

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 dicembre 1913.

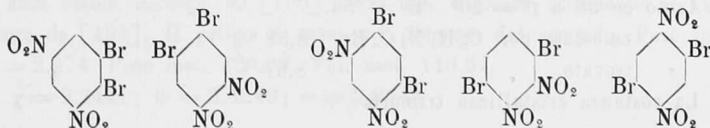
F. D' OVIDIO Vicepresidente.

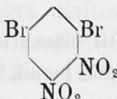
MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Dinitroderivati delle benzine metadiologenate.*
Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

All'inizio del nostro lavoro di revisione e di ricerche intorno alle sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio, le dinitrodibromobenzine fino allora note, delle undici teoricamente previste, erano le cinque seguenti:

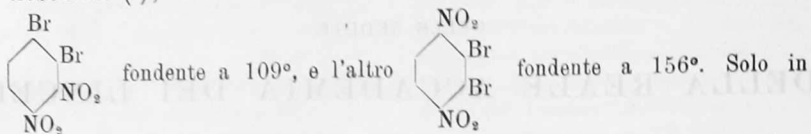


In seguito vennero da noi preparate, e fatte descrivere cristallograficamente dal prof. Artini (¹), la dinitrodibromobenzina  e la corrispondente benzina biclorurata (²).

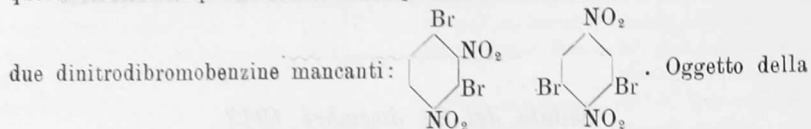
(¹) Rend. R. Istituto Lomb. di sc. e lett., vol. 38, pag. 832, an. 1905, serie II.

(²) Ibid., vol. 50, pag. 1024, an. 1907, serie II.

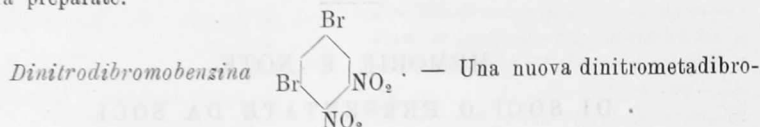
Nello stesso anno fu da noi completata la serie delle ortodibromodinitrobenzine (1); e si descrissero così i due nuovi dinitrodibromobenzoli



questi ultimi tempi si riuscì a completare la serie preparando le ultime



presente Nota è la descrizione delle ultime dinitrodibromobenzine e delle corrispondenti dicloro-diiodo-clorobromo-cloroiodo e bromiodo-dinitrobenzine finora preparate.



Sostanza impiegata: gr. 0,4764.

Azoto cc 36 a t° = 26° H = 754.

• calcolato per C₆H₂N₂O₄Br₂ 8,58 %

• trovato 8,61 %

La sostanza cristallizza trimorfa (2).

Modificazione α, sistema monoclinico, classe prismatica a : b : c = 1,4301 : 1 : 1,1901; β = 81,39. Forme osservate: [100] [010] [110] [011] [111] [*111].

I cristalli ottenuti da etere acetico o da miscela di etere e poco alcool etilico sono per lo più tabolari per prevalente sviluppo della [100]. I piani degli assi ottici sono normali al piano di simmetria; le bisettrici ottuse sono contenute in questo piano; quello per la luce gialla fa circa 25° con lo

(1) Körner e Contardi, Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, 1° sem. ser. 5ª, fascicolo 10°, pag. 843.

(2) Artini, loc. cit., pag. 832.

spigolo [100] [010] nell'angolo β acuto; l'acuta negativa è normale a [010]. La dispersione delle bisettrici ottuse non è molto forte; però la figura di interferenza intorno all'acuta lascia riconoscere una lieve ma nitida dispersione incrociata. La dispersione degli assi ottici è poco sensibile. In una lamina tagliata parallelamente a [010] l'A. ha misurato $2H\alpha = 105^{\circ},49'$. Il peso specifico è 2,317; peso molecolare 326,02; volume 140,71.

$$\chi = 6,2522; \psi = 4,3719; \omega = 5,2029.$$

Modificazione β ; sistema trimetrico $a : b : c = 1,7917 : 1 : 0,5667$.
Forme osservate: [100] [001] [110] [120] | 101 [201] [121] [221] [321].

I cristalli da miscela di etere e alcool sono costantemente prismatici, allungati secondo l'asse y . Le faccie delle bipiramidi mancano talvolta; la [321] è la più rara, anzi ne fu osservata una sola faccia; nella zona parallela a [010] si lamenta spesso una forte striatura. Il piano degli assi ottici è parallelo a [100]; la bisettrice acuta positiva è normale a [001]. La dispersione degli assi ottici è discreta; $\rho > \nu$.

Su due lamine tagliate normalmente alle due bisettrici l'autore determinò $2H\alpha = 97^{\circ},44'$ (Na) = $2H\alpha$; $120^{\circ},53'$ (Na), da cui si calcola $2V = 81,47$. Peso sp. = 2,279. Peso mol. 326,02. Vol. = 143,05.

$$\chi = 0,3231; \psi = 5,2035; \omega = 2,9488.$$

Modificazione γ ; sistema monoclinico, classe prismatica, $a : b : c = 1,7040 : 1 : 0,5280$ $\beta = 86^{\circ},27'$. Forme osservate: [100] [110] [120] [101] [$\bar{1}01$] [$\bar{2}21$].

I cristalli ottenuti da alcool sono, per lo più, sottilmente aciculari, allungatissimi secondo l'asse y ; sfaldatura abbastanza facile secondo [100]. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria; la bisettrice acuta, positiva, fa un angolo di circa 40° con l'asse z nell'angolo β ottuso. Un asse ottico emerge da [100] sotto una discreta inclinazione; l'altro emerge da [101]; il primo è assai più disperso del secondo. Peso specifico = 2,274. Peso mol. 326,02. Vol. mol. 143,37.

$$\chi = 9,2441; \psi = 5,4249; \omega = 2,8644.$$

Le acque madri di parecchie operazioni di nitrato (si nitrarono più di gr. 800 di dibromonitrobenzina simmetrica), lavorate fino all'ultima goccia, non contengono nessun altro isomero. La nuova dinitrodibromobenzina fondente a $84^{\circ},8$, sciolta in ammoniacale alcoolica, reagisce anche a temperatura ordinaria, e si trasforma in una anilina fusibile a 127° . Analizzata, diede:

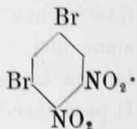
Sostanza gr. 0,2649.

Azoto cc 23,3 a $t^{\circ} = 30$; H = 755.

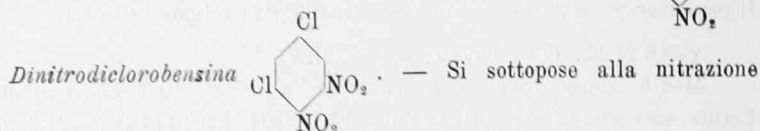
» calcolato per $C_6H_4N_2O_2Br_2$ 9,46%

» trovato 9,56%

Sostituito in questa anilina il gruppo NH_2 con un atomo di idrogeno, passando pel diazocomposto, si riottiene la nitrodibromobenzina simmetrica



Per ciò, alla dinitrobromobenzina a p. f. $84^{\circ},8$ spetta la formula



nelle identiche condizioni la nitrodiclorobenzina simmetrica fondente a $65^{\circ},4$, che diede essa pure una dinitrodiclorobenzina che, purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fonde costantemente a 95° . Da soluzione eterea-alcoolica, per lenta evaporazione, si ottiene in magnifici cristalli prismatici splendenti, intorno ai quali il prof. E. Artini ci ha fornito i seguenti dati: Sistema dimetrico, classe bipiramidale, ditetragonale $a : c = 1 : 1,9767$.

Forme osservate: $[001]$ $[111]$ $[112]$.

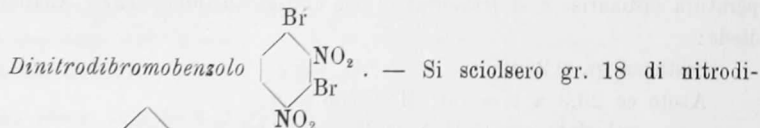
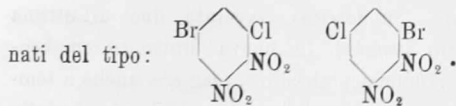
Finora non è stato possibile di osservare polimorfismo in questa sostanza. In lamine tagliate parallelamente a $[001]$ è facile il vedere che la sostanza è solo pseudodimetrica; la sezione quadrata è infatti divisa diagonalmente in quattro settori distintamente biassici, in ognuno dei quali i piani degli assi ottici sono paralleli al lato esterno: sono quindi normali fra loro in due settori adiacenti. Le bisettrici acute negative sono normali; l'angolo degli assi ottici è assai variabile da cristallo a cristallo; la dispersione degli assi ottici sensibile: $\rho < v$. Peso sp. = 1,773.

Peso mol. = 237; $V = 133,67$.

$x = \psi = 4,0741$; $\omega = 8,0533$.

Il fatto notevole è che questo prodotto non è isomorfo e nemmeno isosimmetrico col corrispondente bibromo; per ciò il prof. Artini ha intrapreso lo studio delle miscele in varie proporzioni delle due sostanze, allo scopo di stabilire l'isopolimorfismo. I risultati di queste ricerche saranno pubblicati tra breve.

Noi, d'altra parte, ci proponiamo di preparare i dinitrobenzoli dialogenati del tipo:



, fondente a 82° , in gr. 60 di acido nitrico ($d = 1,5$)

e si riscaldò il prodotto per due ore a bagno d'olio a 120°. Si versa in acqua il contenuto del pallone, e si lava accuratamente. Il prodotto greggio secco pesava gr. 19. Venne disciolto a caldo in gr. 190 di alcool assoluto. Per raffreddamento della soluzione verdognola, si ottengono aghi piramidali lucidi, trasparenti, che dopo poche ore, sotto il solvente, si trasformano in prismi assai ben sviluppati, i quali, dopo parecchie cristallizzazioni, fondono a 82°,8. L'analisi dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,238.

Azoto cc 18 a $t^{\circ} = 27$; H 755.

" trovato 8,6 %
" calcolato per $C_6H_2Br_2N_2O_4$ 8,58 "

Dall'etere etilacetico, per lenta evaporazione, questa sostanza si presenta in grossi prismi giallo-verdi, splendenti, appartenenti al sistema triclino, dei quali lo studio cristallografico è in corso.

La dinitrodibromobenzina descritta riscaldata, nuovamente con la miscela nitrico-solfurica per parecchio tempo, si trasforma in una trinitrodibromobenzina. Cristallizzato il prodotto della nitratura dall'alcool, si ottengono, per raffreddamento della soluzione, piccoli prismi gialloverdognoli, poco solubili nell'alcool, i quali, perfettamente puri, fondono a 135°.

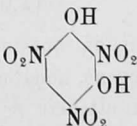
Sostanza gr. 0,4323.

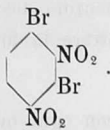
Azoto cc 44,4; $t^{\circ} = 30$; H = 752.

" calcolato per $C_6HN_3O_6Br_2$ 11,32 %
" trovato 11,6 "

Scaldata in tubo chiuso a 150° con ammoniaca alcoolica, si trasforma in una polvere gialla, pochissimo solubile nell'alcool, che fonde, decomponendosi, sopra i 200°, e che all'analisi dimostrò essere una trinitrofenilendiammina.

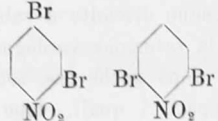
Trattata con potassa in soluzione decimo-normale nella proporzione di due molecole di alcali per una di trinitrofenilendiammina, si ebbe il sale

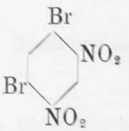
potassico dell'acido stifnico:  . Resta per ciò dimostrato che al

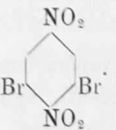
nuovo dinitrodibromobenzolo, fondente a 82°,8, spetta la formula:  .

Le ultime acque madri dalle quali si era separato il dinitrodibromobenzolo sopra descritto, non contengono altri isomeri; se la nitratura era stata protratta troppo a lungo, si otteneva anche piccola quantità del trinitroderivato.

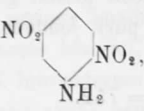
Il nitrodibromobenzolo sopra descritto si ottiene anche dalle ultime acque madri provenienti dalla nitratura della metadibromobenzina, dopo essere stati

separati i due mononitroderivati  insieme coll'altro iso-

mero  fondente a 117°.

Dinitrodibromobenzina . — Tutti i tentativi fatti per otte-

nere per nitratura diretta, sia partendo dalla metadibromobenzina, sia dalla nitrodibromobenzina simmetrica o vicinale, questa dinitrodibromobenzina non portarono al risultato desiderato. Si ricorse allora alla via indiretta. Da principio si scelse come via di partenza la dinitroanilina, già nota

e descritta dal Wender (¹), , sospesa in acido bromidrico con

la quantità calcolata di bromo (due molecole per ogni molecola di anilina), riscaldando a b. m. per parecchie ore. Il prodotto ottenuto, ripetutamente cristallizzato da alcool, fonde costantemente a 143° e si presenta in aghi giallo-arancio splendenti. Analizzata, la sostanza diede:

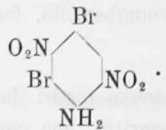
Sostanza gr. 0,119.

Azoto cc 12,8 a $t^{\circ} = 20$; H = 749,4.

• calcolato per $C_6H_3Br_2N_3O_4$ 12,02 %

• trovato 12,0 . .

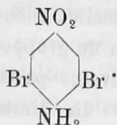
I tentativi fatti per eliminare da questo prodotto il gruppo amidico sostituendolo con un atomo di idrogeno, andarono falliti; per ciò, mentre da un lato non ci è stato possibile di ottenere per questa via il dinitrodibromobenzolo desiderato, dall'altro lato non ci è stato possibile nemmeno dimostrare la formula della dibromodinitroanilina fondente a 143°, quantunque,

con ogni probabilità, essa si debba ritenere .

(¹) Gazz. chim. it., XIX, pag. 232.

Per raggiungere il nostro scopo, siamo ricorsi alla sostituzione diretta del

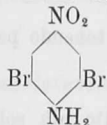
gruppo amidico con un gruppo nitrico nella nitrodibromoanilina



A tale scopo si provò il metodo consigliato da Sandmeyer ⁽¹⁾, nel quale si compone il nitrito del diazocomposto in presenza di ossidulo di rame; e quello dell'Hautzsch e Blagden ⁽²⁾, nel quale si scomponeva il nitrito del diazocomposto in presenza di cuprocuprisolfito. Ma noi abbiamo trovato che si otteneva miglior rendimento lasciando scomporre spontaneamente il nitrito del diazocomposto in presenza di molto ghiaccio.

In una bottiglia di Drechsel, della capacità di circa cc. 300, si posero gr. 40 di acido nitrico della $d = 1,38$; indi si aggiunsero gr. 30 di dibro-

monitroanilina



polverizzata, formando così una poltiglia molle

omogenea. Raffreddata questa a 0° veniva trattata con una corrente di acido nitroso sino a completa soluzione. Si aggiunsero allora altri 30 gr. di anilina. Ripetuto il trattamento con acido nitroso: a soluzione perfetta, si aggiunsero ancora gr. 30 di anilina.

Terminata la diazotazione, il liquido verde veniva fatto attraversare da una corrente d'aria fino a completa eliminazione dei vapori nitrosi; indi si versava il liquido in poca acqua ghiacciata (cc. 400). Il nitrato del diazocomposto separatosi, si raccolse cautamente sul filtro, si lavò con poca acqua fredda, indi si sciolse in acqua ghiacciata e si trattò, aggiungendovi molto ghiaccio, con una soluzione di nitrito sodico nell'acqua (gr. 50 di nitrito in gr. 300 di acqua). Lentamente il nitrito del diazocomposto formato anche in ghiaccio si scompone svolgendo azoto.

Terminata la reazione, si raccoglie su filtro il prodotto, si lava e si distilla in corrente di vapore. Da gr. 90 di anilina si ottennero gr. 85 di dinitrodibromobenzina distillata.

Il prodotto, cristallizzato dall'alcool bollente, si separa, per raffreddamento, in prismi piatti striati, quasi bianchi, che, puri, fondono a 130°.

Da una miscela di alcool e etere si ottiene, per lenta evaporazione, in prismi giallognoli splendenti, appartenenti al sistema monoclinico.

La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,199.

Azoto cc 15,6 a $t^\circ = 75,5$; H 752

" calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 8,58 %

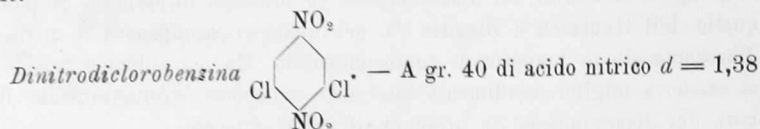
" trovato 8,56 "

(¹) Berichte d. Chem. Ges., XX, 1494.

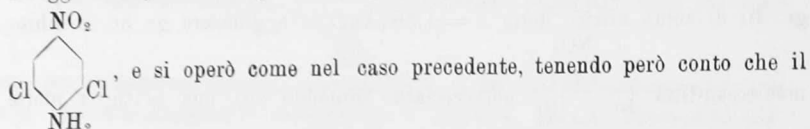
(²) Berichte d. Chem. Ges., XXXIII, 2544.

La dinitrodibromobenzina fondente a 130°, trattata con ammoniaca alcoolica anche a temperatura ordinaria, reagisce, sostituendo un gruppo nitrico con un gruppo amidico, e si ottiene così la dibromonitroanilina, dalla quale eravamo partiti.

La dinitrodibromobenzina, trattata con la miscela nitrico-solfurica, si altera formando nuovi prodotti assai interessanti, dei quali è in corso lo studio.



si aggiunsero, in due riprese, complessivamente, gr. 60 di dicloronitroanilina



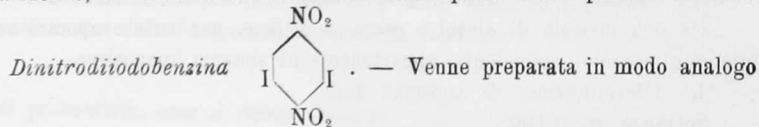
nitrito del diazocomposto di questa anilina è molto più solubile del corrispondente dibromo. Si trasforma anche qui il nitrito nel corrispondente nitro trattando la soluzione acquosa del primo, in presenza a molto ghiaccio, con una soluzione fredda di nitrito di sodio (gr. 100 in gr. 400 di acqua). Cessato lo svolgimento di gas, si raccoglie il dinitrodiclorobenzolo greggio su filtro; si lava e si distilla in corrente di vapore. Cristallizzato il prodotto solido ottenuto, da tre volte il suo peso di alcool bollente, per raffreddamento della soluzione alcoolica, si ottengono aghi piatti o prismi, simili, nell'aspetto, al corrispondente dibromoderivato, i quali, puri, fondono a 114°. Per lenta evaporazione della soluzione alcoolica, si hanno prismi lucenti, quasi incolori. La determinazione di azoto ha dato:

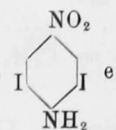
Sostanza gr. 0,250.

Azoto cc 25,4 a $t^{\circ} = 14$; $H_0 = 738$

• calcolato per $C_6H_2O_4N_2Cl_2$ 11,81 %
• trovato 11,78 %

Anche questo prodotto, trattato con ammoniaca alcoolica si trasforma, già a freddo, nella dinitrodicloroanilina dalla quale si era partiti.



alla precedente, diazotando la diidonitroanilina  e seguendo le stesse

norme sopra citate.

Scomposto il nitrito del diazocomposto formatosi, e raccolto su filtro il prodotto di reazione venne distillato in corrente di vapore. La distillazione procede assai lenta: da litri 25 di acqua distillata si possono avere gr. 1 di prodotto. Il dinitrodiiodobenzolo ottenuto per distillazione, sciolto in 12 parti di alcool bollente, abbandona per raffreddamento aghi sottili splendidi, che a poco a poco, sotto il solvente, si trasformano in prismi monoclini ben definiti. Essi fondono a 155°. La determinazione dell'azoto ha dato:

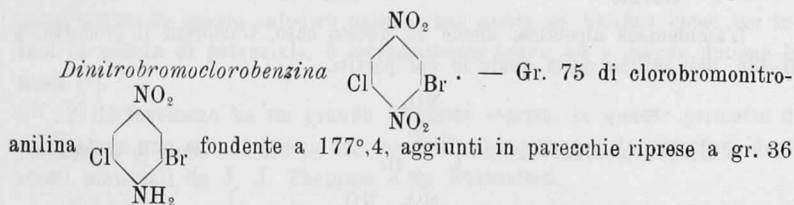
Sostanza gr. 0,310.

Azoto cc. 18 t° = 22; H_0 = 744.

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4I_2$ 6,68 %.

" trovato 6,4 " .

Anche questa diiodobenzina, con ammoniaca alcoolica, a temperatura ordinaria, ridà la diiodonitroanilina fusibile a 245°, dalla quale si era partiti,



di acido nitrico $d = 1,38$ furono nel solito modo diazotati e il nitrato del diazocomposto, raccolto e disciolto nell'acqua, veniva trattato con una soluzione acquosa di nitrito sodico (gr. 50 in gr. 400 di acqua).

Cessato lo svolgimento dell'azoto in dinitroclorobromobenzolo formatosi, raccolto su filtro e lavato, veniva distillato in corrente di vapore. Da gr. 75 di anilina si ottennero gr. 50 di prodotto distillato. Dall'alcool cristallizza in aghi o prismi quasi incolori, fondenti a 114°,5. La determinazione dell'azoto ha dato:

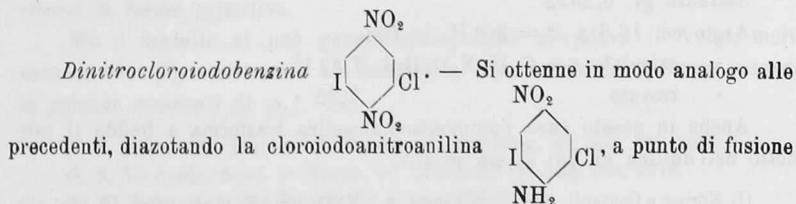
Sostanza gr. 0,271.

Azoto cc. 24 a t° = 25; $H = 750$.

" calcolato per $C_6H_2N_2O_4ClBr$ 9,96 %.

" trovato 9,8 " .

L'ammoniaca alcoolica, a freddo, trasforma questa dinitroclorobromobenzina nella clorobromonitroanilina dalla quale si era partiti.



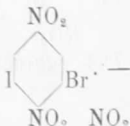
195° (gr. 60), in acido nitrico concentrato (gr. 24). L'anilina che ci servi come materiale di partenza si ottenne sia nel modo da noi in altra Nota descritto (1), come anche clorurando la monoiodoparanitroanilina disciolta in acido acetico con una soluzione fredda di cloro nello stesso solvente. Lo iodio contenuto nell'anilina non viene spostato dalla molecola, per questo trattamento. Il prodotto ottenuto dalla diazotazione, trasformato da prima nel nitrito del diazocomposto e, in seguito, lasciato scomporre nel ghiaccio, veniva distillato in corrente di vapore. Dall'alcool cristallizza in aghi bianchi sottili o, per lenta evaporazione, in prismi incolori, fondenti a 100°. Sottoposto all'analisi, si ebbe:

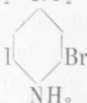
Sostanza gr. 0,280.

Azoto cc 21,2 a $t^{\circ} = 25^{\circ}$; $H = 748$

- calcolato per $C_6H_2N_2O_4ClI$ 8,5 %
- trovato 8,5 " .

L'ammoniaca alcoolica, anche in questo caso, trasforma il prodotto, a freddo, nell'anilina dalla quale si era partiti.

Dinitrobromoiodobenzina  — Si ottenne come le precedenti,

partendo dalla nitrobromoiodoanilina  a punto di fusione 221° (gr. 70)

si pesa in parecchie riprese in acido nitrico (gr. 30). Il materiale di partenza si preparò, oltrechè nel modo citato nella nostra Nota precedente (2), anche sciogliendo la monoiodoparanitroanilina in acido acetico e trattando la soluzione con la quantità calcolata di bromo puro sciolto in acido acetico. Il prodotto risultante dalla diazotazione, trasformato nel nitrito del diazocomposto e, in seguito, nel dinitroderivato, venne distillato in corrente di vapore. Dall'alcool bollente il dinitroiodobromobenzolo cristallizza, per raffreddamento, in aghi sottili; e difficilmente, anche da soluzioni diluite, per lenta evaporazione, si possono avere cristalli ben definiti. Come tutti i precedenti anche questo prodotto cristallizza nel sistema monoclinico. Fonde pur esso a 140°. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2512

Azoto cc. 16,6 a $t^{\circ} = 20^{\circ}$ $H_0 = 738$

- calcolato per $C_6H_2N_2O_4BrI$ 7,52 %
- trovato 7,32 " .

Anche in questo caso l'ammoniaca alcoolica trasforma a freddo il prodotto nell'anilina da cui si era partiti.

(1) Körner e Contardi, Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, serie V, 1° sem., fasc. 12, pag. 835.

(2) Loc. cit., pag. 836.