

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Riassumendo, i rapporti fra i diversi fenomeni della attività solare sono i seguenti:

Le macchie, le grandi facole, le protuberanze eruttive ed i flocculi lucidi e quelli oscuri corrispondenti ad esse protuberanze eruttive, hanno tutti sede peculiare nelle zone delle macchie e sono intimamente connessi tra loro per posizione e per origine.

Le protuberanze idrogeniche ed i filamenti oscuri si sviluppano a qualunque latitudine, sono intimamente connessi tra loro come immagini, le une di emissione gli altri di assorbimento, degli stessi oggetti solari; non hanno relazione intima, nè colle macchie, nè colle facole.

La corona solare ha relazione colle macchie e più ancora colle protuberanze, in corrispondenza alle quali si sviluppano i pennacchi in cui essa si espande.

Tutti però gli indicati fenomeni del sole seguono il ciclo undecennale della attività solare, presentando fasi corrispondenti di sviluppo.

Pertanto i detti fenomeni hanno tutti tra loro una relazione generale di attività simultanea.

#### Chimica. — *Paranitroaniline ortoalogenate e loro derivati.*

Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Continuando il lavoro di revisione e di completamento delle serie dei derivati nitroalogenati del benzolo, facciamo oggetto della presente Nota lo studio delle paranitroaniline ortoalogenate e di alcuni loro derivati.

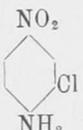
Se si scioglie o si sospende la paranitroanilina in acido cloridrico e si introduce il cloro o il bromo si ottengono a seconda della quantità di alogeno fatto entrare in reazione, miscele in proporzioni variabili di aniline mono- e bi-alogenate in posto orto: le condizioni fisiche nelle quali si eseguisce l'introduzione dell'alogeno possono però far mutare moltissimo i rapporti secondo i quali si producono le due aniline mono- e bialogenate stesse.

Così, se si tratta la paranitroanilina in soluzione cloridrica bollente con cloro gassoso nelle proporzioni di una molecola per molecola di anilina, si ottiene quasi esclusivamente ortocloroparanitroanilina. In quantità minore si ha invece il prodotto monoalogenato seguendo il brevetto Casella e C<sup>i</sup> D. R. P. 109189, nel quale la clorurazione si eseguisce a temperatura inferiore a 0°. Operando a temperatura ordinaria e lentamente introducendo l'alogeno nella soluzione cloridrica dell'anilina si ottiene subito il bicloroderivato insieme con chinone. Tutti questi metodi di clorurazione però, ai quali si deve aggiungere anche quello proposto dal Nölting con ipoclorito di calcio, non possono condurre ad un prodotto monoalogenato puro, scevro del corrispondente bise non dopo lungo lavoro di purificazione. Se poi con analoghi processi si

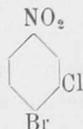
bromura la paranitroanilina la quantità di monobromoparanitroanilina che si ottiene per questa via è sempre assai piccola. Se si riscalda la nitroiodo-*o*-bibromo-*o*-biclolo-benzina 1. 3. 4 (NO<sub>2</sub> in 1) con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 190° si ottiene quantitativamente le corrispondenti nitroaniline monoalogenate in posto orto. Questo è il metodo più adatto per preparare allo stato di chimica purezza alcuni di questi prodotti per es. la monobromoparanitroanilina.

La preparazione dei corrispondenti composti iodurati si eseguisce abbastanza bene e con buon rendimento facendo agire sulla paranitroanilina in soluzione acetica il cloruro di iodio. Si ottiene così una miscela di mono e biiodoparanitroanilina; però abbastanza facilmente esse si possono separare data la forte differenza di solubilità delle due sostanze nell'alcool.

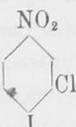
Siccome da queste nitroaniline monoalogenate si passa facilmente alle bialogenate per azione di nuovo alogeno, così è possibile, scegliendo opportunamente il prodotto di partenza monoalogenato, per azione di una nuova molecola di alogeno differente da quello presente nel nucleo giungere a tutte le paranitroaniline miste teoricamente possibili.

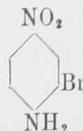
*Nitrocloroanilina* 1. 3. 4 . — Si presenta in sottili aghi giallo-

chiari, se cristallizzata dall'acqua bollente, fusibili a 104°,5. L'anidride acetica la trasforma facilmente nel derivato acetilico che assai bene cristallizza dall'alcool in lunghi aghi piatti o prismi leggermente paglierini fusibili a 139°. L'anilina si lascia facilmente trasformare nei sali del diazocomposto, specialmente se si sospende in acido solforico o nitrico diluiti e si satura con acido nitroso. Così passando per il perbromuro del diazocomposto si pre-

parò la nitroclorobromobenzina 1. 3. 4  che si presenta, se cristallizzata

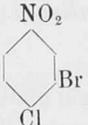
da cloroformio, in aghi o prismi bianchi fusibili a 62°. Analogamente sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio si ottenne la nitrocloriodo-

benzina 1. 3. 4  fusibile a 103°, cristallizzata in lunghi aghi quasi incolori, dall'alcool.

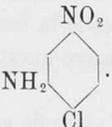
*Nitrobromoanilina* 1. 3. 4 . — Aghi giallo-chiari, splendenti, se

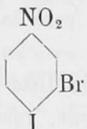
cristallizzati dall'acqua, fusibili a 104°,5. L'anidride acetica trasforma l'ani-

lina in monoacetil- e biacetil-derivato: il monoacetilderivato cristallizza in prismi piatti simili nell'aspetto a quelli del derivato clorurato; essi fondono a 114°; il biacetilderivato si presenta in grossi prismi tozzi, fusibili a 132°; molto più solubili nell'alcool del precedente. Dal monoacetil- si passa al biacetilderivato trattandolo con anidride acetica e tracce di ossicloruro di fosforo. La nitrobromoanilina 1.3.4 si lascia, come la corrispondente cloro, facilmente diazotare: sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di

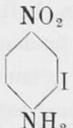
cloro si preparò la nitrobromoclorobenzina 1.3.4  la quale si presenta

in aghi bianchi o prismi quasi incolori, facilmente volatili col vapor acqueo, assai solubili nell'alcool, nell'etere, nell'acetato etilico, e fusibili a 61°. Essa è identica a quella che si ottiene sostituendo il gruppo amidico con un atomo

di bromo nella nitrocloroanilina 1.4.5 . La corrispondente nitro-

bromiodobenzina 1.3.4  venne preparata in modo analogo e si pre-

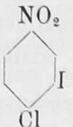
senta, se cristallizzata da etere acetico, in aghi o prismi fusibili a 106°.

*Nitroiodoanilina* 1.3.4 . — Si presenta in due forme cristal-

line differenti a seconda le condizioni della cristallizzazione, in grossi prismi giallo-rossi oppure in cristalli laminari splendenti giallo-oro. La forma più stabile è la rossa; l'altra forma si ottiene solo da benzolo a temperatura inferiore ai 17°. Fonde a 109°.

L'anidride acetica dà luogo alla formazione di un derivato mono e bi. Il monoacetilderivato si presenta in aghi sottili o in prismi giallo-chiari; il biacetilderivato più solubile cristallizza in aghi sottili bianchi.

La nitroiodoanilina 1.3.4 si lascia facilmente diazotare e così per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro, passando pel diazo-

composto, si ebbe il nitroiodoclorobenzolo 1.3.4  che cristallizza dal-

l'alcool in lunghi sottili aghi incolori fondenti a 78°. Il prodotto è iden-

tico a quello che si ha se nella nitrocloroanilina 1. 4. 5 Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1Cl si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di iodio.

*Nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4* Nc1c(Cl)ccc([N+](=O)[O-])c1Cl — Cristallizza dall'alcool o dal

benzolo in sottili aghi gialli limone splendenti, fusibili a 195°. È assai poco solubile negli acidi minerali diluiti e concentrati, non è alterata a freddo dall'acido nitrico fumante. La diazotazione di queste aniline paranitroorto-bialogenate meglio si eseguisce sospendendo la nitroanilina alogenata in acido nitrico  $d = 1,38$  e saturando fino a completa soluzione del prodotto con acido nitroso, mantenendo la temperatura a 0°. Per diluizione con acqua precipita il nitrato del diazocomposto che è discretamente solubile nell'acqua ed esplosivo.

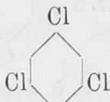
*Acetil-derivati.* — L'anidride acetica reagisce con la nitrobicloroanilina formando il mono- e il bi-acetilderivato, e però la reazione è facilitata se all'anidride acetica si aggiungono tracce di ossicloruro di fosforo; anidride acetica chimicamente pura, quale si ha dalla ditta Kahlbaum, dà solamente il derivato diacetilico dopo lunga ebullizione, mentre il resto dell'anilina rimane inalterato. La miscela dei due prodotti si cristallizza dall'alcool e si separano così dalla soluzione alcoolica bollente per raffreddamento aghi piatti quasi incolori, che ricristallizzati fondono a 215°. Dalle acque madri alcooliche concentrate si separano grossi prismi che ripetutamente purificati fondono a 142°,5. Analizzati dimostrarono essere questi ultimi il biacetil-derivato. Esso cristallizza nel sistema monoclinico classe prismatica <sup>(1)</sup>:  $a:b:c = 1,1361:1:0,8753$ ;  $\beta = 70,4$ . Forme osservate  $\{100\}$   $\{010\}$   $\{001\}$   $\{110\}$   $\{011\}$   $\{1\bar{1}0\}$ . Il peso specifico è 1,565.

*Nitrobiclorobenzina 1. 3. 5* Nc1c(Cl)ccc([N+](=O)[O-])c1Cl . — Il nitrito di etile trasforma

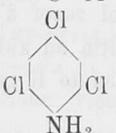
facilmente la nitrobicloroanilina, disciolta in alcool assoluto in presenza di poco acido solforico concentrato nella nitrobiclorobenzina 1. 3. 5, fondente a 65°,4. Cristallizzata dall'alcool si ottiene in lamine trasparenti, incolori, lunghissime, sottili, mai nettamente terminate dimodochè non ne fu possibile fino ad ora la misura cristallografica. Ridotta con stagno e acido cloridrico si

<sup>(1)</sup> I dati cristallografici ci furono forniti dal prof. E. Artini, vedi Rendiconto del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere, serie 2<sup>a</sup>, vol. 45<sup>o</sup>, 1912. *Della forma cristallina di alcuni derivati del benzolo*, Nota VI.

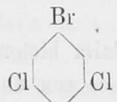
trasforma nella bicloroanilina che dall'alcool cristallizza in sottili aghi bianchi o prismi, fusibili a 51°.5. Sostituendo in essa il gruppo amidico con cloro

si ottiene la tricolorobenzina 1.3.5  fusibile a 68°.5 e cristalliz-

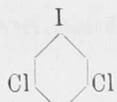
zata in lunghi aghi bianchi discretamente solubili nell'alcool. Essa è identica a quella che si ottiene se si sostituisce il gruppo amidico con un atomo

di idrogeno nella tricoloroanilina 1.3.5.6 , fondente a 77°.5. Se

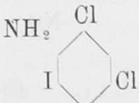
si sostituisce il gruppo amidico nella bicloroanilina 1.3.5 con un atomo di

bromo si ha la bromobicolorobenzina 1.3.5  che dall'alcool cristal-

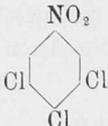
lizza in aghi sottili, lunghi, lucenti, bianchi, fusibili a 75°.8. In modo ana-

logo venne preparata la bicloroiodobenzina 1.3.5  la quale è si-

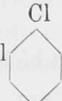
mile nell'aspetto e nelle proprietà alle altre benzine simmetricamente tri-alogenate sopra descritte, e fonde a 54°. È anche identica a quella che si ottiene sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno nella bicloro-

iodoanilina 1.3.5.6  fondente a 84°. Come è noto le aniline

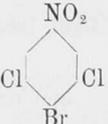
simmetricamente trialogenate rappresentano il prodotto finale e principale al quale si può giungere per introduzione diretta dell'alogeno nell'anilina ordinaria: è quindi facile la preparazione di tali prodotti qualora contengano i tre atomi sostituenti alogenicici identici tra loro. Per quelle miste si partì da una anilina già alogenata in posto para e si introdusse due atomi di bromo o di iodio in posizione orto, trattando la soluzione acetica dell'anilina stessa con bromo o con cloruro di iodio. Oppure in altri casi si partì da aniline bialogenate in posto para e in orto rispetto al gruppo amidico e si introdusse nel modo detto sopra il terzo atomo alogenicico. Si ottennero ancora in alcuni casi partendo dalle aniline ortobialogenate, trattandole nello stesso modo con una nuova molecola di bromo o di cloruro di iodio. È ovvio che gli alogeni che si devono impiegare nelle ultime fasi della reazione non debbono essere tali che, per la loro energia, spostino quelli già presenti. Così eliminando il gruppo amidico si riuscì a preparare tutte le dieci benzine simmetricamente trialogenate teoricamente possibili.

*Nitrotriclorobenzina 1. 3. 4. 5* . — Sostituendo il gruppo ami-

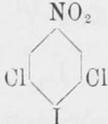
dico nella nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 con un atomo di cloro, passando attraverso al diazocomposto si ottiene la nitrotriclorobenzina 1. 3. 4. 5. Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool, in prismi giallo-chiari, fusibili a 72°,5 discretamente volatili col vapor d'acqua. È in corso lo studio cristallografico di questa sostanza. Ridotta ad anilina con stagno ed acido cloridrico e sostituito nel prodotto ottenuto il gruppo amidico con un atomo di idrogeno

si ebbe la triclorobenzina 1. 2. 3  fondente a 50°,8, identica a

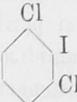
quella che si ottiene dalla bicloroanilina 1. 3. 2 fusibile a 39° per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro (1).

*Nitroclorobromoclorobenzina 1. 3. 4. 5* . — Ottenuta in modo

analogo alla tricloronitrobenzina dalla nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di bromo. Cristallizza dall'alcool in prismi leggermente giallognoli, fusibili a 88°. È discretamente volatile in corrente di vapor d'acqua.

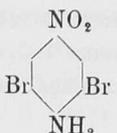
*Nitrocloroiodoclorobenzina 1. 3. 4. 5* . — Ottenuta come la

precedente dalla nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza dall'alcool in prismi giallognoli fusibili a 154°,8, è più difficilmente volatile delle altre col vapor d'acqua. Ridotta con solfato ferroso e ammoniaca, indi, nell'anilina così avuta, sostituito il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ha la bicloroiodoben-

zina 1. 3. 2 . Essa distilla facilmente col vapor d'acqua e dall'alcool

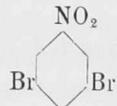
cristallizza in sottili tavole incolori, fusibili a 68°. Si ottenne anche questo prodotto partendo dalla ortobicloroanilina più sopra ricordata, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio.

(1) Körner e Contardi, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. XVIII, serie V, 1° semestre, fascicolo III, pag. 100.

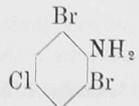
*Nitrobromoanilina* 1. 3. 5. 4 . — Si ottiene facilmente

dalla paranitroanilina con bromo. Dall'alcool bollente cristallizza per raffreddamento in lamine giallo-oro splendenti. Fonde a 202°.5. Gode per il resto tutte le proprietà della corrispondente bicloro.

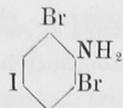
*Acetilderivati.* — L'anidride acetica impiegata in eccesso e in presenza di ossicloruro di fosforo in tracce dà una miscela di mono e biacetilderivato; il meno solubile di questi in alcool è il mono: ripetutamente cristallizzato dallo stesso solvente si ottiene in aghi quasi incolori fondenti a 232°. Per lenta evaporazione si ebbe anche in prismi triclinali che furono trovati isomorfi coi cristalli della corrispondente dicloro. Dalle acque madri, concentrate e convenientemente frazionate si separano prismi o tavole le quali allo stato puro fondono a 136°. All'analisi dimostrò essere il biacetilderivato della dibromonitroanilina. Le misure cristallografiche hanno dato: sistema triclino, classe pinacônica  $a:b:c=1,0901:1:0,8325$ ;  $\alpha=88^{\circ}43',4''$ ,  $\beta=70^{\circ}49',34''$ ,  $\gamma=93^{\circ}25'39''$ . Forme osservate  $\{100\}$   $\{010\}$   $\{001\}$   $\{110\}$   $\{1\bar{1}0\}$   $\{011\}$   $\{0\bar{1}1\}$   $\{101\}$   $\{111\}$ ; peso specifico: 1,939.

*Nitrobromobenzina* 1. 3. 5 . — Si ottiene facilmente diazo-

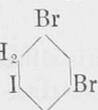
tando con nitrito di etile in soluzione alcoolica acida per acido solforico la nitrobromoanilina 1. 3. 5. 4, oppure per lo stesso trattamento dalla 1. 3. 5. 6 nitrobromoanilina. Più difficilmente volatile della corrispondente bicloro è meno solubile di quest'ultima nell'alcool e nell'etere acetico, dai quali solventi si separa in lamine sottili, quasi bianche, non terminate nettamente da facce, fusibili a 104°.5. Ridotta con stagno e acido cloridrico e sostituita nell'anilina ottenuta il gruppo amidico con un atomo di cloro si ottiene la bibromoclorobenzina simmetrica, fusibile a 119°. Se infine il gruppo amidico si sostituisce con un atomo di iodio si ha la bibromoiodobenzina 1. 3. 5, fondente a 124°.8. L'aspetto di queste sostanze è pressochè identico, cioè tutte si presentano in sottili aghi bianchi lucenti, facilmente distillabili col vapor d'acqua. Esse furono anche preparate dalle aniline trihalogenate corrispondenti, sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno. Così:

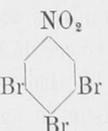
dalla 1. 3. 5. 2 bibromocloroanilina  fondente a 102° si ebbe la

bibromoclorobenzina 1. 3. 5 sopra descritta e dalla bibromoiodoanilina

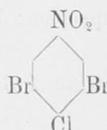
1. 3. 5. 2  fondente a 147° e cristallizzata dall'alcool in sottili

aghi bianchi si ebbe per diazotazione e sostituzione del gruppo amidico con idrogeno la bibromiodobenzina 1. 3. 5 sopra descritta. Si ottenne ancora lo stesso prodotto per via analoga partendo dalla 1. 3. 5. 6 bibromiodo-

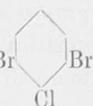
anilina  $\text{NH}_2$  , che fonde a 123°,5 e cristallizza in sottili aghi bianchi dall'alcool.

*Nitrotribromobenzina 1. 3. 4. 5* . — Si ottiene sostituendo

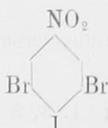
il gruppo amidico della dibromonitroanilina sopra descritta con un atomo di bromo, passando per il perbromuro del diazocomposto. Essa si presenta, se cristallizzata da alcool, in prismi giallognoli, che si fondono a 111°,9. È pochissimo volatile col vapor d'acqua, e sostituito il gruppo nitrico per riduzione col gruppo amidico, sottoposta l'anilina a diazotazione e rimpiazzato con un atomo di idrogeno il gruppo amidico stesso, si ottiene la tribromobenzina 1. 2. 3 fusibile a 87°,8.

*Nitrobromoclorobromobenzina 1. 3. 4. 5* . — Ottenuta in

modo analogo alla precedente partendo dallo stesso prodotto e sostituendo il gruppo amidico con un atomo di cloro, passando per il composto di addizione del cloruro rameoso col cloruro del diazocomposto. Cristallizza dall'alcool in grandi prismi tabulari giallognoli, fusibili a 92°,7 dall'etere e alcool invece cristallizza in lamine piatte. Ridotta con stagno e acido cloridrico e sostituito il gruppo amidico nell'anilina ottenuta con un atomo di

idrogeno, si ebbe la clorobibromobenzina  fusibile a 71° e cristal-

lizzabile dall'alcool in lamine bianche o piccole tavole rombiche incolori. Essa è in tutto identica a quella che si ottiene se nella bibromoanilina vicinale si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di cloro, passando attraverso al diazocomposto

*Nitrobromiodobromobenzina 1. 3. 4. 5* . — Ottenuta in

modo analogo alla precedente per sostituzione di un atomo di iodio al gruppo amidico passando attraverso al diazocomposto della bibronitroanilina 1. 3. 5. 4.

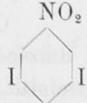
Si presenta in prismi grossi per lenta evaporazione della sua soluzione alcoolica. Fonde a 135°,5. Non essendo stato possibile fino ad ora ridurre questa nitrobenzina trialogenata senza alterarla, venne ottenuta la corrispondente benzina trialogenata sostituendo il gruppo amidico con un atomo di

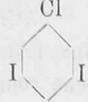
iodio nella ortobromoanilina. La bibromiodobenzina 1.3.2  Br fonde a 72° e cristallizza dall'alcool in prismi tabulari bianchi.

*Nitrodiodoanilina* 1.3.5.4 . — Ottenuta iodurando la para-

nitroanilina in soluzione acetica con cloruro di iodio; cristallizzata da benzolo ripetutamente si presenta in pagliette giallo-oro o in aghi piatti splendenti, fusibili a 245°.

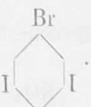
*Acetil-derivati.* — L'anidride acetica pura reagisce sulla nitrodiodoanilina dando esclusivamente biacetilderivato con pochissimo mono. L'aggiunta di ossicloruro di fosforo facilita la produzione del monoacetilderivato stesso. Come nelle altre acetanilidi corrispondenti il monoacetilderivato è meno solubile nell'alcool, e quando è puro si presenta in aghi o prismi leggermente giallognoli fondenti a 249°. Il biacetilderivato invece, più solubile nell'alcool, cristallizza in prismi tozzi, lucenti, più chiari, fusibili a 171°. Questi prismi appartengono al sistema triclino, classe pinacoidale:  $a : b : c = 0,9682 : 0 : 0,7260$ ;  $\alpha = 83^\circ,6',43''$ ,  $\beta = 76^\circ,8',29''$ ,  $\gamma = 99^\circ,42',44''$ ; forme osservate  $\{100\} \{010\} \{001\} \{110\} \{1\bar{1}0\} \{0\bar{1}1\} \{101\} \{1\bar{0}1\} \{1\bar{1}1\}$ ; peso specifico = 2,290.

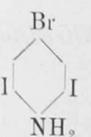
*Nitrobiodobenzina* 1.3.5 . — Dalla sopradescritta nitrodiodoanilina per diazotazione con nitrito di etile in soluzione alcoolica acida per acido solforico. Distilla difficilmente col vapor d'acqua e il prodotto distillato dopo cristallizzazione dall'alcool si presenta in piccoli prismi non ben terminati da facce piane, leggermente giallognoli, fusibili a 104°,5. Ridotta con solfato ferroso e ammoniaca si trasforma nella corrispondente anilina che si presenta in aghi bianchi fusibili a 110°. Le benzine trialogenate simmetricamente derivanti dalla biiodoanilina 1.3.5 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di alogeno vennero preparate dalle aniline

trialogenate corrispondenti. Così la 1.3.5 biiodoclorobenzina  si

ebbe dalla 1.3.5.2 biiodocloroanilina . La biiodoclorobenzina si

presenta se cristallizzata dall'alcool in cui è poco solubile, in aghi bianchi lucenti, fusibili a 101°, alla luce si colorano in bruno,

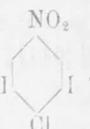
*Biiodobromobenzina 1.3.5* . Venne ottenuta nello stesso modo

della precedente partendo dalla 1.3.5.2 biiodobromoanilina  fusi-

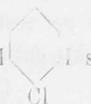
bile a 136°. Si presenta in lunghi aghi splendenti, bianchi, poco solubili nell'alcool, poco volatile col vapor d'acqua; fonde a 140°.

*Triiodobenzina 1.3.5* . — Si ottenne e dalla triiodoanilina

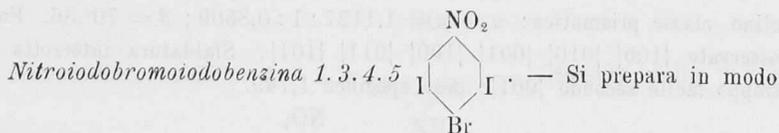
1.3.5.6 fondente a 185°,6 e dalla biiodoanilina simmetrica fondente a 110° per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza in sottili brevi aghi bianchi opachi, poco volatili col vapor d'acqua, fonde a 184°.2.

*Nitrobiiodoclorobenzina 1.3.5.4* . — Si ottenne scomponendo

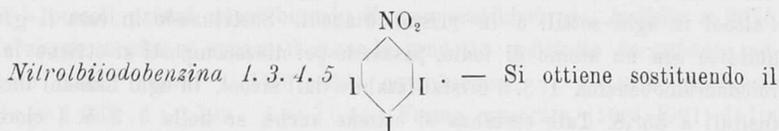
la soluzione acquosa del nitrato del diazocomposto della biiodoparanitroanilina 1.3.5.4 con cloruro rameoso disciolto nell'acqua bollente. Difficilmente volatile col vapor d'acqua cristallizza dall'alcool per lenta evaporazione in aghi quasi bianchi, fusibili a 110°. Scaldata con solfato ferroso e ammoniaca parzialmente si riduce ad anilina, ma con rendimento assai scarso. Assai meglio si effettua la riduzione con solfuro ammoniaco disciolto in alcool assoluto. Si ottiene contemporaneamente così una piccola quantità di un composto solforato di cui continua lo studio. La biiodoclorobenzina

1.3.2  si ottenne scomponendo il diazocomposto della biiodocloro-

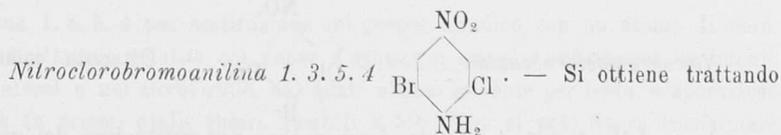
anilina 1.3.2.5 con alcool assoluto. Cristallizza dall'alcool in lamine sottili bianche rombiche, fusibili a 82°.



analogo alla precedente, scomponendo il nitrato del diazocomposto della biiodo-  
paranitroanilina 1.3.5.4 sopra bromuro rameoso bollente. Poco volatile col  
vapor acqueo; dall'alcool cristallizza in sottili aghi splendenti, quasi bianchi,  
fusibili a 125°,4. Sciolta in benzolo si separa in grossi prismi contenenti  
una molecola di solvente; sfioriscono all'aria lentamente diventando opachi.  
Dal cloroformio si ha in prismi giallo-chiari.



gruppo amidico nella nitrobiiodoanilina con un atomo di iodio passando per  
il diazocomposto. Prismi giallognoli, splendenti, dall'alcool in cui è pochis-  
simo solubile; grossi cristalli pure prismatici si ottengono dal benzolo nel  
qual solvente il prodotto è solubilissimo. Però da questo solvente si possono  
separare cristalli contenenti benzolo di cristallizzazione. Buon solvente è pure  
il cloroformio. Non è praticamente volatile col vapor d'acqua; con solfato  
ferroso e ammoniaca si riduce difficilmente ad anilina. Il solfuro ammonico  
la altera profondamente, trasformandola in biiodoanilina simmetrica. L'anilina  
ottenuta per riduzione con solfato ferroso, trattata con nitrito di etile in  
soluzione alcoolica, si trasforma nella triiodobenzina 1.2.3 fondente a 116°,  
identica a quella che si ha se si sostituisce un atomo di iodio nella biiodo-  
anilina 1.5.6, fondente a 122° (1).

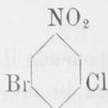


con la quantità calcolata di bromo la nitrocloroanilina 1.3.4. Essa cristal-  
lizza dall'alcool in aghi sottili giallo-chiari splendenti. Dal benzolo si separa  
in aghi piatti più grossi, pure giallo-oro, che si fondono a 177°,4.

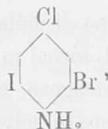
*Acetilderivati.* — L'anidride acetica in eccesso e tracce di ossicloruro  
di fosforo danno una miscela dei due derivati acetilici mono- e bi-. Cristal-  
lizzati dall'alcool, il monoacetilderivato, che è il meno solubile, si separa in  
aghi sottili, leggermente paglierini, poco solubili nell'alcool caldo, che dopo  
ripetute cristallizzazioni si fondono a 224°. Dalle acque madri si hanno  
prismi tabulari fusibili a 139° che sono del biacetilderivato. Sistema mono-

(1) Körner e Bellasio, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. XVII, serie 5ª,  
1° semestre, fascicolo 11, pag. 686.

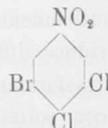
clino, classe prismatica:  $a:b:c = 1,1127:1:0,8509$ ;  $\beta = 70^{\circ},36$ . Forme osservate  $\{100\} \{010\} \{001\} \{100\} \{011\} \{\bar{1}01\}$ . Sfaldatura interrotta non troppo facile secondo  $\{001\}$ ; peso specifico 1,749.

*Nitroclorobromobenzina* 1. 3. 5 . — Dalla sopradescritta

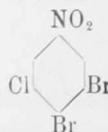
clorobromoanilina 1. 3. 5. 4, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno mediante il nitrito di etile. Dall'alcool cristallizza in sottili lamine fusibili a  $81^{\circ},2$ ; con stagno e acido cloridrico fornisce la corrispondente anilina, facilmente distillabile col vapor d'acqua e cristallizzabile dall'alcool in aghi sottili o in prismi bianchi. Sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di iodio, passando pei diazocomposti si ottiene la cloroiodobromobenzina 1. 3. 5 cristallizzabile dall'alcool, in aghi bianchi lucenti, fusibili a  $85^{\circ},8$ . Tale sostanza si ottiene anche se nella 1. 3. 5. 4 clorobromo-

moiodoanilina , fusibile a  $110^{\circ},5$  e cristallizzata in sottili aghi

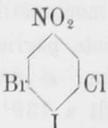
bianchi dall'alcool, si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno passando per i diazocomposti.

*Nitrobiclorobromobenzina* 1. 3. 4. 5 . — Dalla clorobromo-

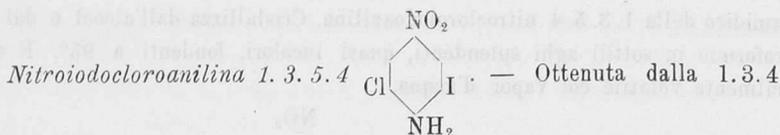
nitroanilina 1. 3. 5. 4 precedente per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. Dall'alcool per lenta evaporazione cristallizza in prismi giallognoli, fusibili a  $82^{\circ},4$ .

*Nitrobromoclorobenzina* 1. 3. 4. 5 . — Ottenuta come la

precedente dalla 1. 3. 5. 4 nitroclorobromoanilina per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di bromo. Cristallizza dall'alcool in prismi giallognoli, fusibili a  $99^{\circ},5$ . La corrispondente bibromoclorobenzina 1. 2. 3 si preparò partendo dalla clorobromoanilina 1. 2. 6, sostituendovi al gruppo amidico un atomo di bromo. Si ottiene in lamine rombiche bianche, per lenta cristallizzazione dall'alcool fusibili a  $72^{\circ},6$ .

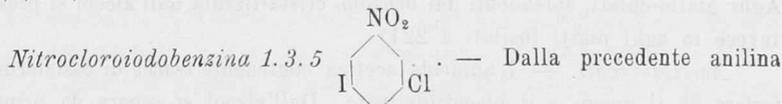
*Nitrocloroiodobromobenzina* 1. 3. 4. 5 . — Come le prece-

denti per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza dall'alcool e dal cloroformio in aghi splendenti chiari, fusibili a  $159^{\circ}$ .

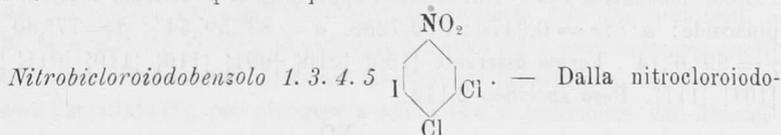


nitrocloroanilina per ulteriore alogenazione con cloruro di iodio. Aghi splendenti giallo-chiari dal benzolo, fusibili a 195°.

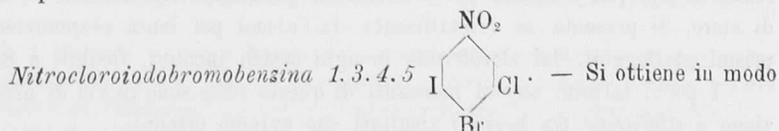
*Acetilderivati.* — L'anidride acetica bollente contenente tracce di ossicloruro di fosforo trasforma questa anilina nel mono e diacetilderivati corrispondenti. La miscela viene separata per cristallizzazione frazionata dall'alcool e si ottiene così come prodotto meno solubile e cristallizzato in aghi piatti o piccoli prismi quasi bianchi il monoacetilderivato, fusibile a 207°. Dalle acque madri si separa il secondo prodotto costituito da prismi, raccolti in fasci, fusibili a 113°. Essi appartengono al sistema monoclinico  $a:b:c = 1,038:1:0,799$ ;  $\beta = 71,44$ . Forme osservate  $\{100\}$   $\{001\}$   $\{110\}$   $\{011\}$   $\{\bar{1}01\}$ ; peso specifico 1,913.



per eliminazione del gruppo amidico e sua sostituzione con un atomo di idrogeno. Si presenta se cristallizzata dall'alcool per lenta evaporazione in prismi raggruppati in fasci, leggermente giallognoli, fusibili a 70°,4. È difficilmente volatile col vapor d'acqua.

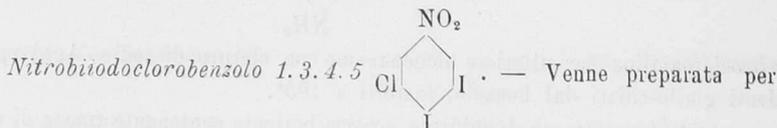


anilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. È difficilmente volatile col vapor d'acqua, si scioglie abbastanza facilmente nell'alcool e nel cloroformio, dal quale ultimo solvente per lenta evaporazione si ha in prismi giallo-chiari, fusibili a 59°. Non si potè finora trasformare nella corrispondente anilina, poichè mentre l'ammoniaca e il solfato ferroso lo riducono con estrema lentezza, lo stagno e l'acido cloridrico eliminano l'atomo di cloro in posizione para e trasformano la nitrobicloroiodobenzina nella metacloroiodoanilina fondente a 69°,8, e distillabile col vapor d'acqua in lamine bianche lucenti. Il solfuro ammonico in soluzione alcoolica fatto agire sopra la nitrobicloroiodobenzina 1. 3. 4. 5 dà la 1.2.4 bicloroanilina.

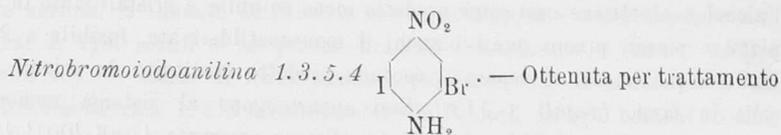


analogo alla precedente per sostituzione di un atomo di bromo al gruppo

amidico della 1.3.5.4 nitrocloroiodoanilina. Crisallizza dall'alcool e dal cloroformio in sottili aghi splendenti, quasi incolori, fondenti a 95°. È difficilmente volatile col vapor d'acqua.

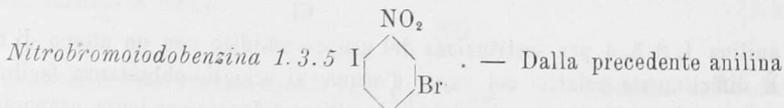


via analoga alla precedente dalla 1.3.5.4 nitrocloroiodoanilina. Crisallizza dall'alcool o dal cloroformio in aghi sottili, quasi bianchi, fusibili a 146°,5.

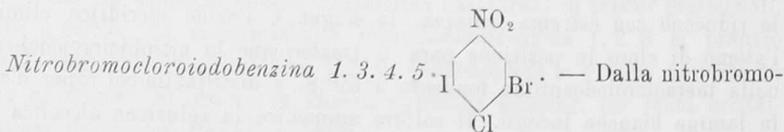


con cloruro di iodio della 1.3.4 nitrobromoanilina, disciolta in acido acetico. Aghi giallo-chiari, splendenti dal benzolo, crisallizzata dall'alcool si presenta invece in aghi piatti fusibili a 221°.

*Acetilderivati.* — L'anidride acetica contenente tracce di ossicloruro di fosforo dà il mono- e il biacetilderivato. Dall'alcool si separa da principio per raffreddamento il monoacetile che crisallizza in grossi prismi giallognoli lucenti, fusibili a 226°. Dalle acque madri convenientemente frazionate si separa il secondo prodotto in prismi tozzi, più chiari, molto più solubili nell'alcool, fondenti a 134°. Tali cristalli appartengono al sistema triclinico, classe pinacoide:  $a:b:c = 0,9470:1:0,7288$ .  $\alpha = 83^{\circ},59',54''$ ;  $\beta = 77^{\circ},30',18''$ ;  $\gamma = 99^{\circ},6',14''$ . Forme osservate  $\{100\}$   $\{010\}$   $\{001\}$   $\{110\}$   $\{1\bar{1}0\}$   $\{0\bar{1}1\}$   $\{101\}$   $\{\bar{1}01\}$   $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ . Peso specifico 2,112.



per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno. Aghi piatti sottili tanto dall'alcool quanto dal cloroformio, fusibili a 97°,5.



iodoanilina sopra descritta per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. Si presenta se crisallizzata dall'alcool per lenta evaporazione in prismi giallognoli, dal cloroformio in aghi sottili incolori, fusibili a 84°.

I pochi termini ancora mancanti di questa serie sono in via di preparazione e riferiremo tra breve i risultati che avremo ottenuti.