

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

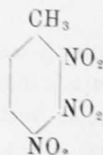
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.* —
II. *Acidi trinitrobenzoici e dinitrotoluidine corrispondenti ai trinitrotolueni β e γ* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio G. KOERNER.

Sui trinitroderivati del toluene la nostre conoscenze non sono ancora molto estese, tanto che, dei sei isomeri possibili, se ne conoscono tre. Di questi, solamente il derivato α , il trinitrotoluene simmetrico, che in questi ultimi anni ha acquistato grande importanza per il suo impiego nella tecnica come esplosivo per uso della marina e della guerra, in sostituzione dell'acido picrico, è stato studiato abbastanza diffusamente.

Gli altri due, il derivato β e il γ , sono conosciuti per lo studio di Hepp (2); questi giunse a dare la formula di costituzione per il trinitrotoluene γ . La costituzione dell'isomero β è rimasta, fino a pochi mesi fa, sconosciuta. W. Will (3), in uno studio recentissimo, ha ad esso attribuito la seguente formula di costituzione:



Questa formula concorda col fatto, ben stabilito da Will, che il β -trinitrotoluene si forma per nitrificazione del binitrotoluene 1:CH₃-2:3:NO₂ e 1:CH₃-3:4:NO₂; e dà, per trattamento con solfuro ammonico, una dinitrotoluidina, la quale con la reazione di Griess elimina il gruppo NH₂ dando il binitrotoluene 1:CH₃-2:4:NO₂.

Sull'azione del solfuro ammonico su questo composto ci fermeremo in seguito, perchè, da quanto sarà esposto più oltre, risulta che l'ammoniaca agisce sul trinitrocomposto sostituendo, anche nelle condizioni ordinarie, un gruppo —NO₂ con un gruppo —NH₂.

Degli acidi trinitrobenzoici di cui si prevede l'esistenza, è noto soltanto il simmetrico, che si ottiene per conveniente ossidazione del gruppo —CH₃ dell' α -trinitrotoluene. Questo acido ha avuto una grande importanza per lo stabilirsi su basi sperimentali della così detta *legge dell'eterificazione*, di V. Meyer, che può esprimersi così:

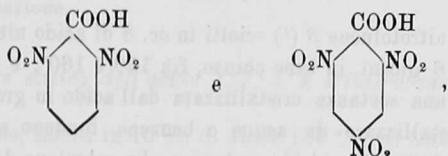
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica della Società d'incoraggiamento di Milano.

(2) *Annalen der Chemie*, 215, 366 (1882).

(3) *Berichte der deut. chem. Gesell.*, 47, 704 (1914).

Quando, in un acido benzoico sostituito, le due posizioni ORTO al carbossile sono occupate da gruppi come NO_2 , Cl , Br , CH_3 , la eterificazione coi mezzi ordinari o non è possibile, o avviene difficilmente.

Questa legge, corroborata da molti fatti sperimentali, vale soprattutto per gli acidi

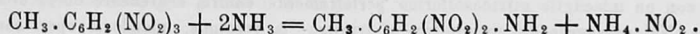


i quali danno gli eteri attraverso il cloruro-acido.

Gli acidi trinitrobenzoici, che descrivo in questa Nota, furono da me preparati per ossidazione del gruppo $-\text{CH}_3$ del trinitrotoluene β e γ , e danno, nelle condizioni ordinarie, molto facilmente gli eteri. Ciò concorda pienamente con i risultati avuti da Will ed esclude che al β -trinitrotoluene sia da assegnare una formola di costituzione con due gruppi nitro in posizione *orto* al carbossile.

Il β - e γ -trinitrotoluene si distinguono nettamente fra loro per una reazione colorimetrica trovata da Will (loc. cit.); queste due sostanze disciolte in acetone, e addizionate di ammoniaca danno, la prima, una colorazione verde; la seconda una colorazione bleu intensa. Avendo osservato che queste colorazioniolgevano, dopo un certo tempo, ad un color rosso più o meno intenso, ho voluto studiare l'azione dell'ammoniaca su cotesti due nitrocomposti in soluzione di acetone (1). Ho così potuto constatare che l'ammoniaca, nelle condizioni ordinarie, sostituisce un gruppo $-\text{NO}_2$ con uno $-\text{NH}_2$. Con questa reazione, già nota per gli studi di G. Körner e di Laubenheimer, è possibile ottenere le dinitrotoluidine corrispondenti al trinitrotoluene β e γ in un grado notevole di purezza.

La reazione, che si compie già nelle condizioni ordinarie, è esprimibile dall'equazione seguente:

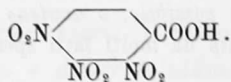


Probabilmente nella prima fase della reazione, indicata dalla colorazione che si ottiene dapprima per azione dell'ammoniaca su entrambi i trinitrotolueni β e γ , ha luogo un prodotto di addizione dell'ammoniaca a un gruppo nitro, come avviene col trinitrotoluolo simmetrico (2).

(1) Il prof. G. Körner al quale parlai di questa reazione, mi accennò che l'azione del solfuro ammonico su questi due trinitrotolueni è da interpretarsi nel senso che già l'ammoniaca in soluzione alcoolica sostituisca un gruppo nitro con uno amidico alla temperatura ordinaria. Colgo questa occasione per ringraziare sentitamente il prof. G. Körner per i consigli datimi.

(2) Cfr. A. Korczynski, Chem. Zentralblatt (1908), II, 2009.

Acido trinitrobenzoico



Gr. 2,5 di trinitrotoluene β (¹) sciolti in cc. 8 di acido nitrico ($d=1,52$), si scaldarono per 6 giorni, in tubo chiuso, fra 150 e 160°, e per un giorno a 210°. Si ottenne una sostanza cristallizzata dall'acido in grossi prismi che, fatti di nuovo cristallizzare da acqua o benzene, fondono a 202-203°, con svolgimento sopra 219°, di anidride carbonica. La soluzione dell'acido nitrico, versata nel volume doppio di acqua, fornì pure la stessa sostanza.

Questa sostanza, fatta cristallizzare da benzene e seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1535 di sostanza dettero gr. 0,1890 di CO₂ e gr. 0,0208 di H₂O;
gr. 0,2171 di sostanza dettero c. c. 29,9 di N ($t=19^\circ$, H = 757 mm.)

C ₇ H ₃ O ₈ N ₃ (257,05)	Calcolato	C 32,67,	H 1,17,	N 16,35
	Trovato	• 32,33,	• 1,50,	• 16,03.

Un più conveniente modo di preparazione di quest'acido trinitrobenzoico si ha ossidando il β -trinitrotoluene con acido cromico in acido solforico concentrato. A gr. 5 di β -trinitrotoluene, sciolti in 200 cc. di acido solforico concentrato, si aggiungono, a poco a poco e agitando, gr. 6 di acido cromico in modo che la temperatura si mantenga fra 50 e 60°.

Dopo 4 ore, si getta in acqua e ghiaccio il prodotto e si ottiene l'acido abbastanza puro.

L'acido trinitrobenzoico 1:2:3:4 è molto solubile in alcool e acetone; solubile in acqua e benzene, poco in cloroformio, e insolubile in etere di petrolio.

(¹) Il trinitrotoluene β e γ furono da me preparati nitrando il mononitrotoluene *meta* con un miscuglio nitricosolforico perfettamente anidro, contenente 30% di acido nitrico. Nel passaggio dal mononitro- al trinitro- la reazione, quando si operi con più di 100 gr. di mono- tende a superare i 130°, il che è bene impedire. Ho operato convenientemente nitrando ogni volta nei palloni di vetro comuni il mononitrotoluene nel modo seguente: a gr. 100 di mononitro si aggiungono a poco a poco gr. 250 di miscuglio nitrico-solforico, agitando in modo che la temperatura non superi i 100°; e infine si riscalda a b. m. per 6 ore. Versando in acqua e ghiaccio, si ottiene un olio (gr. 140 circa), formato da un miscuglio di binitrotolueni [cfr. Häussermann e Grell, Berichte, 27, 2220 (1894)]. Quest'olio si nitra di nuovo versandolo in 500 gr. di miscuglio nitrico-solforico e riscaldando, dopo finita la reazione vivace, a b. m. per 6 ore circa. Si ottiene in tal modo una miscela dei trinitrotolueni β e γ che si separano per cristallizzazione frazionata dal alcool. La separazione è lunga e penosa, ma si giunge a prodotti puri. In molte preparazioni non ho trovato nel miscuglio dei due cennati trinitrotolueni più del 15% dell'isomero β .

Con gli alcali si colora in rosso oscuro, ma la colorazione appare dopo l'aggiunta di una molecola di alcali. Sull'azione degli alcali su questo e sull'altro acido che descrivo in seguito, come pure sull'eliminazione di anidride carbonica per ottenere i corrispondenti trinitrobenzeni, mi fermerò in un'altra comunicazione.

Etere etilico dell'acido 1:2:3:4 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in 10 cc. di alcool (95 %), si trattarono con cc. 1,5 di acido solforico concentrato e si scaldò all'ebollizione per 10'. Per raffreddamento, si ottenne una sostanza cristallizzata in aghi fusibili a 79-80°.

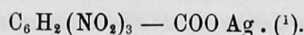
La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, all'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0.1495 dettero cc. 19,4 di N ($t = 19^\circ$, $H = 750$ mm.).

$C_6H_7O_8N_3$ (235,08) Calcolato N 14.74
Trovato " 14.96.

È molto solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco in etere di petrolio.

Sale d'argento:



Fu preparato trattando una soluzione acquosa satura dell'acido a 45°, con una soluzione di nitrato d'argento al 10 %. Si separa, dopo poco tempo, una sostanza cristallizzata in un conglomerato di aghi che all'aria ingialliscono.

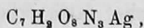
Fatto cristallizzare da acqua e seccata a 100°, la sostanza dette, alla analisi, i seguenti risultati:

gr. 0.1821 dettero gr. 0.0535 di Ag.

$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92) Calcolato Ag 29.64
Trovato " 29.43

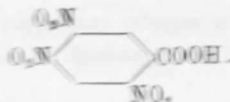
Questo sale, scaldato sopra 230°, esplose con violenza.

(¹) Il sale d'argento dell'acido trinitrobenzoico simmetrico che io preparai nel modo sopra indicato, è in lamelle splendenti, leggermente giallognole e non rossastre come viene descritto da Tiemann e Iudson (Berichte, 3, 224). Questo sale si mantiene inalterato anche dopo vari mesi di esposizione alla luce diffusa. L'analisi corrisponde alla formola



già dato da Tiemann e Iudson.

Acido trinitrobenzoico:



Gr. 4 di trinitrotoluene γ , sciolti in cc. 10 di acido nitrico ($d = 1,52$), si scaldano per quattro giorni a $150-160^\circ$. Versando il liquido in acqua e ghiaccio, si ottiene una sostanza che cristallizza da acqua in lamelle lucenti, fusibili a $190-191^\circ$, con svolgimento di anidride carbonica.

Quest'acido trinitrobenzoico si prepara con ottimo rendimento ossidando il γ -trinitrotoluene con acido cromico, nel modo ora descritto.

La sostanza, seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1927 di sostanza dettero gr. 0,2289 di CO_2 e gr. 0,0241 di H_2O ;
gr. 0,1864 di sostanza dettero cc. 26,1 di N ($t = 16^\circ$, $H = 748$ mm.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (257,05)	Calcolato	C 32,67,	H 1,17,	N 16,35
	Trovato	* 32,40,	* 1,39,	* 16,20

È molto solubile in alcool ed in etere; solubile in benzolo e pochissimo in etere di petrolio. Cogli alcali dà una colorazione giallo-rossastra.

Etere etilico dell'acido 1:2:4:5 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in cc. 15 di alcool (95 %) e trattati con cc. 1,5 di acido solforico concentrato, si fecero bollire per 15'; si ottenne per raffreddamento una sostanza in lamelle lucenti, che fu fatta cristallizzare da alcool diluito, fusibile a 84° .

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,2358 dettero cc. 29,5 di N ($t = 18^\circ$, $H = 756$ mm.).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$ (285,08)	Calcolato	N 14,74
	Trovato	* 14,59

È solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco solubile in etere di petrolio.

Etere metilico.

Si prepara come l'etere etilico, facendo bollire con alcool e acido solforico l'acido trinitrobenzoico. Gettando in acqua la soluzione in alcool metilico, si ottiene una sostanza che, fatta cristallizzare da alcool metilico diluito, fonde a 102° .

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati :

gr. 0,1536 dettero cc. 20,6 di N ($t = 19$, $H = 749$ mm.).

$C_8H_5O_8N_3$ (271,07)	Calcolato	N	15,50
	Trovato	"	15,41

È solubile nei solventi organici più comuni; anche in etere di petrolio, e pochissimo in acqua bollente.

Sale d'argento.

Si ottiene da una soluzione acquosa dell'acido, per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento (10 %). Cristallizza da acqua.

gr. 0,1248 di sostanza dettero gr. 0,0366 di Ag.

$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92)	Calcolato	Ag	29,64
	Trovato	"	29,32

Riscaldandolo, esplose.

*Azione dell'ammoniaca sul trinitrotoluene β e γ
in soluzione di acetone.*

Gr. 1,14 di β -trinitrotoluene sciolti in cc. 15 di acetone, si trattarono con cc. 1,5 di ammoniaca (17 %). Si ottenne subito una colorazione verde che, dopo alcune ore, divenne rossa. Si lasciò stare per una giornata; e quindi si versò in acqua, ottenendo una sostanza gialla oleosa che subito si solidificò. Per cristallizzazione da acido acetico, si ottennero aghi lunghi e lucenti, fusibili a 93-94°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati :

gr. 0,1186 dettero cc. 22,1 di N ($t = 20^\circ$, $H = 742$).

$C_7H_7O_8N_3$ (197,08)	Calcolato	N	21,32
	Trovato	"	21,19

Gr. 2,27 di γ -trinitrotoluene, sciolti in cc. 25 di acetone, si trattarono con cc. 3 di ammoniaca (17 %), ottenendo una colorazione azzurra intensa. Si lasciò stare per una giornata, e, versando in acqua, si ottenne una sostanza colorata in giallo oscuro che, cristallizzata da acido acetico, dette aghi fusibili a 192-193°.

La sostanza, seccata in stufa a 110° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati :

gr. 0,1298 di sostanza dettero cc. 24,5 di N ($t = 19^\circ$, $H = 739$).

$C_7H_7O_4N_3$ (197,08)	Calcolato	N	21,32
	Trovato	"	21,45