

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Per ultimo vogliamo dire che la soluzione idroalcolica di mentone presentava già dopo breve insolazione (dal 27, XI al 30, I) reazione acida e l'odore particolare indicante un'incipiente idrolisi, mentre la stessa soluzione, conservata all'oscuro per 6 mesi, si mantenne inalterata. Lo stesso risultato negativo ebbesi scaldando la soluzione di mentone in alcool acquoso a 170° per 6 ore.

Non possiamo infine chiudere la presente Nota senza aggiungere, che noi abbiamo in corso di studio assai progredito una larga serie di esperienze su vari chetoni ciclici naturali e di laboratorio; ci hanno dato risultati positivi, sebbene assai svariati, i seguenti composti: il cicloesanone ed i tre metilcicloesanoni isomeri, il diidrocarvone ed il carvone stesso, la canfora ed il fencone; incerto ancora è il contegno del pulegone e del tujone. È nostra intenzione poi, e stiamo allestendo le necessarie esperienze, di studiare inoltre l'idrolisi dell'inosite e di altri composti non chetonici, e di estendere i nostri studi ai chetoni ciclici azotati come ad es. il tropinone ed la triacetoneammina. Anche le reazioni invertite, che le belle ricerche del Bouveault hanno illustrato, non saranno da noi trascurate.

Chimica. — *I quattro binitroderivati della ortobibromobenzina.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Delle quattro binitrobibromobenzine derivanti dalla nitratura dell'ortobromobenzina, previste dalla teoria, due sole erano fin qui conosciute. Lo Schiff (Monatshefte für Chemie, 11, 336) aveva infatti trovato che trattando con una miscela di acido nitrico e solforico la nitrobromobenzina $C_6H_2(Br)BrN(NO_2)$ p. f. 57°,8, si ottiene una miscela di due binitroderivati isomeri, di cui uno in maggior quantità avente la formula di struttura $C_6H.Br.Br.H.(NO_2).(NO_2)$ fondentesi a 115°, l'altro in molto minor copia dalla formula $C_6.H.Br.Br.(NO_2).H.(NO_2)$ fusibile a 71°. Noi abbiamo ripreparate queste binitrobibromobenzine ed entrambe furono ottenute per lenta evaporazione delle rispettive soluzioni nel solfuro di carbonio in cristalli nitidi e ben sviluppati. Lo studio cristallografico fu affidato al prof. Artini e noi ne riportiamo alcuni dati principali (Rend. del Regio Ist. Lombardo di scienze e lettere, serie II, vol. 38, 1905, pp. 846-849):

Binitrobibromobenzina $C_6H.Br.Br.H.NO_2.NO_2$, p. f. 115°. — Sistema trimetrico, classe bipiramidale rombica, $a:b:c = 0,7085:1:0,4961$, forme ossesvate: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [2.1.0] [1.0.2] [0.2.1] [1.1.1] [2.1.1]. I cristalli ottenuti da solfuro di carbonio hanno abito per lo più distintamente bipiramidale per lo sviluppo prevalente di [1.1.1].

Le faccie [2.1.1] sono ordinariamente un po' curve ed imperfette; sempre poco sviluppate e non di rado affatto mancanti quelle dei prismi [1.0.2] [0.2.1]. Il piano degli assi ottici è parallelo a [1.0.0]. La bisettrice acuta, negativa, normale a [0.0.1]; mediocre la dispersione degli assi ottici con $\rho < \nu$; p. s. 2,313; p. m. 326,02; V = 140,95

$$\chi = 5,2247$$

$$\psi = 7,3743$$

$$\omega = 3,6584$$

Binitrobibromobenzina $C_6H_3Br_2(NO_2)_2$, p. f. 71°. — Sistema monoclinico, classe prismatica, $a:b:c = 0,8708:1:0,5683$ $\beta = 89^\circ,32'$. Furono osservati: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [1.1.0] [1.0.1] [2.0.1] [0.1.1] [$\bar{1}$.1.1] [1.1.1] [1.2.1]. I cristalli hanno abito vario secondo i solventi. Nel tipo più comune, nei migliori e più brillanti cristalli, che furono ottenuti dal solfuro di carbonio la [1.1.1] manca completamente e quando pure esista è sempre assai subordinata per lo sviluppo alla [$\bar{1}$.1.1]. Sfaldatura facile e perfetta secondo [1-0-1]. I piani degli assi ottici sono perpendicolari al piano di simmetria. Le bisettrici acute, negative, quasi normali a [1.0.1]; e precisamente quella per la luce gialla, fa 32° con l'asse Z nell'angolo β ottuso. Dispersione degli assi ottici discreta, $\rho < \nu$, p. s. 2,373; p. m. 326,02; V. 137,39,

$$\chi = 5,6808$$

$$\psi = 6,5236$$

$$\omega = 3,7074.$$

Sottoponendo invece alla nitrizzazione colla miscela nitrico-solfurica il nitrobenzolo $C_6H_5Br(NO_2)$, si ottengono tutti i tre binitrobibromobenzoli teoricamente possibili.

Nitrizzazione della nitrobibromobenzina $C_6H_3Br_2(NO_2)_2$, p. f. 85°, 2. — Si sospendono gr. 75 di nitrobibromobenzina in gr. 250 di una miscela di pesi uguali di acido nitrico *d.* 1,54 e solforico *d.* 1,8; si scalda a b. m. per due giorni, indi si versa in acqua fredda. Il prodotto oleoso separatosi, lavato ripetutamente con nuova acqua calda si rapprende per raffreddamento in una massa amorfa che, essiccata e sciolta nel solfuro di carbonio (gr. 110), separa per raffreddamento circa gr. 25 di un prodotto fondentesi a 108-109° il quale ricristallizzato dallo stesso solvente, si fonde costantemente a 109°. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,3179

Azoto cc. 24 a $t = 26$ $h^\circ = 753$

Trovato N % 8,62

Calcolato per $C_6H_3Br_2(NO_2)_2$ N % 8,58

Sciolta in etere etilacetico o nel solfuro di carbonio per lenta evaporazione del solvente si separa in bellissimi cristalli prismatici, splendenti, leggermente verdognoli, appartenenti al sistema monoclino, classe prismatica (Artini, loc. cit. pag. 844), $a:b:c = 0,5717:1:0,6912$ $\beta = 63^{\circ},41'$. Forme osservate: $[1.0.0]$ $[0.1.0]$ $[0.0.1]$ $[1.1.0]$ $[\bar{1}.0.2]$ $[0.1.1]$ $[\bar{1}.1.1]$. I cristalli ottenuti specialmente da solfuro di carbonio sono limpidi e brillanti, prismatici, allungati secondo l'asse verticale. La $[0.0.1]$ e la $[1.0.0]$ sono sempre assai strette; rara ed imperfettamente sviluppata la $[\bar{1}.0.2]$. Mediante compressione tra le dita, si può agevolmente determinare in questa sostanza degli scorrimenti secondo $[1.0.0]$. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria, la bisettrice acuta per la luce gialla fa circa 27° con l'asse Z nell'angolo β ottuso. La dispersione degli assi ottici è forte $q > v$; p. s. 2,375; p. m. 326,02; V = 137,27.

$$\chi = 4,1682$$

$$\psi = 7,2908$$

$$\omega = 5,0394$$

Le acque madri, dalle quali erasi separata la binitrobromobenzina p. f. 109° , riunite, forniscono per moderata concentrazione nuovi cristalli fondenti a $108-109^{\circ}$ ed in ultimo lasciano un olio il quale, dopo completa eliminazione del solfuro di carbonio, lasciato a sè, solidifica. Se si estrae ripetutamente questa massa con poco alcool caldo a $60-70^{\circ}$ si ottiene come residuo una polverina bianca cristallina (gr. 0,500) che è poco solubile nell'alcool e nell'etere, meno ancora nel solfuro di carbonio. Cristallizzata da quest'ultimo solvente si separa in scagliette quasi bianche, splendenti, fusibili costantemente a $156^{\circ},4$. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,1987

Azoto cc. 15,6 a $t = 27$ $h^{\circ} = 750$

Trovato N % 8,58

Calcolato per $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$ N % 8,58

Per lenta evaporazione di una soluzione del nuovo prodotto in una miscela di alcool ed etere si ottengono prismi tozzi o tavole appartenenti al sistema monoclino, classe prismatica (Artini, loc. cit., pag. 848) $a:b:c = 1,7263:1:1,4846$. Forme osservate: $[1.0.0]$ $[1.1.0]$ $[1.0.1]$ $[\bar{1}.0.1]$. I cristalli ottenuti dal solfuro di carbonio sono piccoli ed imperfetti, l'abito ne è prismatico secondo $[1.0.]$ con forte prevalenza di $[\bar{1}.0.1]$ su $[1.0.1]$: talora anche tabulari secondo $[\bar{1}.0.1]$. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria. Sulla faccia $[1.1.0]$, a luce gialla, una direzione di estinzione fa circa 37° con lo spigolo $[1.0.0]$ $[1.1.0]$ nell'angolo piano

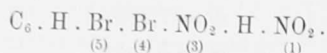
ottuso fatto da detto spigolo con [1.0.1][1.1.0], p. s. 2551; p. m. 326,02;
V = 127,80

$$\chi = 6,3605$$

$$\psi = 3,6845$$

$$\omega = 5,4700$$

Le acque madri alcooliche dopo separato il prodotto fusibile a 156°,4 convenientemente concentrato separano ancora un po' di binitrobibromobenzina p. f. 109° (gr.10) e da ultimo abbandonano grossi cristalli leggermente giallognoli, fondentisi a 60-70° (gr. 20) che ricristallizzati da solfuro di carbonio si fondono costantemente a 71°. Tali cristalli dalle proprietà chimiche, fisiche e cristallografiche (Artini, loc. cit., pag. 849) si dimostrarono identici a quelli descritti dallo Schiff e ottenuti per nitrurazione della 1.3.4 nitrobibromobenzina, perciò a tale sostanza spetta senz'altro la formula:



Se la binitrobibromobenzina fondente a 109° più sopra descritta si scioglie in ammoniacca alcoolica e si riscalda per qualche tempo a 100°, si trasforma completamente nella nitrobibromoanilina fondentesi a 149° da noi descritta ed ottenuta per la prima volta riscaldando la nitrotribromobenzina $C_6 \cdot H_2 \cdot Br \cdot Br \cdot Br \cdot NO_2$ p. f. 85°,4 con ammoniacca alcoolica. A questa anilina abbiamo dimostrato appartenere la formula $C_6 \cdot NO_2 \cdot H_2 \cdot Br \cdot Br \cdot NH_2$, (1) perciò alla binitrobibromobenzina fondente a 109° spetterà la formula $C_6 \cdot H_2 \cdot Br \cdot Br \cdot NO_2 \cdot NO_2$. Per esclusione alla binitrobibromobenzina fondente a 156° si dovrà quindi assegnare la formula $C_6 \cdot H_2 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot Br \cdot NO_2$.

(4) (3) (2) (1)

(1) Rend. R. Acc. Lincei, 1906, vol, XV, serie V, fasc. 9 e 10.