

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

— 418 —

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

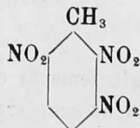
Seduta del 19 novembre 1916.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Il sesto trinitro-toluene (η) e prodotti dinitro-alogeno sostituiti corrispondenti.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.

A completare la serie dei trinitrotolueni teoricamente possibili mancava ancora il termine rispondente alla formula:



Oggetto della presente Nota, già da qualche tempo annunciata ⁽¹⁾, è lo studio di questa nuova sostanza e di alcuni dinitro-alogeni-tolueni corrispondenti.

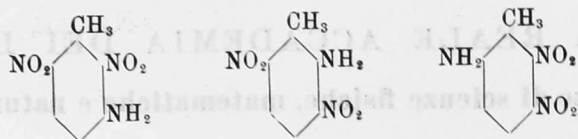
Siccome per giungere alla preparazione di questo nuovo trinitro-toluene non si poteva ricorrere alla nitratura diretta ⁽²⁾, abbiamo anche in questo caso, come nei due precedenti ⁽³⁾, applicata la sostituzione del gruppo ami-

⁽¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIV, serie 5^a, 1^o sem., fasc. 9; seduta del 2 maggio 1915.

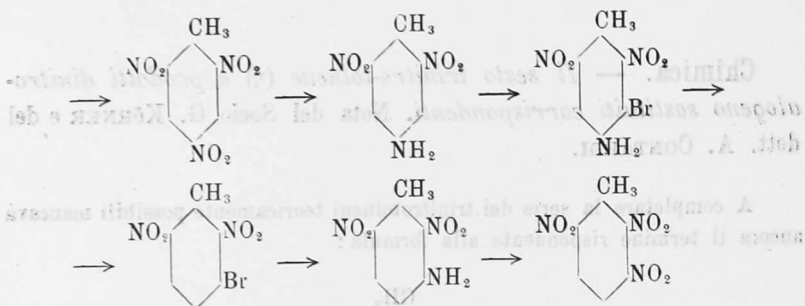
⁽²⁾ Will. Berichte d. deutsche Chem. Ges., 47, pag. 704 (1914).

⁽³⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIII, serie 5^a, 2^o sem., pag. 466; ibidem, vol. XXIV, serie 5^a, 1^o sem., pag. 888.

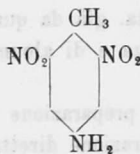
dico con un nitrossile in una conveniente dinitro-toluidina. Le dinitro-toluidine che per tale sostituzione potevano condurre al trinitro-toluene cercato erano le tre seguenti:



Dalle considerazioni fatte nelle precedenti Note risulta evidente che la prima di queste toluidine doveva essere alle altre preferita come materiale di partenza, in quanto che essa ha i gruppi nitrossilici in posizione orto e para rispetto al gruppo amidico, mentre nelle altre due uno dei gruppi nitrici occupa il posto meta, ciò che, come abbiamo visto, ostacola la nostra reazione. Per raggiungere lo scopo che ci eravamo prefissi, noi siamo partiti da trinitro-toluene ordinario (α) fondente a 80°,6 e gli abbiamo fatto subire le trasformazioni seguenti:

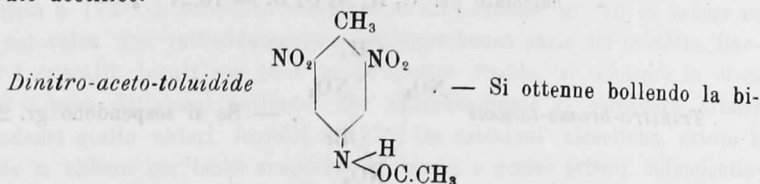


Molti autori si erano precedentemente occupati della riduzione parziale del trinitro-toluene ordinario, ma nessuno era riuscito ad ottenere la dinitro-toluidina

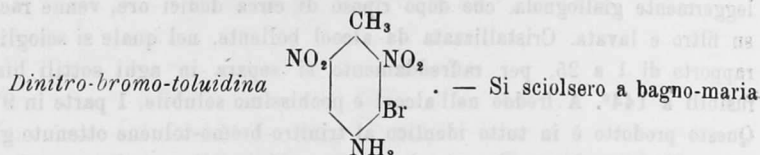


in quantità superiore al 20 % del prodotto impiegato. Dopo una serie di tentativi fatti in condizioni diverse noi siamo riusciti ad avere il prodotto nelle proporzioni di circa il 60 % del materiale impiegato. Su questo metodo di preparazione e sopra i prodotti accessori che si formano nella riduzione noi ritorneremo diffusamente in altra Nota.

La dinitro-toluidina da noi impiegata allo stato di chimica purezza fondeva a 171°. Cristallizzata da alcool bollente (nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 10) per raffreddamento si presenta in aghi sottili rosso-arancio o in prismi tozzi, più chiari, con leggeri riflessi bluastri; cristallizzata da etere invece, si ottiene in aghi piatti giallo-chiari. Non siamo ricorsi per la purificazione del prodotto all'acido acetico diluito al 40 %, come fece l'Hollemann, perchè durante la concentrazione delle acque madri, anche fatta nel vuoto, una parte della toluidina si trasforma nel corrispondente derivato acetilico.

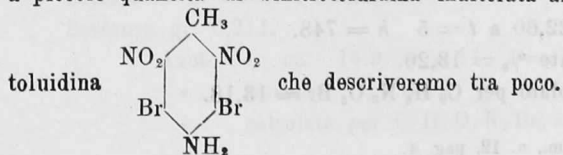


nitro-toluidina sopra descritta con anidride acetica, molecola a molecola. Dall'alcool (di 94 %) bollente in cui è poco solubile, cristallizza per raffreddamento in aghi bianchi sottili fusibili a 223°. Per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo in alcool ed etere si hanno aghi lunghi splendenti. L'acido cloridrico concentrato e bollente saponifica facilmente questo acetil derivato, e la soluzione cloridrica, saturata con ammoniaca, ridà la binitro-toluidina.



grammi 80 di acetato sodico cristallizzato in grammi 800 di acido acetico glaciale, indi alla soluzione si aggiunsero grammi 99 (mezza molecola) di dinitro-toluidina fondente a 171°. A soluzione completa, d'un tratto, si introdussero gr. 85 di bromo, agitando fortemente. Per raffreddamento buona parte del prodotto bromurato si separa (gr. 85). Raccolti i cristalli sopra rete di platino, e aspirati, si lavarono prima con acido acetico del 40 %, poi con alcool. Il prodotto venne in seguito ulteriormente purificato cristallizzandolo da alcool bollente in cui si scioglie nelle proporzioni di 1 a 5. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separano aghi tozzi o prismi giallo-chiari splendenti, fusibili a 174°.

Le acque madri acetiche primitive, diluite con acqua separano insieme a piccole quantità di binitrotoluidina inalterata anche la bibromo-binitro-



Se si bromura la sostanza senza l'aggiunta dell'acetato sodico, si ha la contemporanea formazione dei derivati acetilici ed aumenta la quantità del prodotto bibromurato, il che complica oltremodo la purificazione della sostanza cercata e ne abbassa assai la resa.

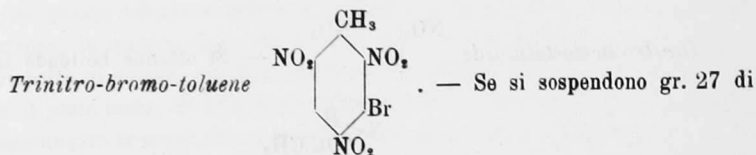
La dinitro-bromo-toluidina sottoposta alla determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,181.

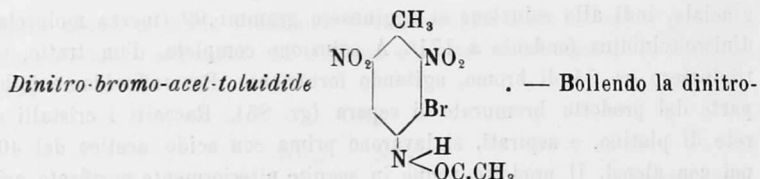
Azoto cc. 14,5 a $t = 10^\circ$ $h = 752$.

" trovato % = 15,19.

" calcolato per $C_7H_6N_3O_4Br = 15,21\%$.



questa dinitro-bromo-toluidina finamente polverizzata in 60 grammi di acido nitrico della densità 1,4 ed a 0° , si introduce una corrente di vapori nitrosi fino a completa soluzione, si ottiene il nitrato del diazo composto. Scacciato l'eccesso degli ossidi di azoto, e versato il tutto sopra ghiaccio finamente diviso (circa 3 chilogrammi) si trattò con una soluzione di gr. 80 di nitrato sodico in un litro di acqua. Immediatamente si separa una sostanza solida leggermente giallognola, che dopo riposo di circa dodici ore, venne raccolta su filtro e lavata. Cristallizzata da alcool bollente, nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 25, per raffreddamento si separa in aghi sottili bianchi fusibili a 144° . A freddo nell'alcool è pochissimo solubile, 1 parte in 970,8. Questo prodotto è in tutto identico al trinitro-bromo-toluene ottenuto già da tempo ⁽¹⁾, nitrando con la miscela nitrico-solfurica il meta-bromo-toluene.



bromo-toluidina fondente a 174° con anidride acetica, molecola a molecola, si ottiene l'acetil derivato corrispondente. Dall'alcool cristallizza in tavole splendenti quasi incolore, fusibili a 151° .

Sottoposti alla determinazione di azoto si ebbe:

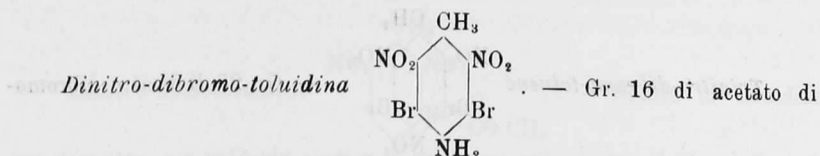
Sostanza gr. 0,201.

Azoto cc. 22,60 a $t = 5$ $h = 748$.

" trovato % = 13,20.

" calcolato per $C_9H_8N_3O_5Br = 13,18$.

⁽¹⁾ Bentley, Warren Am., n. 12, pag. 4.

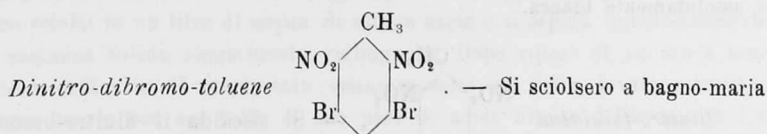


sodio cristallizzato vennero sciolti a bagno maria in 275 grammi di acido acetico glaciale, indi si aggiunsero gr. 28 di mono bromo dinitro toluidina fondente a 174°. A soluzione completa si introdussero gr. 18 di bromo in una sol volta. Per raffreddamento cristallizza buona parte del prodotto. Raccolti i cristalli, lavati con poco acido acetico freddo, si sciolsero in dieci volte il peso di alcool bollente. Per raffreddamento si ottennero prismi splendenti giallo chiari fusibili a 177°. Da soluzioni alcooliche saturate a freddo si ebbero per lenta evaporazione tavole e grossi prismi splendentissimi. Alla temperatura di 18° gr. 100 di alcool sciolgono gr. 1,34 di sostanza.

Sottoposta la sostanza all'analisi si ebbe:

Sostanza gr. 0,1882.

Azoto cc. 18,8 *t* = 10 *h* = 752.
 " trovato % 11,84.
 " calcolato per $C_7H_5O_4N_3Br_2$ ° = 11,83.



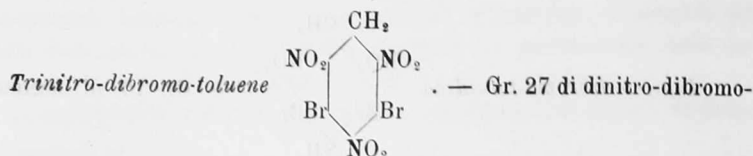
gr. 35 di dibromo dinitro toluidina, sopra descritta, in 500 grammi di alcool assoluto, indi si aggiunsero 75 cc. di nitrito di etile sotto la pressione di circa mezza atmosfera in più della normale.

Cessato lo sviluppo di azoto, venne distillato via completamente il solvente, ed il residuo si sottopose a distillazione in corrente di vapore acqueo. Il prodotto è pochissimo volatile ma in compenso si ottiene subito assai puro. Ricristallizzato dall'alcool bollente si ottiene in aghi bianchi schiacciati splendenti, fusibili a 120°, dall'etere acetico in tavole piatte quasi incolori.

Sottoposta la sostanza all'analisi si ebbe:

Sostanza gr. 0,211.

Azoto cc. 14,9 *t* = 11 *h* = 754.
 " trovato % 8,29.
 " calcolato per $C_7H_4O_4N_2Br_2$ = 8,23.



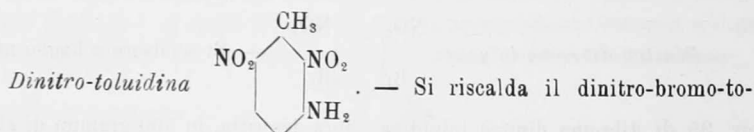
toluidina fondente a 177° finamente polverizzati furono sospesi in gr. 50 di acido nitrico della densità 1,4, e sulla poltiglia così ottenuta e raffreddata a 0° si fece arrivare una corrente di vapori nitrosi.

A soluzione completa del prodotto, si scacciò mediante una corrente di aria l'eccesso di acido nitroso, ed il prodotto della reazione venne versato su ghiaccio finamente diviso, e trattato con 70 grammi di nitrito-sodico sciolti in un litro di acqua.

Immediatamente si separa una sostanza quasi bianca, che lavata ed essicata, si cristallizza da alcool bollente in cui è pochissimo solubile (1 parte in 56).

Per raffreddamento si hanno aghi bianchi piatti fusibili a 240°. Il composto è quasi insolubile nell'alcool a freddo (1 parte si scioglie in 446 di detto solvente).

È in tutte le proprietà identico al trinitro-bibromo-toluene che si ottiene nitrando colla miscela nitrico-solfurica il meta-bibromo-toluene. La sostanza era già da tempo preparata da Palmer (1), ma descritta come fondente a 229-230° e di color giallognolo, mentre allo stato di chimica purezza è assolutamente bianca.



luene, descritto più avanti, fusibile a 86° (gr. 11) con ammoniaca alcoolica del 10 % a 145° per parecchie ore. Si forma bromuro d'ammonio, e si genera la binitro-toluidina corrispondente. Evaporato l'eccesso di ammoniaca alcoolica, lavato il residuo con acqua, venne cristallizzato dall'alcool bollente in cui si scioglie nella proporzione di 1 a 5. Per raffreddamento si ottengono prismi ad aghi giallo carico, splendenti, fusibili a 133° 8.

Analizzata la sostanza si ebbe:

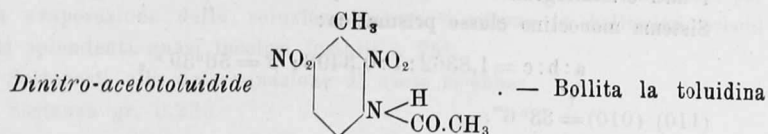
Sostanza gr. 0,132.

Azoto cc. 24 a $t=12$ $h=752$.

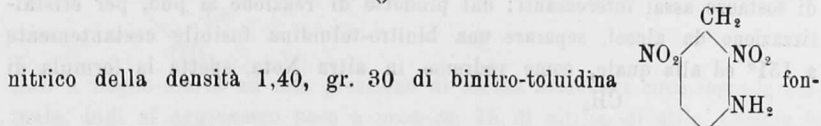
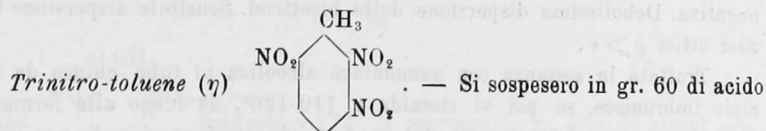
Azoto trovato % 21,34.

Azoto calcolato per $C_7H_7N_3O_4$ 21,31 %.

(1) Chem. Gesellsch. Berlin XXI, pag. 3501.



ora descritta, con anidride acetica, si trasforma nel corrispondente acetil derivato. Dall'alcool bollente cristallizza in aghi bianchi; è discretamente solubile in questo solvente a caldo, e i cristalli aciculari ottenuti per raffreddamento della soluzione calda, si trasformano, sotto il solvente, in sottili tavole incolore splendenti o in grossi prismi fusibili a 166°.



dente a 133°8 e la poltiglia fu sottoposta alla corrente di acido nitroso a 0° fino a completa soluzione. Scacciato mediante una rapida corrente d'aria l'eccesso dei vapori nitrosi si versò la soluzione del nitrato del diazo-composto sopra ghiaccio finamente diviso (Kgr. 2), indi si aggiunsero gr. 70 di nitrato sodico sciolti in un litro di acqua. Si svolge azoto e si separa immediatamente una sostanza solida leggermente giallognola. Dopo riposo di 12 ore a temperatura ordinaria, il precipitato venne raccolto sul filtro, lavato e trattato a bagno maria con sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,4 finchè non si svolgevano più vapori rossi. Con questo trattamento le piccole quantità dei prodotti secondari formati durante la diazotazione vengono distrutti. Per raffreddamento della soluzione nitrica si separa il nuovo trinitro-toluene cristallizzato (gr. 31). Il prodotto viene in seguito ulteriormente purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'alcool bollente, nel quale solvente si discioglie nelle proporzioni di 1 a 9. Va notato che le sostanze coloranti vengono trascinate dai primi cristalli che si separano. Cristallizza in aghi splendenti bianchi ben terminati da faccie, fusibili a 111°. Esso si scioglie nell'alcool alla temperatura di 14°4 nella proporzione di 1 a 11,11.

L'analisi ha dato:

Sostanza gr. 0,181.

Azoto cc. 29 a $t=15$ $h=755$.

” trovato % 18,55.

” calcolato per $C_7H_5O_6N_3$ % 18,5.

I dati cristallografici fornitici dal prof. Artini sono i seguenti:
Sistema monoclinico classe prismatica:

$$a : b : c = 1,8362 : 1 : 0,3493; \beta = 56^{\circ}39' \frac{1}{2}$$

$$(110) (010) = 33^{\circ}6'';$$

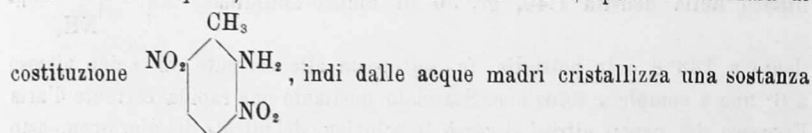
$$(011) (0011) = 16^{\circ}16';$$

$$(110) (001) = 72^{\circ}32'.$$

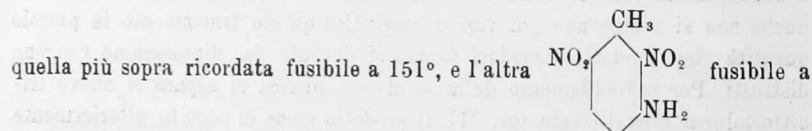
Forme osservate: $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{210\}$, $\{011\}$, $\{401\}$.

Cristalli allungati, spesso anzi sottilmente aciculari secondo l'asse verticale. Sfaldatura distinta non fu osservata. Piano degli assi ottici parallelo al piano di simmetria. Dalla $\{001\}$ esce obliquamente la bisettrice acuta negativa. Debolissima dispersione delle bisettrici. Sensibile dispersione degli assi ottici $\rho > \nu$.

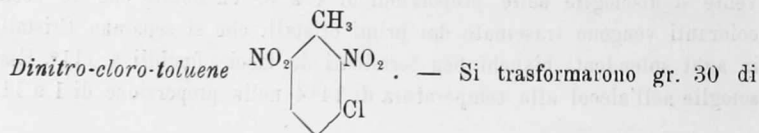
Trattata la sostanza con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso da principio imbrunisce, se poi si riscalda a $110-120^{\circ}$, dà luogo alla formazione di sostanze assai interessanti: dal prodotto di reazione si può, per cristallizzazione da alcool, separare una binitro-toluidina fusibile costantemente a 151° ed alla quale, come vedremo in altra Nota, spetta la formula di



in lunghi aghi giallo-arancio, piatti, pieghevoli, plastici come la cera, fusibili a 128° e che per ripetute cristallizzazioni non cambiano più nè l'aspetto nè il punto di fusione; il contenuto in azoto dimostrerebbe essere una binitro-toluidina, epperò altre ricerche di cui riferiremo più dettagliatamente in altra occasione, dimostrano essere una miscela di almeno due binitro-toluidine, cioè



$133^{\circ},8$ dalla quale si era partiti per giungere al noto trinitro-toluene.



dinitro-toluidina fondente a $133,8$ nel corrispondente nitrato di diazocomposto seguendo il modo sopra descritto. Versata la soluzione nitrica sopra ghiaccio finamente diviso, si trattò con cento grammi di cloruro *ramico*. Dopo 12 ore, raccolto il precipitato su filtro, lavato ed essicato, pesava gr. 31. Cioè si ebbe una resa di $94,5\%$ del calcolato teorico. Distillato in cor-

rente di vapore in cui è facilmente volatile e cristallizzato da alcool per lenta evaporazione della soluzione satura si ottiene in bellissimi prismi grossi splendenti quasi incolori fusibili a 75°.

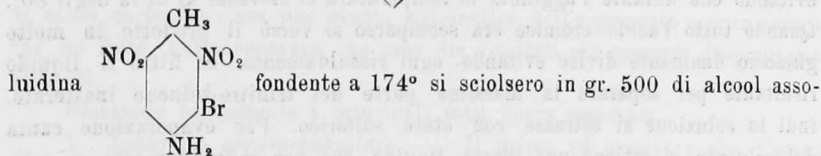
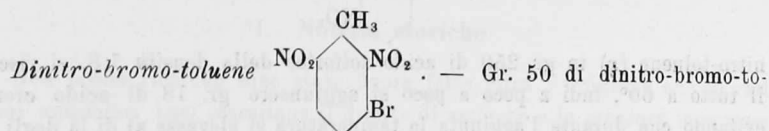
Sottoposti alla determinazione di azoto si ebbe:

Sostanza gr. 0,230.

Azoto cc. 24,8 a $t = 8$ $h = 758$.

” trovato % = 13.

” calcolato per $C_7H_5O_4N_2Cl = 12,93$.



luto a bagno-maria ad una pressione di mezza atmosfera circa sopra la normale, indi si aggiunsero poco a poco cc. 75 di nitrito di etile. Cessato lo svolgimento di azoto, venne distillato il solvente, e il residuo si sottopose a distillazione in corrente di vapor acqueo. Il prodotto distillato, raccolto su filtro, venne purificato sciogliendolo in otto parti di alcool bollente. Per raffreddamento della soluzione alcoolica cristallizza in aghi sottili, bianchi che fondono a 86°,2. Da soluzioni sature a freddo etereo alcooliche si ottengono per lenta evaporazione grandi prismi ben sviluppati quasi bianchi.

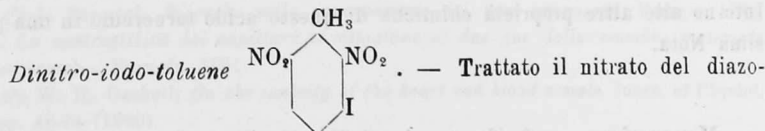
Analizzato il prodotto si ebbe;

Sostanza gr. 0,211.

Azoto cc. 19,8 a $t = 18$ $h = 756$.

” trovato 10,8

” calcolato per $C_7H_5O_4N_2Br$ % 10,72.



composto ottenuto nel modo sopradescritto con un eccesso di ioduro potassico in soluzione acquosa, si ottiene il dinitro-iodo-toluene corrispondente. La purificazione del prodotto si fa distillandolo in corrente di vapore. Nell'alcool caldo è assai solubile e cristallizza per lenta evaporazione in grossi prismi o, se la temperatura di cristallizzazione è un po' elevata, in grossi cristalli costituiti dall'unione di piccole tavole splendenti incolori fusibili a 90°.

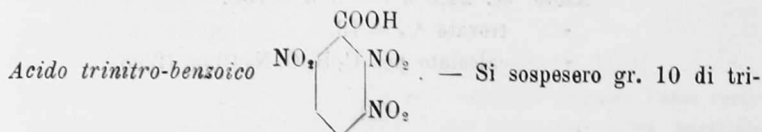
La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,184.

Azoto cc. 14,3 a $t = 10$ $h = 752$.

" trovato % 9,22

" calcolato per $C_7H_5O_4N_3$ % 9,12.



nitro-toluene (η) in gr. 250 di acido solforico della densità 1,8, si riscalda il tutto a 60° , indi a poco a poco si aggiunsero gr. 18 di acido cromatico evitando che durante l'aggiunta la temperatura si elevasse al di là degli 80° . Quando tutto l'acido cromatico era scomparso si versò il prodotto in molto ghiaccio finamente diviso evitando ogni riscaldamento. Si filtrò il liquido risultante per separare la massima parte del trinitro-toluene inalterato, indi la soluzione si estrasse con etere solforico. Per evaporazione cauta del solvente si ottiene una massa liquida che per raffreddamento si solidifica.

Si estrasse questa con acqua a 60° , si filtrò e per raffreddamento della soluzione si ottennero sottili aghi bianchi che, ricristallizzati colle stesse cautele dall'acqua, sono assolutamente puri e fondono a 55° .

Essiccati nel vuoto sotto anidride fosforica perdono il loro splendore e si trasformano in una polvere bianca, poichè perdono l'acqua di cristallizzazione (due molecole); gr. 1,617 di sostanza, dopo 48 ore nel vuoto sotto anidride fosforica perdettero gr. 0,195 cioè il 12,05 %, mentre il calcolato teorico porterebbe ad una perdita in peso corrispondente al 12,29 %. L'acido privo delle sue molecole d'acqua di cristallizzazione fonde a 160° . Appena al disopra di questa temperatura svolge anidride carbonica. Anche se si riscalda per parecchio tempo l'acido cristallizzato dall'acqua a 100° in corrente d'aria si svolge CO_2 e si ha formazione del trinitrobenzolo 1, 2, 4. Intorno alle altre proprietà chimiche di questo acido torneremo in una prossima Nota.

Meccanica. — *Sulla teoria delle distorsioni.* Al prof. E. Almansi. Nota del Socio C. SOMIGLIANA.

Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.