

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

**Chimica.** — *Sulla preparazione della ortobibromoanilina:*  
[C<sub>6</sub>.NH<sub>2</sub>.H.Br<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>]. Nota del Socio KÖRNER.

« Delle sei bibromoaniline, previste dalle odierne teorie, una sola è rimasta tuttora ignota, ed è la ortobibromoanilina [1.2.3] <sup>(1)</sup>, la quale potrà probabilmente essere ottenuta mediante opportune trasformazioni della [1.3.4]-bibromoanilina che io descrissi sin dal 1874 <sup>(2)</sup> quale prodotto di riduzione del nitroderivato C<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>H.Br<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, avuto nitrando la ortobibromobenzina. Ma per poter impiegare questa bibromoanilina [1.3.4] quale materiale di partenza a fine di giungere a quella ignota, era anzitutto necessario trovare un metodo semplice e breve, basato sull'impiego di un prodotto commerciale e facilmente accessibile, per la preparazione della prima; perchè la via unica finora conosciuta per ottenerla, e da me descritta nel 1874, è assai lunga e costosa, e non soddisfa punto, rispetto al rendimento, a causa dei prodotti accessori che nelle numerose trasformazioni richieste si formano in quantità non indifferenti.

« Nell'intento di togliere queste difficoltà ho intrapreso i seguenti esperimenti, che hanno condotto ad un metodo facilissimo per ottenere la sopradetta ortobibromoanilina [1.3.4] in qualsivoglia quantità, bromurando direttamente la metabromoanilina allo stato di derivato acetilico. Quest'ultimo risulta quantitativamente, scaldando per alcune ore la metabromoanilina (che oggi si trova in commercio) col peso uguale di anidride acetica, e cristallizza dall'acqua bollente, nella quale è difficilmente solubile, in lunghi aghi schiacciati, splendentissimi, del punto di fusione 73° a 74°. La metabromoacetanilide è solubilissima nell'alcool, anche a freddo; si scioglie del pari assai facilmente in etere acetico e in etere, e cristallizza da tutti questi solventi in aghi setacei, fusibili come i cristalli risultanti dall'acqua, a 74°.

« Per la preparazione della ortobibromoanilina [1.3.4] si aggiunge, in una sol volta, alla ora descritta bromoacetanilide (gr. 25), previamente sciolta in acido acetico tiepido (gr. 60), la soluzione di 18,5 gr. di bromo in gr. 30 di acido acetico; si agita, e si espone la miscela, mantenendola tiepida, alla luce solare sino a perfetta scolorazione, che nell'estate avviene in 2 ore circa, mentre nell'inverno richiede un giorno o più. La massa bianca, cristallina risultante (miscela di bibromoacetanilide e di bibromoanilina libera con poca tribromoanilina), aumenta notevolmente dopo aggiunta di acqua; la si raccoglie su filtro, la si lava, e, dopo avervi aggiunto un eccesso di soda caustica, la si sottopone alla distillazione in una corrente di vapor acqueo. Passa un prodotto incolore, che subito cristallizza e che fonde tra 80°

<sup>(1)</sup> NH<sub>2</sub> in 1.

<sup>(2)</sup> Gaz. Chim. It., vol. IV, 370.

e 84°. Questo, essiccato su carta, si scioglie nella minor quantità possibile di alcool bollente, per ottenere, per raffreddamento della soluzione, cristalli prismatici o tabulari, che dopo torchiati e ricristallizzati una sola volta da alcool o da etere, forniscono la ortobibromoanilina [1.3.4] allo stato di perfetta purezza. Il rendimento oltrepassa il 90 per cento di quello teorico, e non occorre purificare la metabromoacetanilide, ma basta servirsi del prodotto greggio risultante per il riscaldamento della metabromoanilina con anidride acetica e trattamento successivo con acqua calda.

« La bibromoanilina si presenta sotto forma di sottili tavole o prismi incolori, assai solubili in alcool ed etere, specialmente a caldo e meno solubili nella ligroina.

« Fonde a 80°,4 e 80°,5, e dà cogli acidi dei sali facilmente cristallizzabili, fra i quali il solfato è uno dei meno solubili.

« Il derivato acetilico;  $C_6H_3Br_2NHCOCH_3$  è moltosolubile nell'alcool, meno nell'etere e pochissimo nella ligroina. Si presenta, cristallizzato da questi solventi sotto forma di aghi riuniti in fasci o di sottili prismi sempre corosi in modo da non permettere misure cristallografiche.

« Fonde a 128°.

« Il biacetilico;  $C_6H_3Br_2N(COCH_3)_2$ , che si ottiene dal precedente per l'azione del cloruro di acetile è poco solubile in alcool, dal quale cristallizza per raffreddamento in pagliette splendentissimi fusibili a 208° scomponendosi.

« La bibromoanilina descritta, scaldata leggermente con soluzione di etere nitroso in alcool assoluto, svolge violentemente azoto e si trasforma in ortobromobenzina, che si separa dal prodotto della reazione, distillandolo nel vapor acqueo, dopo avervi aggiunto un alcali. In altra Nota ritornerò su questa bromobenzina e sui suoi derivati, che ora sono divenuti facilmente accessibili e meritano un nuovo studio ».

**Chimica.** — *Azione del joduro metilico sulla dimetilasparagina* (1). Nota del Socio KÖRNER e del prof. A. MENOZZI.

« In una Nota precedente, pubblicata nei Rendiconti di quest'Accademia (2), abbiamo descritta una dimetilasparagina ottenuta come uno dei prodotti dell'azione della metilammia sugli eteri fumarico e maleico.

« Ora abbiamo sottoposto questa dimetilasparagina all'azione del joduro metilico allo scopo di constatare se essa si comporti in modo analogo all'asparagina ordinaria, la quale, come è noto, fu studiata a questo riguardo la prima volta da Griess (3). Questi trattando l'asparagina con joduro meti-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio della R. Scuola di Agricoltura di Milano.

(2) Rendiconti Acc. Lincei. Seduta del 2 Giugno 1889.

(3) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., XI, 2118.