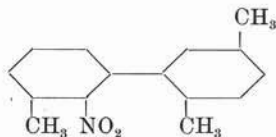


MASSIMO FENOGLIO e MARIANO CALLERI

NOTIZIE PRELIMINARI CRISTALLOGRAFICO-STRUTTURALI  
SU UN NUOVO DERIVATO DEL DIFENILE:  
IL 2.3'.5-TRIMETIL-2'-NITRO-DIFENILE

Nella presente Nota sono anticipati i risultati più notevoli sinora ottenuti nello studio cristallografico-strutturale del 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile



Questo lavoro si ricollega ad una serie di altri studi cristallografico-strutturali, su un gruppo di nuovi derivati del difenile, pubblicati da Fenoglio [1, 2, 3, 4], Sanero [9] e Magnano [6, 7, 8], ed in particolare allo studio dell'isomero 2.4.6'-trimetil-2'-nitro-difenile [2, 3].

*Simmetria, costanti cristallografiche e proprietà ottiche.*

Il 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile fu preparato da Longo e Pirona [5], applicando la reazione di Ullmann ad una conveniente miscela di 2-iodio-1.4-dimetil-benzene e 3-bromo-2-nitro-toluene. E' facilmente solubile in xilene ed è appunto da questo solvente che venne cristallizzato, a temperatura ordinaria, ottenendo bei cristalli (p.f. 84°-85°), su cui furono condotte le ricerche cristallografico-ottico-röntgenografiche.

I risultati delle misure goniometriche consentono di ascrivere il 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile al sistema rombico:

$$a : b : c = 2,8135 : 1 : 2,1771.$$

Le forme osservate sono:

$$\{100\}, \{010\}, \{110\}, \{101\}, \{112\}.$$

I cristalli, incolori, con abito generalmente prismatico, sono decisamente allungati secondo una digira, direzione cui corrisponde il minimo periodo di identità nel reticolo, che fu scelta come asse delle  $y$ ; presentano una sfaldatura pinacoidale facile e perfetta secondo  $\{100\}$ .

I risultati delle ricerche cristallografiche non furono sufficienti a determinare la classe di simmetria, cui va ascritto il 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile; l'esame però delle figure di corrosione, ottenute facendo agire xilene o alcool etilico sulle facce di  $\{100\}$ , ha permesso di stabilirne la simmetria rombico-bisfenoidica.

Il piano degli assi ottici è parallelo a  $\{100\}$ ; la bisettrice acuta è positiva. Gli indici di rifrazione ( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) sono:

$$\alpha = 1,4195$$

$$\beta = 1,4516$$

$$\gamma = 1,577;$$

$\alpha$  e  $\beta$  sono stati determinati col metodo dell'angolo limite,  $\gamma$  col metodo della linea di Becke.

#### *Analisi röntgenografica.*

Furono eseguiti due spettrogrammi di Laue, facendo incidere le radiazioni, provenienti da un anodo di ferro, normalmente a (100) ed a (110). In ambedue i casi la distribuzione degli effetti di interferenza è quella voluta dalla simmetria rombica  $D_{2h}$ .

Le dimensioni della cella elementare sono state determinate mediante due spettrogrammi di Polanyi, eseguiti scegliendo come assi di rotazione  $[010]$  e  $[001]$ ; i risultati dell'interpretazione di questi due spettrogrammi hanno consentito di calcolare i periodi di identità lungo i rispettivi assi di rotazione. Un valore approssimato della costante  $a_0$  si è potuto ottenere dalla relazione:

$$\log \frac{c}{a} = 1,88864$$

stabilita per via goniometrica. Un successivo calcolo col metodo dei minimi quadrati ha permesso di assegnare, con molta migliore approssimazione, alle tre costanti reticolari i valori:

$$a_0 = 10,604 \text{ \AA} \quad b_0 = 7,568 \text{ \AA} \quad c_0 = 8,240 \text{ \AA}$$

Se confrontiamo il rapporto assiale:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,4013 : 1 : 1,0887$$

che si calcola dalle costanti reticolari, con quello determinato per via goniometrica:

$$a : b : c = 2,8135 : 1 : 2,1771$$

emerge chiaramente che i valori di  $a_0$  e  $c_0$  sono metà di quelli di  $a$  e  $c$ .

L'accordo si ristabilisce se si trasforma (110), che compare nei calcoli cristallografici, in (120); il rapporto parametrico diventa allora:

$$a : b : c = 1,4067 : 1 : 1,0885$$

che ben si accorda con quello determinato per via röntgenografica.

Dai valori delle costanti reticolari, della densità ( $\rho = 1,198 \text{ gr/cm}^3$ ) e del peso molecolare ( $M = 241,278$ ) si ricava che il numero delle molecole contenute nella cella elementare è 2.

#### *Reticolo di Bravais e gruppo spaziale.*

Dalla decifrazione dei due spettri di Polanyi, di due spettrogrammi di Schiebold-Sauter, ottenuti sempre con assi di rotazione [010] e [001], e di un fotogramma di polvere è risultato che per le riflessioni del tipo hkl sono presenti tutte le combinazioni di indici; lo studio sistematico delle estinzioni ha mostrato che le riflessioni del tipo 00l sono presenti solo con l pari.

Se ne deduce pertanto che il reticolo di traslazione della cella elementare del 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile è quello rombico semplice  $P(\Gamma_0)$ .

La condizione inoltre:

$$00l, \quad l = 2n$$

ne caratterizza univocamente il gruppo spaziale  $D_2^2 - P_{222}$ . Del resto tale gruppo è anche in pieno accordo con la simmetria rombico-bisfenoidica, già in precedenza stabilita in base ai risultati dell'esame delle figure di corrosione.

Volendo mettere a raffronto i risultati sinora ottenuti nelle ricerche cristallografico-strutturali del 2.3'.5-trimetil-2'-nitro-difenile con quelli già pubblicati da uno di noi [3] relativi al suo isomero, il 2.4.6'-trimetil-2'-nitro-difenile, rileveremo che i cristalli dei due isomeri, pur

presentando ambedue abito generalmente prismatico e costante allungamento secondo la stessa direzione, cui corrisponde per entrambi il minimo periodo di identità, si differenziano per il grado di simmetria: i primi sono rombico-bisfenoidici ed i secondi monocli-no-prismatici.

Entrambi gli isomeri presentano una forte birifrangenza, che è positiva nei cristalli rombici ( $\gamma - a = 0,1575$ ), negativa in quelli monoclini ( $\gamma - a = 0,1178$ ).

Non è infine privo di interesse per lo sviluppo futuro dello studio della struttura dei due isomeri il rilevare che i loro pesi specifici sono sensibilmente vicini (1,198-1,214).

*Torino - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. Ottobre 1959.*

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] FENOGLIO M., *Notizie preliminari di ricerche cristallografico-strutturali su alcuni nuovi derivati del bifenile.* « Rend. Soc. Min. Ital. », 5, 55 (1948).
- [2] FENOGLIO M., *Notizie preliminari cristallografico-strutturali su un nuovo derivato del bifenile: il 2.4.6'-trimetil-2'-nitro-bifenile.* « Atti Acc. Sc. di Torino », 84, 208 (1950).
- [3] FENOGLIO M., *Studi cristallografico-strutturali su nuovi derivati del bifenile. Nota I. Il 2.4.6'-trimetil-2'-nitro-bifenile.* « Atti Acc. Sc. di Torino », 85, 53 (1951).
- [4] FENOGLIO M., *Relazioni cristallografico-strutturali tra il difenile ed una serie di suoi nuovi derivati.* « Il Nuovo Cimento », Serie X, 5, 765 (1957).
- [5] LONGO B. e PIRONA M., *Contributo alla conoscenza del bifenile e dei suoi derivati. Nota XXVII. Passaggio dal sistema bifenilico a quello fluorenico: sintesi del 1.6-(opp 3.8-)dimetil-fluorene.* « Gazz. Chim. Ital. », 77, 127 (1947).
- [6] MAGNANO G., *Studi cristallografico-strutturali su nuovi derivati del bifenile. Nota III. Il 2.3'.5-trimetil-2'-amino-5'-cloro-bifenile.* « Atti Acc. Sc. di Torino », 85, 83 (1951).
- [7] MAGNANO G., *Notizie preliminari cristallografico-röntgenografiche su un nuovo derivato del bifenile: il 2.3'-dimetil-2'-amino-5'-cloro-bifenile.* « Rend. Soc. Min. Ital. », 8, 57 (1952).
- [8] MAGNANO G., *Studi cristallografico-strutturali su nuovi derivati del bifenile. Nota IV. Il 2.3'-dimetil-2'-amino-5'-cloro-bifenile.* « Periodico di Mineralogia », 22, 35 (1953).
- [9] SANERO E., *Studi cristallografico-strutturali su nuovi derivati del bifenile. Nota II. Il 2.3'-dimetil-2'-nitro-bifenile.* « Atti Acc. Sc. di Torino », 85, 67 (1951).