

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

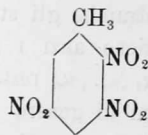
1915

mata secondo il convenuto nei punti $H_1, H_2, A_3, B_3, \dots, A_\sigma, B_\sigma$. Una curva irriducibile C , d'ordine n e genere p , infinitamente prossima alla $E + a$ (nella quale i nodi P, Q si riguardino come inesistenti), proiettata da O su u , risolve la proposta questione di esistenza.

Si ha così un processo di riduzione da p a $p - 1$, mediante il quale, avendo supposto che sia $n \geq p + 2$, ci si riduce a dimostrare il teorema per le curve razionali. E per queste poi lo si stabilisce usufruendo del fatto che, assegnati su u $n - 1$ punti di diramazione doppi H_1, H_2, \dots, H_{n-1} , e le sostituzioni permutanti in essi i rami u_1, u_2, \dots, u_n , esiste sempre, in un piano per u , un n -latero $L \equiv a_1 a_2 \dots a_n$, che si proietta dal centro O su u secondo la retta n -pla (u_1, u_2, \dots, u_n) diramata nel modo prefissato. Una curva razionale irriducibile, d'ordine n , infinitamente vicina ad L , ove si riguardino come inesistenti i nodi di L , che danno per proiezioni i punti H , risponde allora alla questione di esistenza.

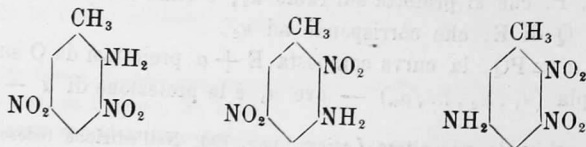
Chimica. — *Il quinto trinitrotoluene, (ϵ), e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.

Continuando le nostre ricerche intorno ai trinitrotolueni isomeri, per giungere alla preparazione dei due termini ancora ignoti, abbiamo voluto applicare ancora la reazione di sostituzione del gruppo nitrosilico a quello amidico in binitrotoluidine, convenientemente scelte, collo stesso procedimento da noi precedentemente usato (¹). Oggetto di questa Nota è lo studio del nuovo trinitrotoluene:



e di alcuni dinitroalogenotolueni corrispondenti.

Le dinitrotoluidine che per sostituzione del gruppo amidico col nitrosile possono dare il trinitrotoluene cercato, sono le seguenti:

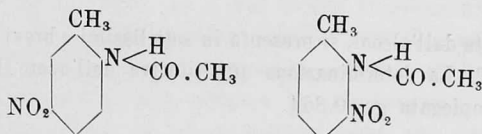


(¹) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIII, ser. 5^a, 1° sem., fasc. 5°; fasc. 9°; 2° sem. fasc. 10°.

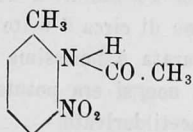
epperò le nostre precedenti esperienze ci hanno dimostrato che la sostituzione di un amido-gruppo con un nitrosile in un'amina aromatica nitrosostituita avviene assai facilmente quando il nitro-gruppo od i gruppi nitrici si trovano in posizione orto- o para- rispetto al gruppo amidico; difficilmente e con rese basse quando i nitro-gruppi si trovano nella posizione meta: era quindi naturale che si scegliesse come prodotto di partenza la prima di queste dinitro-toluidine; e ciò anche perchè già nota e facilmente ottenibile.

La binitrotoluidina 1.2.3.5 (CH₃ in 1, NH₂ in 2) era stata preparata da tempo ⁽¹⁾ trattando l'etere etilico del dinitro-orto-cresolo con ammoniacca alcoolica. Allo scopo di poter disporre di quantità piuttosto grandi di questa binitrotoluidina, ne abbiamo studiati altri modi di preparazione.

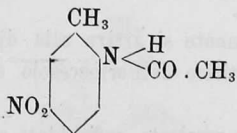
Era noto, dai lavori del Lellmann e del Würthner ⁽²⁾, che, se si tratta l'acetil-derivato dell'ortotoluidina con una miscela di acido nitrico ed acetico, si ottengono le due mononitroacetotoluididi isomere:



La miscela di queste due toluididi veniva fino ad ora lavorata, saponificando parzialmente con potassa caustica in soluzione alcoolica la miscela stessa, di modo che rimaneva inalterata, come più stabile, la nitrotoluidide:



che si separava dall'altra toluidina formatasi, per cristallizzazione dall'alcool, in granelli duri. Noi abbiamo seguito lo stesso processo di nitratura, ma abbiamo separato le due toluididi per cristallizzazione frazionata dall'alcool. Le porzioni meno solubili in questo solvente, ripetutamente ricristallizzate, danno la toluidide



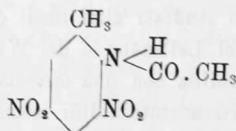
⁽¹⁾ Städel, Liebigs Annalen, 217, pp. 183-184.

⁽²⁾ Liebigs Annalen, 228, pag. 240.

in brevi aghi bianchi, solubili a caldo in 15 parti di alcool e fusibili a 201°,6 gradi.

Dalle acque madri, per ripetute cristallizzazioni da soluzioni assai diluite, si ottiene la seconda nitroacetotoluidide cristallizzata in grossi prismi a tavole splendenti fusibili a 158°.

Se queste due acetotoluididi separatamente, o la loro miscela, si trattano con sei volte il loro peso di acido nitrico della densità 1,52 alla temperatura di 0°, versando dopo qualche ora il prodotto della reazione in ghiaccio finamente diviso, si ottiene la binitrotoluidide nuova:



Cristallizzata dall'alcool, si presenta in sottilissimi e brevi aghetti bianchi fusibili a 205°,2. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,364.

Azoto cc. 55 a $t = 5^\circ$ $h = 735$ mm.

Azoto trovato 17,86 %

• calcolato per $C_9H_9O_5N_3$ 17,69 %.

Dalla dinitroacetotoluidide si può facilmente ottenere la corrispondente toluidina, riscaldando per 10 minuti a 105° con acido solforico concentrato preso nella proporzione di circa 6 volte il peso, e versando in acqua. La binitrotoluidina così preparata è purissima e fonde a 213°. È da notarsi che con anidride acetica non si era potuta trasformare mai la binitrotoluidina nel corrispondente acetilderivato.

Si può giungere anche direttamente alla dinitroacetotoluidide sopra descritta partendo dalla ortoacetotoluidina, introducendola, in piccole porzioni, in sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,52, mantenendo costantemente a 0° la miscela.

Il prodotto della reazione, dopo qualche ora, viene versato in ghiaccio, e il precipitato vien raccolto su filtro; si purifica cristallizzando dall'alcool. La resa è però assai scarsa.

Molto più convenientemente si arriva alla dinitrotoluidina cercata nitrando l'etere metilico od etilico dell'ortocresolo, e riscaldando questi eteri con ammoniacca alcoolica.

In un bicchiere di ferro smaltato, raffreddato con una miscela frigorifera, venivano introdotti 500 grammi di acido nitrico della densità 1,5. Il liquido era violentissimamente agitato mediante un'elica di vetro mossa da un motorino elettrico, e, goccia a goccia, veniva aggiunto l'etere etilico dell'orto-

cresolo, purissimo, bollente a 184°-184°,5; ogni goccia fa, in contatto collo acido nitrico, una piccola esplosione.

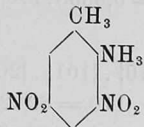
A reazione finita, versato in acqua il prodotto e lavatolo, lo si cristallizzava da alcool. Si ottennero, così, piccoli aghetti bianchi fusibili a 58°,4, estremamente sensibili alla luce, che li rende subito brucici.

In modo perfettamente analogo, sostituendo l'etere metilico dell'ortocresolo a quello etilico, si preparò il dinitro-ortocresolato metilico, affatto simile nell'aspetto al precedente, meno sensibile alla luce e fusibile a 66°,5.

Preparammo ancora i due eteri del dinitro-cresolo sopra descritti, trattando con lo ioduro metilico od etilico il sale di argento del dinitro-ortocresolo; anche così si ottengono i due eteri, identici nelle proprietà a quelli avuti per nitrizzazione diretta.

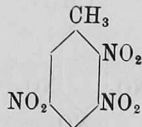
In questa preparazione ultima si deve però notare che la reazione tra lo ioduro alcoolico ed il sale di argento può diventare così violenta da produrre l'esplosione della massa; nè si può diluire lo ioduro alcoolico con un solvente inerte (alcool metilico assoluto, etere o benzolo), perchè in tal caso la reazione non si effettua più a temperatura ordinaria ed il riscaldamento produce profonda alterazione delle sostanze. Per raggiungere lo scopo, bisogna impiegare un grande eccesso di ioduro metilico, tanto, cioè, quanto basta per bagnare tutta la massa del sale di argento, trasformandola in una molle poltiglia.

Comunque ottenuti, i due eteri del dinitroortocresolo, per trattamento con ammoniaca alcoolica a freddo, dopo qualche giorno, o a 100° dopo qualche ora, danno quantitativamente la dinitrotoluidina



Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool in cui è pochissimo solubile, in piccoli aghi piatti di color giallo-limone chiaro, fusibili a 213°; è poco solubile in tutti i solventi organici generalmente usati.

Trinitrotoluene (ε)



Si sospesero gr. 19 della dinitrotoluidina sopra descritta, finamente polverizzata, in gr. 35 di acido nitrico della densità 1,40, raffreddato il tutto

a 0°; la poltiglia ottenuta si fece attraversare da una corrente di vapori nitrosi, fino a che tutto si sciolse nel liquido verde formatosi. Fatta attraversare indi la soluzione da una rapida corrente d'aria, si scacciò l'eccesso dei vapori nitrosi; la soluzione di nuovo si intorbida, e precipita il nitrato del diazodinitrotoluene. La poltiglia si versò allora sopra ghiaccio pestato (3-4 chilogrammi) e si trattò con una soluzione di nitrito sodico (gr. 60 di nitrito sodico in gr. 500 di acqua). Immediatamente si svolgeva azoto e precipitava il trinitrotoluene formatosi. Dopo circa dodici ore di riposo in ambiente tiepido, si raccoglie il precipitato su filtro, lo si lava con acqua e si tratta il prodotto greggio con quattro volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,40 a bagnomaria per qualche tempo, e cioè fino a quando non più si svolgono vapori rossi. Per raffreddamento della soluzione nitrica, si ottengono bellissimi cristalli quasi bianchi; aspirati, lavati con acqua, ricristallizzati due volte dall'alcool, sono chimicamente puri e fondono costantemente a 97°,2. La resa è del 90 %.

Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0,123 di sostanza diedero:

Azoto cc. 19 a $t = 8^\circ$ $h = 758^{\text{mm}}$.

Azoto trovato = 18,53 %

• calcolato per $C_7H_5N_3O_6 = 18,50\%$.

Da una miscela di etere ed alcool il nuovo trinitrotoluene cristallizza in grossi prismi ben sviluppati, leggermente giallognoli.

Le costanti cristallografiche forniteci dal prof. Artini sono le seguenti:
Sistema rombico classe bipiramidale

$$a:b:c = 0,6363:1:0,3725.$$

Forme osservate

[100], {001}, {110}, {101}, {201}, {121}, {241}

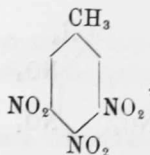
100 . 110 = 32°,28'

001 . 101 = 30°,21'

Piano degli assi ottici {010}. Bisettrice acuta positiva normale a {001}.

Dispersione degli assi ottici appena sensibile: $\rho < \nu$.

Per il trinitrotoluene (δ) da noi descritto nella Nota precedente (1), avente la costituzione



i dati cristallografici ottenuti dal prof. Artini sono i seguenti:

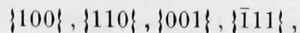
(1) Körner e Contardi, loc. cit.

Sistema monocline classe prismatica

$$a:b:c = 1,4275:1:0,9176$$

$$\beta = 58^{\circ},36'$$

Forme osservate:



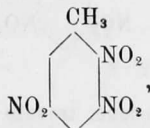
$$100 \cdot 110 = 50^{\circ},37',$$

$$100 \cdot 001 = 58^{\circ},36',$$

$$\bar{1}11 \cdot \bar{1}10 = 54^{\circ},7'.$$

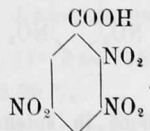
Sfaldatura perfetta, abbastanza facile, secondo $\{001\}$. Piani degli assi ottici normali al piano di simmetria. Dalla faccia di sfaldatura escono, alquanto obliquamente, le bisettrici acute negative. Dispersione orizzontale percettibile ma debole. Dispersione degli assi ottici piuttosto forte: $e > v$.

Il *trinitrotoluene*



sciolto in acetone, per aggiunta di qualche goccia di ammoniaca, dà una colorazione rosea da prima, poi rossa, poi bruna fino al nero. Reagisce colla massima facilità cogli alcali.

Coll'ammoniaca alcoolica a freddo elimina un nitrosile sostituendola con un gruppo amidico e rigenerando così la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. Sottoposto all'ossidazione, dà l'acido trinitrobenzoico corrispondente:



Si sospesero gr. 10 di trinitrotoluene in gr. 500 di acido solforico della densità 1,8; indi, scaldando la massa a 50° , si aggiunsero a poco a poco gr. 14 di acido cromico e si mantenne il tutto caldo a questa temperatura fino a scomparsa dei cristalli dell'ossidante. Si versò indi in ghiaccio evitando ogni riscaldamento e la soluzione acquosa risultante si estrasse con etere. Il liquido eterico, lavato con poca acqua ed evaporato, dà un residuo oleoso che in breve solidifica in una massa cristallina e quasi bianca. Cristallizzato dall'acqua a 65° - 70° , si separa sotto forma di lamine rombe splendenti, larghissime, che all'aria sfioriscono perdendo acqua di cristallizzazione.

I cristalli laminari fondono a 82° e contengono due molecole di acqua di cristallizzazione. Disidratato completamente riscaldando da principio a 60° in una corrente di aria secca, poi a 100°, l'acido fonde a 171°.

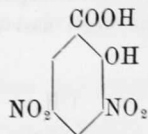
Sottoposti gr. 0,198 di sostanza alla determinazione dell'azoto, si ebbe:

Azoto cc. 28 a $t = 17^\circ$ $h = 753^{\text{mm}}$.

Azoto trovato 16,28 %;

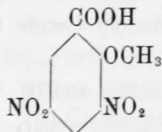
“ calcolato per $C_7H_3N_3O_3 = 16,3\%$.

Bollito con acqua, l'acido trinitrobenzoico si altera sostituendo con un ossidrile, il nitro- gruppo in posizione orto rispetto al carbossile e si ottiene così l'acido dinitrosalicilico



identificato per il punto di fusione, trovato a 166° (Salkowski dà 165°), la colorazione rossa che fornisce coi sali ferrici, e le proprietà dei sali di Bario.

L'acido trinitrobenzoico scaldato con alcool metilico assoluto in tubi chiusi per alcune ore a 125° perde un gruppo NO_2 sostituendolo con OCH_3 in modo da trasformarsi nell'acido



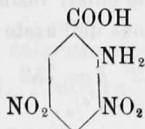
non ancor descritto che si ottiene in splendentissimi cristalli tabulari che fondono a 132°.

L'acido trinitrobenzoico trattato con ammoniaca alcoolica genera il sale ammonico dell'acido binitro antranilico, sale che cristallizza anidro dalla soluzione alcoolica sotto forma di cristalli aghiformi arranciati, mentre dall'acqua lo si ottiene di color più chiaro con una molecola di acqua di cristallizzazione.

Gr. 1,361 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,091 di acqua corrispondente a 6,7% di acqua, mentre per 1 mol. si calcolano 6,86%.

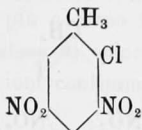
Se in questa reazione invece dell'ammoniaca alcoolica si impiega quella acquosa si ottiene lo stesso sale misto a molto dinitro salicilato ammonico.

Dal primo, facilmente si può acidificando con un acido minerale giungere all'acido metadinitroortoacidobenzoico

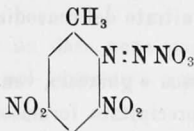


fusibile a 256°.

Clorodinitrotoluene.



Si ottenne trattando il nitrato del diazodinitrotoluene



preparato nel modo sopra descritto con cloruro RAMICO in soluzione acquosa in presenza di molto ghiaccio. Dopo cessato lo sviluppo dell'azoto, si raccoglie su filtro il precipitato, si lava, si distilla in corrente di vapore, indi il prodotto ottenuto si cristallizza dall'alcool (3 di sostanza in 10 di alcool). Per raffreddamento da questo solvente si hanno sottili aghetti leggermente paglierini; per evaporazione lenta di miscela di alcool ed etere, si hanno grossi prismi fusibili a 65°.

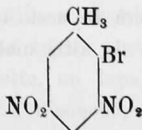
Sottoposti gr. 0,1804 alla determinazione dell'azoto, diedero:

Azoto cc. 20,6 a $t = 17^\circ$ $h = 755^{\text{mm}}$.

Azoto trovato 12,99 %.

• calcolato per $C_7H_5N_2O_4Cl$ 12,90 %.

Bromodinitrotoluene.



Si ottiene in modo analogo al precedente, sostituendo il cloruro col bromuro ramico.

Distilla facilmente in corrente di vapore e si scioglie nell'alcool soltanto nelle proporzioni di 1 a 4. Puro, si presenta, se cristallizzato da etere ed alcool, in grossi prismi giallo-chiaro fusibili a 95°.

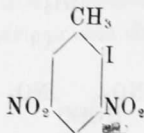
Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0,227 di sostanza, diedero :

Azoto cc. 21 a $t = 12^\circ$ $h = 752$.

Azoto trovato 10,88 %.

• calcolato per $C_7H_5N_2O_4Br$ 10,72 %.

Iododinitrotoluene.



Si preparò in modo analogo ai precedenti; solo, in questo caso occorre separare per filtrazione il nitrato del diazodinitrotoluene dall'eccesso di acido nitrico.

Il sale, sospeso in acqua e ghiaccio, venne trattato con ioduro di potassio in soluzione acquosa. Il precipitato formatosi, raccolto su filtro e lavato, fu distillato in corrente di vapore e cristallizzato da alcool. Dall'alcool ed etere si ottengono piccole tavole raggruppate, di color giallo-limone arico; se nella miscela solvente prevale l'etere, allora si separa in prismi isolati, lunghi, fusibili a 119°,5.

Sottoposti alla determinazione di azoto, si ebbe :

Sostanza impiegata gr. 0,378.

Azoto cc. 28,2 a $t = 5^\circ$ $h = 753$.

Azoto trovato = 9,10 %.

• calcolato per $C_7H_5N_2O_4I$ = 9,12 %.

Questi tre binitroalogenotolueni, e quelli da noi già descritti e corrispondenti al trinitrotoluene 1.3.4.5 (CH_3 in 1), sono studiati cristallograficamente dal prof. Artini, e dettagliatamente saranno quanto prima da lui descritti.

Un'altra nostra Nota tratterà del sesto trinitrotoluene, che abbiamo ottenuto in modo analogo partendo da altri materiali convenientemente scelti.