrato, la soluzione scaldata a 60° venne trattata con cc. 9 di bromo sciolto in cc. 50 di acido acetico. La reazione incomincia subito, agitando si svolge acido bromidrico, ma la trasformazione non è completa se non dopo parecchi giorni, ed è accelerata, se la miscela è lasciata esposta al sole e viene di frequente agitata.

Scoloratasi completamente la soluzione acetica, la massa si versa in molta acqua fredda, si raccoglie il precipitato su filtro, si lava e si essicca. Dopo tre cristallizzazioni dall'alcool, in cui è poco solubile, si ottiene la tribromoacetanilide



assolutamente pura e scevra da tetrabromoacetanilide, che in tracce si forma nella reazione. Essa è, come è noto, poco solubile nell'alcool e nell'etere; e da questo ultimo solvente, per lenta evaporazione di una soluzione saturata a freddo, si può avere in sottilissimi e lunghi aghi bianchi, dello splendore del raso, fusibili a 255°-256°. Disacetilata per ebullizione con potassa alcoolica, la tribromoanilina risultante col nitrito di etile a caldo sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, dà come era da prevedersi, la tribromobenzina 1. 2. 3; questo fu anzi il metodo di preparazione da noi seguito per avere discrete quantità di tale tribromobenzina.

*Nitratura della tribromoacetanilide*



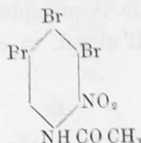
Si sciolsero gr. 50 della sopracitata tribromoacetanilide, in 200 cc. di acido solforico d. 1.8, e mantenendo fredda la soluzione si aggiunsero poco a poco gr. 8 di acido nitrico d. 1.54, sciolti in 50 cc. di acido solforico puro concentrato. La miscela, lasciata a sè per circa un'ora, venne in seguito versata su ghiaccio finamente diviso.

La massa solida separatasi, raccolta su filtro e lavata, venne cristallizzata due volte da alcool, ed in seguito dal benzolo; la sostanza da entrambi i solventi si separa in aghi quasi bianchi; dall'etere etilacetico per lenta evaporazione la si può avere in prismi piccoli raggruppati in mammelloni bianchi, fusibili a 229°-230°.

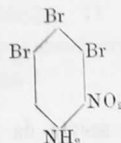
La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2384  
 Azoto cc. 14  $t^{\circ} = 18$   $h^m$  a  $0^{\circ} = 760$   
 Trovato . . . . . N % 6.9  
 Calcolato per  $C^8 H^5 O^3 N^2 Br^3$  N % 6.7

Dato il punto di partenza, essendo entrato, come dimostra l'analisi, un solo gruppo nitrico, per questa nitrotribromoacetanilide non è teoricamente possibile che la formola di struttura:



*Tribromonitroanilina*



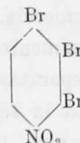
Se si scioglie la sopradescritta nitrotribromoacetanilide in acido solforico concentrato, e la soluzione si mantiene a  $100^{\circ}$  per due ore (non si può in questo caso operare la disacetilazione a temperatura superiore a  $100^{\circ}$  perchè la sostanza reagisce coll'acido solforico caldo decomponendosi) e si versa indi la soluzione solforica in acqua fredda, si ottiene un prodotto giallo pulverulento che, cristallizzato due volte dall'alcool, fonde a  $134^{\circ}$ .

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2055  
 Azoto cc. 13  $t^{\circ} = 20$   $h^m$  a  $0^{\circ} = 750$   
 Trovato . . . . . N % 7.50  
 Calcolato per  $C_6 H_3 O_2 N_2 Br_3$  N % 7.46

La nitrotribromoanilina ottenuta si presenta, se cristallizzata da alcool, in aghi giallo arancio; da una soluzione satura a freddo nell'etere acetico si ottiene, per lenta evaporazione del solvente, in aghi sottili giallo-rossi splendenti, e raccolti in ciuffi.

*Nitrotribromobenzina*



Sostituendo al gruppo amidico della nitrotribromoanilina fondente a  $134^{\circ}$  un atomo di idrogeno si ottiene la nitrotribromobenzina ancora mancante nella

serie. Tale sostituzione avviene abbastanza facilmente sciogliendo l'anilina in alcool assoluto, e riscaldando la soluzione alcoolica sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, in presenza di nitrito di etile.

Il prodotto della reazione, evaporato l'alcool, viene purificato, distillandolo in corrente di vapore.

Nel distillato si ha una sostanza cristallina bianca, che cristallizzata dall'alcool si fonde a 85°.4.

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2664  
Azoto cc. 9.2  $t^{\circ} = 14$   $h^m = 750$   
Trovato . . . . . N % 4.02  
Calcolato per  $C_6H_2O_2NBr_3$  N % 3.88

Proprietà. La nuova tribromonitroanilina è discretamente solubile nell'alcool, molto più a caldo che a freddo; e tanto per raffreddamento, come per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo, si separa da questo solvente in aghi sottili, leggermente verdognoli, dello splendore del raso. È pure facilmente solubile nel benzolo, nell'etere acetico, nell'etere etilico, ma da tutti questi solventi non siamo riusciti ad ottenerla in cristalli misurabili; distilla assai difficilmente col vapor acqueo e sublima a stento.

*Azione dell'ammoniaca alcoolica  
sopra la nitrotribromobenzina 1. 2. 3. 4.*

Riscaldata la nuova nitrotribromobenzina (gr. 5) in tubo chiuso, con ammoniaca alcoolica (cc. 45) alla temperatura di 145°, (a 100° non reagisce) e mantenendo il tubo a tale temperatura per due o tre ore, per raffreddamento della soluzione si separa una sostanza cristallizzata in aghi piatti di color giallo oro. Evaporato l'alcool ammoniacale, e cristallizzato il residuo dell'alcool puro, si ottiene un prodotto fondente a 149°.

Sottoposto alla determinazione dell'azoto ha dato:

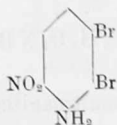
Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2282  
Azoto cc. 19  $t^{\circ} = 20$   $h^m$  a 0° = 740  
Trovato . . . . . N % 9.48  
Calcolato per  $C_6H_4O_2N_2Br_2$  N % 9.47

La nitrobromoanilina in questione, per lenta evaporazione di una sua soluzione in acetato etilico, si ottiene cristallizzata in grossi aghi piatti lanceolati, raggruppati a fascio, dicroici, rossi per incidenza, gialli per trasparenza; non è distillabile col vapore. La determinazione della sua formola

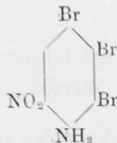
di struttura venne fatta sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene così la già nota nitrobibromobenzina.



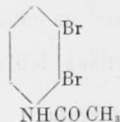
fondentesi a 57°.S. Questa trasformazione basta da sola a dimostrare che la bibromonitroanilina fondente a 149° non può avere che la formola di struttura:



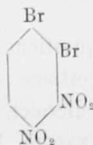
A maggior riconferma di questa formola sta il fatto, che se la nitrobibromoanilina sopradescritta si tratta in soluzione acetica con bromo, (molecola a molecola) un nuovo atomo di alogeno entra nel nucleo, e si ottiene la già nota nitrotribromoanilina fondentesi a 162°.5 (Körner, Gaz. chimica, IV, 364):

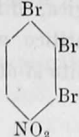


La nitrobibromoanilina sopra descritta venne ancora ottenuta per due altre vie, come vedremo in un'altra Nota, cioè, per nitratura della bibromacetanilide

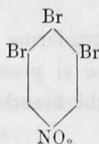


e per riscaldamento con ammoniaca alcoolica della binitrobibromobenzina fondente a 109°-110°.

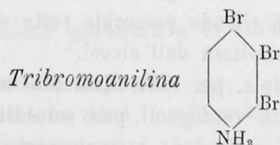
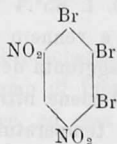


La nitrotribromobenzina  venne inoltre ottenuta per nitratura

diretta della tribromobenzina 1. 2. 3; anzi questa sostanza, operando nelle condizioni seguenti, costituisce la parte principale del prodotto di reazione. Si introducono gr. 20 di tribromobenzina 1. 2. 3 in gr. 40 di acido nitrico concentrato d. 1.54, cercando di mantenere la miscela ad una temperatura non superiore ai 110°. Cessata la reazione si versa il tutto in acqua; il prodotto oleoso separatosi, ripetutamente lavato con acqua fredda, ben presto si solidifica: si raccoglie e si cristallizza dall'alcool. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa la tribromonitrobenzina fondente a 85°; dopo una nuova cristallizzazione è assolutamente pura. Nelle acque madri insieme ad una discreta quantità del prodotto sopra citato si trova anche in piccola quantità il suo isomero fondente a 111°.9



Se però la nitratura della tribromobenzina si fa a caldo, o si nitrano in una sol volta più di 20 gr. di tale prodotto, in modo che la temperatura salga sopra i 100°, allora insieme alla tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, si riscontra anche la binitrotribromobenzina fondente a 150° che descriveremo in seguito ed alla quale spetta la formola:



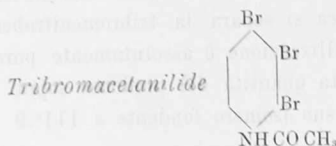
Il cloruro stannoso in soluzione cloridrica riduce la tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, nella corrispondente anilina.

La base precipitata dalla potassa, separata dal liquido alcalino, viene purificata per distillazione in corrente di vapore, ed in seguito, cristallizzata

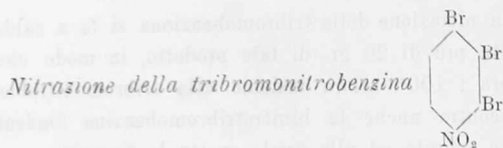
da alcool diluito. È base poco energica, difficilmente solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool, nell'acetato etilico, nel benzolo, meno nella ligroina e nell'etere di petrolio; dall'alcool diluito si ottiene cristallizzata in laminette bianche fusibili a 100°.6.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . .	gr. 0.3528
Azoto cc. 13.6 $t^{\circ} = 31$ $h^m$ a $0^{\circ} = 748$	
Trovato . . . . .	N % 4.4
Calcolato per $C_6H_4NBr_3$	N % 4.24



L'anidride acetica bollente trasforma la nuova tribromoanilina nel corrispondente derivato acetilico; esso si presenta se cristallizzato da alcool, in cui è poco solubile, in lunghi aghi bianchi, piatti, fusibili a 160°.



Gr. 50 di tribromobenzina p. f. 85°.4 vennero disciolti in gr. 150 di acido nitrico concentrato d. 1.54 e vennero aggiunti alla soluzione gr. 200 di acido solforico concentrato. L'aggiunta dell'acido solforico fa separare una discreta quantità di olio dalla soluzione nitrica.

Si mantenne la miscela alla temperatura di 130°, a bagno d'olio, per circa 7 ore. Il liquido acido venne quindi versato in acqua. L'olio che si separa si solidifica tosto, si rifonde parecchie volte sotto acqua bollente, si raccoglie su filtro e si cristallizza dall'alcool.

Si ottengono da principio, per raffreddamento della soluzione alcoolica, brevi aghi piatti, splendenti, verdognoli, poco solubili nell'alcool, che, ricristallizzati da nuovo alcool, si fondono costantemente a 150°.

Le acque madri concentrate, insieme a nuove quantità di questo primo prodotto, diedero anche, in tracce, un secondo prodotto in lamine quasi bianche fondenti a 162°.4. Da 100 gr. di miscela si poterono separare gr. 0.250 di questo secondo prodotto.

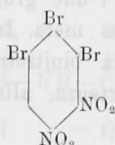


Sottoposta la prima sostanza p. f. 150° alla determinazione dell'azoto ha dato:

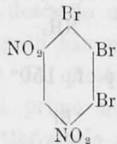
Sostanza impiegata . . . . .	gr. 0.2524
Azoto cc. 15.5 $t^{\circ} = 20$ $h^m$ a $0^{\circ} = 748$	
Trovato . . . . .	N % 7.08
Calcolato per $C_6HBr_3(NO_2)_2$	N % 6.9

Essa si presenta, se cristallizzata dell'alcool per lenta evaporazione, in prismetti o in aghi piatti, giallo-verdognoli, molto solubili nel benzolo, nell'acido acetico, nell'acetone, nel cloroformio, meno nella ligroina e nell'alcool.

Il secondo prodotto separatosi dimostrò all'analisi essere esso pure una tribromobinitrobenzina, e per le proprietà fisiche e chimiche si deve ritenere la già nota binitrotribromobenzina descritta da Loring Jackson e A. H. Jike (Ber. XXXV, 1133).



Per l'altra binitrotribromobenzina si può per esclusione ammettere senz'altro la formola di struttura:



Noi siamo però riusciti a dimostrare nel seguente modo che tale deve essere la formola.

Trattando la binitrotribromobenzina in questione con ammoniaca alcoolica a 100°, in essa un atomo di bromo viene per tale trattamento sostituito con un gruppo amidico, ed essa si trasforma in una binitrotribromoanilina fondentesi a 219°.

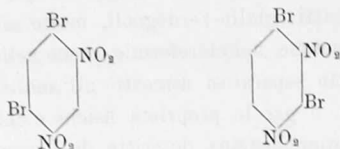
La determinazione quantitativa di azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . .	gr. 0.0874
Azoto cc. 10.4 $t^{\circ} = 19$ $h^{\circ} = 750$	
Trovato . . . . .	N % 13.04
Calcolato per $C_6HBr_2(NO_2)_2NH_2$	N % 13.03

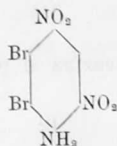
Essa si presenta in sottili aghi giallo zolfo, pochissimo solubili in alcool anche al caldo, nell'etere, nell'etere acetico, discretamente solubili in ben-

zolo; non distilla col vapor d'acqua, si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico d. 1.38. Non ci fu possibile sostituire il gruppo amidico con un atomo di idrogeno passando per il diazocomposto.

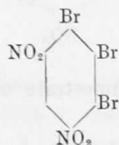
La binitrobibromoanilina ottenuta è però in tutto identica a quella che si ottiene bromurando la binitrobromoanilina fondentesi a 178°.4 ed ottenuta quest'ultima riscaldando a 100° la binitrobromobenzina p. f. 117° (Körner, Gaz. chimica, IV, 309) per la quale sono possibili solo le due formole:



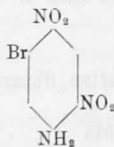
perchè fu dimostrato che tanto i due gruppi nitrici, quanto i due atomi di bromo sono tra loro in posizione meta. In posizione meta dovranno pure essere i due gruppi nitrici nella binitrotribromoanilina fondentesi a 219°, per cui, dato il punto di partenza, alla binitrobromoanilina spetta la formola:



alla binitrotribromobenzina p. f. 150° la formola:



e contemporaneamente viene dimostrata per la bromobinitroanilina p. f. 178° la formola:



per cui la binitrobromobenzina p. f. 117°, non può avere che la formola:

