

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 26 aprile 1908.*

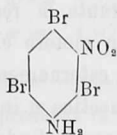
Presidenza del Socio anziano E. MONACI.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Chimica. — Azione del bromo e dell' ipobromito sodico sopra la metanitroanilina e sopra alcune metanitroaniline alogeno-sostituite. Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.*

*Bromurazione parziale della metanitroanilina.*

Era conosciuto già da tempo che trattando la metanitroanilina in soluzione cloridrica con bromo, si ottiene la tribromo metanitroanilina:

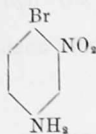


fondentesi a 102°,5 (1); noi abbiamo voluto riprendere lo studio di tale bromurazione per vedere se ci fosse stato possibile di ottenere nuovi derivati mono- e bisostituiti della metanitroanilina, e stabilire dai risultati ottenuti, in quale ordine i tre atomi di idrogeno della metanitroanilina sostituibili direttamente dall'alogeno, sono spostati dall'alogeno stesso.

A tale scopo, come primo esperimento, abbiamo bromurata la metanitroanilina (gr. 34), sciolta in cloroformio puro (gr. 250), trattandola con una soluzione cloroformica di bromo, impiegato quest'ultimo nelle proporzioni di una molecola per una molecola di anilina (gr. 16). Si procurò che la rea-

(1) Körner, Gazz. Chim., IV, pag. 402. Vaubel, Iurnal fur. praecht. Chemie (2), 49, pag. 544.

zione avvenisse, per quanto era possibile, in tutti i punti della massa contemporaneamente, versando d'un sol colpo la soluzione del bromo in quella dell'anilina. Evaporato quindi tutto il solvente, la massa venne trattata con acido cloridrico diluito (1:1) per separare la metanitroanilina non bromurata; la soluzione cloridrica, diluita con molta acqua, separò la massima parte del prodotto bromurato. La massa così ottenuta venne sottoposta a cristallizzazione frazionata da alcool. Come prodotto principale, si ottenne la già nota tribromometanitroanilina fondentesi a 102°,5; nelle acque madri alcooliche si riscontrò la già nota metanitroparabromoanilina:



fondentesi a 132° (1), insieme con una quantità assai piccola di una nuova bibromometanitroanilina fondentesi a 114°,2 della quale dimostreremo più avanti la costituzione.

A migliori risultati condusse la bromurazione della metanitroanilina fatta coll'ipobromito sodico. Si sciolsero gr. 46 di metanitroanilina in gr. 200 di acido acetico concentrato, e la soluzione tiepida venne trattata con ipobromito sodico nella quantità calcolata per introdurre un sol batomo di bromo nella molecola dell'anilina impiegata (gr. 53 di bromo sciolti a freddo in una soluzione di gr. 32 di NaOH in 300 cc. di acqua).

L'introduzione dell'ipobromito venne fatta mediante un imbuto terminante all'estremità inferiore in una bolla con numerosi fori, pescante nella soluzione acetica e mantenuto durante la reazione in rapidissima rotazione per mezzo di una turbina o di un motore elettrico. Il recipiente, incominciata la reazione, venne raffreddato esternamente con acqua ghiacciata, mentre di tanto in tanto nella soluzione acetica si introducevano pezzetti di ghiaccio.

Diluito il liquido con molta acqua fredda, e raccolto il precipitato formato su filtro, esso venne cristallizzato da molta acqua bollente (per ogni 500 gr. di metanitroanilina bromurata circa 100 litri di acqua). Dalla soluzione acquosa, per raffreddamento, si separano sottili aghi giallo arancio, solubilissimi nell'alcool, fusibili a 103°.

Però anche dall'aspetto questo prodotto dimostra essere miscela di almeno due sostanze differenti. La separazione di questi due prodotti per cristallizzazione frazionata da alcool riesce assai difficile, stante la loro estrema solubilità. Molto più facilmente si riesce a separarle sotto forma dei rispettivi derivati acetilici. A tale scopo si sciolse la miscela nell'anidride acetica

(1) Nölting e Collin, Ber. der Chem. Ges., 17, pag. 266.

bollente, si versò il prodotto della reazione in acqua bollente; la massa bruna pecciosa, separatasi, si raccolse, si lavò e si cristallizzò dall'alcool. Dalla soluzione alcoolica satura a caldo, per raffreddamento si separano sottili aghi bianchi che, ricristallizzati da nuovo alcool, si fondono a 180° e mantengono tale punto di fusione anche dopo ulteriori cristallizzazioni. Le acque madri alcooliche, convenientemente evaporate e raffreddate agitando, insieme con piccole quantità della sopraccitata acetanilide fondentesi a 180°, separano un secondo prodotto fondentesi a 146°, cristallizzato in grossi prismi splendenti, quasi incolori.

Sottoposta alla determinazione di azoto la prima sostanza fusibile a 180°, si ebbe:

|                                              |                 |
|----------------------------------------------|-----------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                 | gr. 0,4024      |
| Azoto cc. 38,2 $t = 21^\circ$ . . . . .      | $h^\circ = 752$ |
| N % trovato . . . . .                        | 11              |
| N % calcolato per $C_6H_3Br(NO_2)(NHCOCH_3)$ | 10,8.           |

Cristallizzata da alcool per lentissima evaporazione, si presenta sotto forma di aghi sottili o prismi appartenenti al sistema monoclinico (1)

$$a : b : c = 3,3702 : 1 : 1,2522 \quad \beta = 77^\circ,3'.$$

Forme osservate:

$$(100), (001), (110), (120), (101), (\bar{1}01).$$

Ha un p. sp. = 1,831.

$$\begin{aligned} \text{Assi topici} \quad \chi &= 10,9615 \\ \psi &= 3,2525 \\ \omega &= 4,0727. \end{aligned}$$

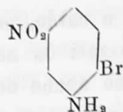
Disacetilata con acido solforico concentrato a 120°, fornisce un'anilina che, cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi giallo-arancio fusibili a 141°. È discretamente solubile negli ordinari solventi organici, assai poco solubile in acqua anche bollente; non è distillabile col vapor acqueo. Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno si ottiene, la già nota bromonitrobenzina:



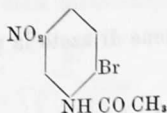
fusibile a 125°.

(1) Artini, Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lett., Serie II, Vol. XL, pagg. 1029-1030 (1907).

Resta quindi dimostrata per l'anilina fondentesi a 141° la formula di struttura:



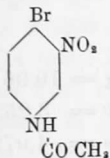
Ed alla corrispondente acetanilide fondente a 180° si dovrà assegnare la formula:



Il secondo prodotto fusibile a 146° sottoposto alla determinazione di azoto ha dato:

|                                                      |                 |
|------------------------------------------------------|-----------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                         | gr. 0,2683      |
| Azoto cc. 25,4 $t = 21^\circ$ . . . . .              | $h^\circ = 754$ |
| N % trovato . . . . .                                | 10,98           |
| N % calcolato per $C_8H_8BrNO_2(NHCOCH_3)$ . . . . . | 10,8.           |

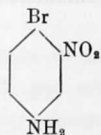
Le proprietà fisiche, chimiche e le misure cristallografiche stabilirono trattarsi della acetanilide avente la costituzione:



già da tempo nota e ottenuta acetilando con anidride acetica la corrispondente anilina (1).

Noi abbiamo bromurato nel modo sopra descritto circa due chilogrammi di metanitroanilina, ma non abbiamo potuto isolare nemmeno tracce degli altri prodotti monobromurati che teoricamente sarebbero possibili.

Bromurazione della parabromometanitroanilina del Nölting



Si sciolsero gr. 50 di parabromometanitroanilina (p. f. 132°) in gr. 800 di acido acetico glaciale, la soluzione venne raffreddata a temperatura ordi-

(1) Artini, *Della forma cristallina di alcuni nuovi composti organici*. Giornale di mineralogia, cristallografia, petrografia; vol. I, fasc. III, pag. 213.

naia, indi si introdusse l'ipobromito sodico seguendo lo stesso metodo descritto più sopra, ma avendo cura di mantenere la reazione a temperatura inferiore a 0°, il che si ottiene assai facilmente introducendo del ghiaccio nella soluzione acetica.

L'ipobromito sodico venne preparato sciogliendo gr. 37 di bromo in cc. 250 di una soluzione acquosa di soda caustica (gr. 40 di Na OH).

La soluzione acida, diluita con molta acqua, lascia deporre la miscela della nitroaniline bibromurate. Si raccolse il precipitato su filtro; si lavò e si essiccò il prodotto nel vuoto. La miscela delle aniline bibromurate, secca, venne in seguito trattata con anidride acetica bollente, ed il prodotto acetilato cristallizzato da alcool bollente frazionatamente.

Dalla soluzione alcoolica per raffreddamento, si separa da principio una piccolissima quantità di una polverina bruna, che ancora non fu da noi studiata, indi si separano lunghi aghi sottili, leggermente verdognoli, che, dopo due cristallizzazioni, si fondono costantemente a 172°. Dalle acque madri, evaporate cautamente, insieme con una piccola quantità del prodotto sopra descritto, si separa un'altra sostanza, cristallizzata in grossi prismi che rimangono per molte cristallizzazioni colorati leggermente in bruno, ma che finiscono per diventare quasi assolutamente incolori, o meglio leggermente giallognoli, ed allora si fondono a 150°. Dal benzolo bollente si separa in sottilissimi aghi bianchi splendenti, che sfioriscono all'aria perdendo il solvente di cristallizzazione, mentre nelle acque madri rimane la sostanza colorante che li inquinava.

Il primo prodotto separatosi, fusibile a 172°, sottoposto alla determinazione di azoto, ha dato:

|                                                  |                 |
|--------------------------------------------------|-----------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                     | gr. 0,2542      |
| Azoto cc. 18,2 a $t = 19^\circ$ . . . . .        | $h^\circ = 751$ |
| N % trovato . . . . .                            | 8,4             |
| N % calcolato per $C_6 H_2 Br NO_2 (NH CO CH_3)$ | 8,33.           |

La nuova bibromonitroacetanilide è, come dissi, poco solubile nell'alcool freddo, molto di più in quello caldo; praticamente insolubile in acqua anche bollente. Dall'etere etilacetico per lenta evaporazione si può avere in aghi piatti o lunghe lamine, non mai però cristallograficamente misurabili. Disacetilata, riscaldandola con acido solforico concentrato alla temperatura di 120°, e quindi cristallizzato il prodotto della disacetilazione dall'alcool, si ottiene una sostanza in sottili lamine giallo-chiare, che, scaldate in tubo capillare, diventano di color rosso arancio a 97°-98° e si fondono a 114°,2.

Sottoposta alla determinazione quantitativa dell'azoto la sostanza ha dato:

|                                            |                 |
|--------------------------------------------|-----------------|
| Sostanza impiegata . . . . .               | gr. 0,2318      |
| Azoto cc. 18,9 a $t = 20$ . . . . .        | $h^\circ = 750$ |
| N % trovato . . . . .                      | 9,55            |
| N % calcolato per $C_6 H_2 Br_2 NO_2 NH_2$ | = 9,45.         |

Dall'etere etilacetico la nuova bibromonitroanilina si può ottenere in prismi sottili, terminati a guisa di lancia, raggruppati in fasci; presentano in questo caso un forte dicroismo, sono cioè gialli per trasparenza, rossi per incidenza. Le determinazioni cristallografiche del prof. Artini hanno dato:

Sistema monocliino classe prismatica:

$$a : b : c = 2,1598 : 1 : 3,0212 \quad \beta = 73^{\circ},51'$$

Forme osservate :

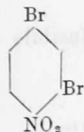
$$\begin{aligned} (100) : (001) : (011) : (100) \\ (102) (\bar{1}01) (121) (\bar{1}23). \end{aligned}$$

Peso specifico = 2,349.

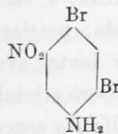
$$\begin{aligned} \text{Assi topici} \quad \chi &= 5,873 \\ \psi &= 2,7192 \\ \omega &= 8,2154 \text{ (}^1\text{)}. \end{aligned}$$

L'anilina fondente a  $114^{\circ},2$  è in tutto identica a quella che più sopra abbiamo descritta ed ottenuta per bromurazione parziale della metanitroanilina (Vedi sopra).

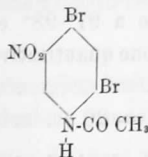
Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, passando pel diazocomposto, si ottiene la già nota metabibromonitrobenzina fusibile a  $61^{\circ},8$  ed alla quale spetta la formula:



Perciò dato il punto di partenza resta dimostrato per l'anilina fusibile a  $114^{\circ},2$  la formula di struttura:

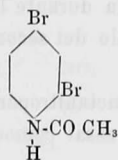


e per la corrispondente acetanilide fusibile a  $172^{\circ}$  la formula:

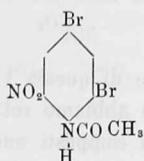


(<sup>1</sup>) Artini, loc. cit., pag. 1035.

L'acetanilide descritta, fondente a 172°, si può anche preparare assai facilmente nitrando la bibromoacetanilide:



fondente a 145°,4, in soluzione solforica. In tal caso essa si ottiene mescolata col suo isomero:



fondente a 209°.

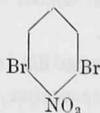
La seconda sostanza fondentesi a 150° sottoposta all'analisi quantitativa dell'azoto diede:

|                                              |                 |
|----------------------------------------------|-----------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                 | gr. 0,2116      |
| Azoto cc. 11,3 a $t = 15^\circ$ . . . . .    | $h^\circ = 748$ |
| N % trovato . . . . .                        | 8,44            |
| N % calcolato per $C_6H_2Br_2NO_2(NHCOCH_3)$ | 8,33.           |

Disacetilata riscaldandola a 120° con acido solforico concentrato e cristallizzando l'anilina ottenuta dall'alcool diluito, per raffreddamento della soluzione idroalcolica, si ottengono squamette giallo-arancio o sottili aghi fusibili a 89°.

La sostanza è quasi insolubile nell'acqua anche bollente, solubilissima invece negli altri solventi organici più comuni.

Se si sostituisce in questa anilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene la bibromonitrobenzina.



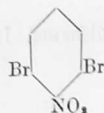
fondente a 82°.

Tale sostituzione si compie assai facilmente se si scioglie l'anilina (gr. 25) nel quintuplo peso di alcool assoluto, si aggiungono gr. 25 di acido solforico concentrato, ed indi, dopo raffreddamento, 35 cc. di nitrito di etile, e se si scalda poi a bagno-maria sotto una pressione di circa un'atmosfera. La pro-



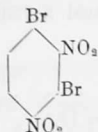
porzione secondo le quali si formano le due aniline nella bromurazione è circa del 20 % della prima, e del 80 % della seconda; se si ha però avuto cura di mantenere fredda la miscela durante la bromurazione, poichè in caso contrario diminuisce la percentuale del secondo prodotto, mentre aumenta quella del primo.

La bromurazione della metanitroparabromoanilina, eseguita nel modo descritto, fornisce un metodo assai comodo per giungere alla bibromonitrobenzina:



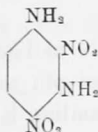
Noi ci siamo serviti anche di questa via per preparare quantità considerevoli di questo prodotto che abbiamo sottoposto poi a nitrurazione ed a riduzione, ottenendo una serie di composti nuovi.

Così nitrata con acido nitrico d. 1,54 fornisce una nuova binitrobromobenzina:



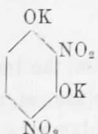
fondente a 83° e cristallizzata in lunghi aghi quasi incolori, o, a seconda della concentrazione della soluzione alcoolica, in grosse tavole giallo-verdi assai splendenti.

Questa ultima sostanza scaldata con ammoniacca alcoolica a 145°, dà la binitrofenilindeamina:



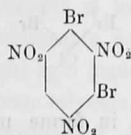
fondente a 250°, cristallizzata da alcool si separa in piccolissimi aghi splendenti, di color giallo arancio.

Trattata quest'ultima con potassa dà luogo a formazione di bromuro potassico ed a un sale della binitroresorcina

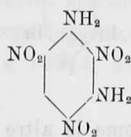


cristallizzato in splendidi aghi di color rosso-granato.

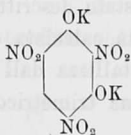
Se invece la bibromonitrobenzina fondente a 82° si nitra con un eccesso di acido nitrico o con acido nitrico e solforico, si trasforma nella trinitrobibromobenzina fondente a 135°



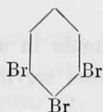
Essa, come si vede, non è altro che il bibromuro dell'acido stfnico. Per trattamento con ammoniaca alcoolica a temperatura ordinaria o meglio a 100°, elimina due atomi di bromo e si trasforma nella



fondente sopra i 250° (1); cristallizza dall'alcool in aghi sottili giallo-limone. Scaldata a sua volta con una soluzione assai diluita di potassa, dà il sale potassico dell'acido stfnico:



Dall'anilina, che si ottiene per riduzione della nitrobibromobenzina fondente a 82° con stagno ed acido cloridrico, impiegati nella quantità calcolata. Sostituendo il gruppo amidico con un atomo di bromo, abbiamo preparato la tribromobenzina:



fusibile a 87°,4 e cristallizzata in tavole incolore, appartenente al monoclinico, classe prismatica:

$$a : b : c :: 1,5490 : 1 : 1,8516 \quad \beta = 113^{\circ},7',30''.$$

Forme osservate (100) (001) (210) (110) (011) (111) ( $\bar{1}11$ ).

Ha un peso specifico = 2,658.

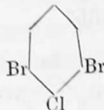
$$\text{Assi topici} \quad \chi = 6,9374$$

$$\psi = 4,4786$$

$$\omega = 4,2341.$$

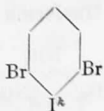
(1) Nölting e Collin, Ber. d. Chem. Ges., 17, pag. 260.

Inoltre per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro si ebbe la:



fondente a 73°, che cristallizza in forme molto simili alla corrispondente tribromo.

Ed anche sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio si ebbe la:



fondente a 99°.8. Anche essa, come le altre due, incolora, simile nell'abito cristallografico, ma assai meno solubile nell'alcool e più difficilmente volatile col vapore acqueo.

Finalmente venne anche preparato il derivato acetilico di questa bibromoanilina, che fino ad ora non era stato descritto. Esso si ottenne riscaldandola in soluzione acetica colla quantità calcolata di cloruro di acetile sotto pressione di circa un'atmosfera. Cristallizza dall'alcool in grossi prismi incolori, splendenti, appartenenti al sistema trimetrico, classe bipyramidale:

$$a : b : c = 0,734 : 1 : 0,392.$$

Forme osservate (100) (010) (110) (120) (011).

Peso specifico = 1,923 (16°,C.).

Assi topici  $\psi = 8,09137$      $\alpha = 5,93646$      $\omega = 3,17233$  (').

Si fonde a 210°.

Ritorniamo però più diffusamente in altra occasione sulla descrizione di questi ultimi composti, poichè essi servirono come punti di partenza per la preparazione di altri derivati.

*Bromurazione della paraclorometanitroanilina* Nc1cc(Cl)cc([N+](=O)[O-])c1 *pf.* 102°.

Se si sottopone a bromurazione, nelle identiche condizioni espote per la bromo, la cloronitroanilina corrispondente, si ottengono due aniline bialogenate. Anche in questo caso la separazione dei due isomeri, si eseguì tra-

(') Le determinazioni cristallografiche furono eseguite dal dott. E. Repossi.

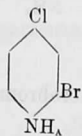
sformandoli nei derivati acetilici e sottoponendo questi ultimi a cristallizzazione frazionata dall'alcool.

Anche qui in piccolissime quantità si ha una polverina bruna che rimane indisciolta nell'alcool; per raffreddamento della soluzione alcoolica si ottiene una sostanza cristallizzata in lunghi aghi bianchi, che, ripetutamente purificata per nuove cristallizzazioni dallo stesso solvente, si fonde costantemente a 147°,4. Dalle acque madri concentrate cristallizza una sostanza in bei prismi ben sviluppati, fusibili a 110°; però, se tali prismi si cristallizzano da alcool in soluzione piuttosto diluita (1:4), essi si scindono in due sostanze; una è la già ricordata fusibile a 147°, l'altra, che si fonde a 135°-136° in modo costante, cristallizza in lamine incolore splendenti; da soluzioni assai concentrate, si può avere in grossi prismi leggermente giallognoli.

La prima sostanza fusibile a 147°,4, sottoposta alla determinazione di azoto, ha dato:

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                 | gr. 0,1876 |
| Azoto cc. 15,6 $t = 20^\circ$ . . . . .      | $h = 754$  |
| N % trovato . . . . .                        | 9,68       |
| N % calcolato per $C_6H_2NO_2BrCl(NHCOCH_3)$ | 9,55.      |

Essa è in tutto identica al prodotto che si ottiene nitrando in soluzione solforica la clorobromoacetanilide:



fondente a 137°,4.

Se si disacetila scaldandola con acido solforico concentrato a 120°, si ottiene la corrispondente anilina che cristallizza dall'alcool in prismi gialli fusibili a 108°, e che diventano rossi per riscaldamento a 97°. Non sono distillabili col vapor acqueo.

La determinazione di azoto ha dato:

|                                                  |            |
|--------------------------------------------------|------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                     | gr. 0,1147 |
| Azoto cc. 20,8 $t = 19^\circ$ . . . . .          | $h = 757$  |
| N % trovato . . . . .                            | 11,3       |
| N % calcolato per $C_6H_2ClBrNO_2NH_2$ . . . . . | 11,13.     |

Le costanti cristallografiche sono le seguenti:

Sistema monoclinico classe prismatica

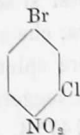
$$a : b : c :: 2,1321 : 1 : 3,0222 \quad \beta = 73^\circ,17.$$

Forme osservate (100) (001) (011) (101) ( $\bar{1}01$ ) (121).

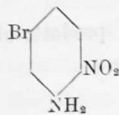
Peso specifico = 1,739.

Assi topici  $\chi = 5,7164$   
 $\psi = 2,6811$   
 $\omega = 8,1028$  (1).

Sostituendo in questa anilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ha clorobromonitrobenzina non ancora nota allo stato puro (2),

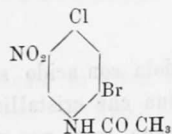


fusibile a 42°,4. Che realmente tale sia la formula di struttura della nitroclorobromobenzina fondente a 42°,4, lo dimostra il fatto di essere identica a quella che si ottiene sostituendo con un atomo di cloro il gruppo amidico della nitrobromoanilina:

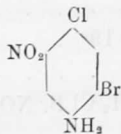


fondentesi a 151°.

Perciò resta dimostrata per la clorobromonitroacetanilide fusibile a 147°,4 la formula di struttura:



e per la corrispondente anilina fusibile a 108° la formula:



(1) Artini, loc. cit., pag. 1031.

(2) Körner, Gazz. Chim., IV, pag. 380.

La seconda sostanza separatasi cristallizza in lamine o prismi fondenti a 136°-137° sottoposta alla determinazione dell'azoto, ha dato:

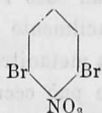
Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,3164  
 Azoto cc. 27 a  $t=15$  . . . . .  $h^{\circ} = 748,5$   
 N % trovato . . . . . 9,60  
 N % calcolato per  $C_6H_2ClBrNO_2(NHCOCH_3)$  9,55.

Disacetilata nel solito modo con acido solforico concentrato, si trasforma nella corrispondente anilina fondente a 99°-100°; essa è assai simile nell'abito e nelle proprietà chimiche alla bibromonitroanilina fondente a 89°.

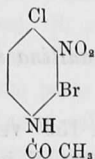
La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,2862  
 Azoto cc. 27,7 a  $t=19$  . . . . .  $h^{\circ} = 756$   
 N % trovato . . . . . 11,29  
 N % calcolato per  $C_6HClBrNO_2NH_2$  . . 11,13.

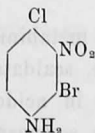
Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene una nitrobromoclorobenzina fusibile a 74°,4 assai simile alla bibromonitro fondente a 82°,4 e per la quale è dimostrata la formula:



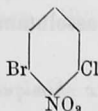
Perciò dato il punto di partenza, si dovrà assegnare all'acetanilide fondente a 135°-136° la formula



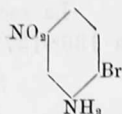
all'anilina corrispondente, fondente a 89°-100° la formula:



ed alla bromocloronitrobenzina che ne deriva per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno, la formula:

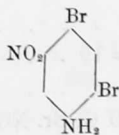


Bromurazione della ortobromo melanitroanilina pf. 141°,5



Si sottopose ad analoga bromurazione anche la bromonitroanilina fusibile a 141°,5 da noi più sopra descritta.

In questo caso, se si ha cura di tenere la temperatura assai bassa durante la reazione, non si ottengono affatto prodotti secondari di reazione; e quantitativamente l'anilina da cui siamo partiti viene trasformata nella nitroanilina fondente a 114°,2 ed avente, come abbiamo visto, la formula di struttura:

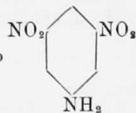


Concludendo, nella bromurazione della metanitroanilina i posti accessibili all'alogeno sono, rispetto al gruppo amidico, il *para* e l'*orto* (non adiacente al gruppo nitrico): in nessun caso l'alogeno entra in posizione *meta* il posto *para* è però assai più facilmente accessibile dell'*orto*.

Qualora il posto *para* sia nella metanitroanilina già occupato dall'alogeno, il nuovo atomo alogenico entrante può occupare indifferentemente uno qualunque dei due posti *orto*.

Se il posto *orto* è occupato, il nuovo atomo alogenico entrante occupa solamente ed esclusivamente il posto *para*.

Bromurazione parziale della binitroanilina simmetrica pf. 159°

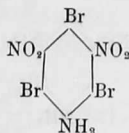


Anche la metabinitroanilina pf. 159° venne da noi sottoposta alla bromurazione, cercando però possibilmente di introdurre un solo o al massimo due atomi di bromo, giacchè la bromurazione completa era stata già con successo eseguita dal Blanksma (1).

Si sciolsero perciò gr. 30 di metabinitroanilina in gr. 300 di acido cloridrico concentrato, e la soluzione, scaldata a bagno maria, venne trattata con gr. 26 di bromo, sciolti pure in acido cloridrico; dopo breve tempo il liquido si scolora, e precipita una sostanza in sottilissimi aghi giallo-chiari. Diluito con molta acqua, ed il precipitato raccolto su filtro, venne sottoposto a cristallizzazione frazionata dall'alcool. Dalla soluzione alcoolica si separano da prima laminette lucenti giallo-oro che, ricristallizzate da alcool, in cui sono poco solubili, si ottengono assolutamente pure e si fondono a 181°.

(1) Blanksma, *Recueil des Travaux chimiques*, XXI, pag. 255.

Dalle acque madri concentrate insieme con nuove porzioni, costituite per la massima parte dal prodotto fondente a 181°, si ottenne una seconda sostanza cristallizzata in aghi sottili giallo-chiari, splendenti, che, dopo ripetute cristallizzazioni, si fondono a 231°. Questo secondo prodotto, analizzato, ha dimostrato essere una tribromobinitroanilina; per la coincidenza perfetta delle proprietà fisiche, deve essere ritenuta identica con quella descritta dal Blanksma, e gli si deve assegnare la formula:



La soluzione cloridrica, da cui si era separata la miscela sottoposta alla separazione, contiene un po' di metabinitroanilina inalterata che si può facilmente recuperare neutralizzando il liquido con carbonato sodico.

Il primo prodotto separatosi fondente a 181° venne sottoposto all'analisi dell'azoto; si ebbe così:

|                                                    |                   |
|----------------------------------------------------|-------------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                       | gr. 0,1264        |
| Azoto cc. 18,2 $t = 28^\circ$ . . . . .            | $h^\circ = 743,7$ |
| N % trovato . . . . .                              | 16,03             |
| N % calcolato per $C_6H_2(NO_2)_3BrNH_2$ . . . . . | 16,00.            |

L'anilina così ottenuta non lascia rimpiazzare in alcun modo il suo gruppo amidico coll'idrogeno, e tutti i tentativi fatti per trasformarla nel diazocomposto, riuscirono infruttuosi. Si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico d. 1,38°. Riscaldata in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica a 150° perde un atomo di bromo, ed al suo posto si sostituisce il gruppo  $NH_2$ .

Il composto che ne risulta è assai solubile nell'alcool, e da questo solvente si separa in aghi rossi: è assai meno solubile in acido acetico, e per raffreddamento si ottiene cristallizzato in piccolissime pagliette splendenti di color rosso-granato, fusibili a 215°.

La determinazione di azoto, eseguito su questo composto ha dato:

|                                                      |                   |
|------------------------------------------------------|-------------------|
| Sostanza impiegata . . . . .                         | gr. 0,1436        |
| Azoto cc. 35    a $t = 18^\circ$ . . . . .           | $h^\circ = 757,2$ |
| N % trovato . . . . .                                | 28,25             |
| N % calcolato per $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)_2$ . . . . . | 28,28.            |

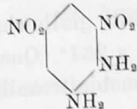
Essa si dimostrò identica per tutti i caratteri fisici e chimici alla binitrofenilendiamina descritta dal Northon e Elliott (1), ed alla quale più tardi

(1) Ber. d. Chem. Ges., 11, pag. 327.

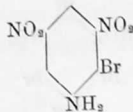
(2) Ber. d. Chem. Ges., 30, pag. 543.



il Nitzki e Hagenbach (1) dimostrarono appartenere la formula di struttura:



Perciò alla binitrobromoanilina pf. 181°, si dovrà assegnare la formula:



Tutti i tentativi fatti per ottenere da questa ultima sostanza un prodotto bibromurato, condussero sempre invece alla già nota tribromobinitroanilina, mentre rimaneva una parte della sostanza non alterata.

**Matematica.** — *Su certe classi di equazioni di Riccati integrabili con una sola quadratura quando ne sia conosciuto un solo integrale particolare.* Nota del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

È ben noto che se di una equazione generale di Riccati

$$(1) \quad y' = Py^2 + Qy + R$$

(in cui P, Q, R sieno funzioni di sola  $x$ ) è conosciuto un integrale particolare, quella equazione si riduce subito ad una lineare, e quindi è integrabile mediante due quadrature.

La breve Nota che segue contiene una semplice osservazione sulla costruzione di certe classi di equazioni di Riccati delle quali, conosciuto un integrale particolare, si può con una sola quadratura conoscere l'integrale generale.

In queste classi rientra una equazione considerata da me alcuni anni fa (1), che contiene poi a sua volta, come casi particolari, una equazione considerata da Malmstén e Brioschi, un'altra considerata da Siacci, e finalmente l'antica classica equazione considerata per la prima volta da Jacopo Francesco Riccati.

Colla nostra osservazione restano anche determinate delle classi di equazioni differenziali lineari di 2° ordine delle quali è calcolabile l'integrale generale quando ne sia conosciuto un solo integrale particolare.

(1) Rend. Accad. di Napoli, 1903.