

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Chimica — *Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. X: Sulla nitratura del timolo* ⁽¹⁾. Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio G. PATERNÒ ⁽²⁾.

Nella letteratura chimica si trovano dati assai dubbi sull'esistenza dei vari nitroderivati del timolo. Lallemand ⁽³⁾, che ha descritto alcuni di questi composti, afferma che il binitrotimolo, per ulteriore nitratura, si trasforma nel trinitrotimolo. Armstrong e Rennie ⁽⁴⁾ hanno trovato che, invece del trinitrotimolo, si forma il trinitro-m-cresolo; in tal caso, per l'azione dell'acido nitrico concentrato, viene eliminato il gruppo isopropilico, al posto del quale entra un gruppo nitrico. In seguito G. Maldotti ⁽⁵⁾ ha descritto vari derivati del trinitrotimolo, ma i risultati descritti sono stati subito contraddetti da A. T. Larter ⁽⁶⁾.

Interessandomi conoscere il comportamento del trinitrotimolo, ho cercato di ottenerlo con i metodi di Lallemand e Maldotti, nitrando direttamente il timolo; inoltre ho nitrato gli eteri etilico e metilico del timolo per ottenere i corrispondenti eteri del trinitrotimolo, e su questi ultimi composti ho fermato maggiormente la mia attenzione.

Atcherley ⁽⁷⁾ afferma che, versando l'etere metilico del timolo in un miscuglio nitrico-solfurico concentrato, si ottiene l'etere metilico del trinitrotimolo.

Per risolvere la questione della identità dei composti ottenuti nitrando il timolo e i suoi eteri metilico ed etilico, ho preparati gli eteri etilico e metilico del trinitro-m-cresolo, trattando gli eteri del m-cresolo con una miscela nitrico-solfurica concentrata. I composti sono perfettamente identici, e per l'azione di vari reagenti danno origine agli stessi derivati. Così gli eteri metilico ed etilico del trinitro-composto, ottenuto per nitratura degli eteri

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 16 ottobre 1919.

⁽³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 49, 149 (1857).

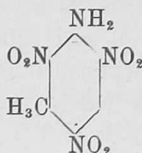
⁽⁴⁾ Chem. News, 47, 115 (1883).

⁽⁵⁾ Gazz. chim. ital., 30, II, 365 (1900).

⁽⁶⁾ Chem. News, 94, 23 (1901).

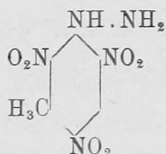
⁽⁷⁾ Ibid., 24, 96 (1871).

del timolo, per azione dell'ammoniaca alcoolica a 60°, danno origine alla 2-4-6-trinitro-5-metil-anilina.



La stessa sostanza, come è noto da parecchio tempo ⁽¹⁾, si ottiene per riscaldamento con ammoniaca alcoolica degli eteri metilico ed etilico del trinitro-m-cresolo.

Con idrato d'idrazina i composti accennati danno origine alla 2-4-6-trinitro-5-metil-fenilidrazina.

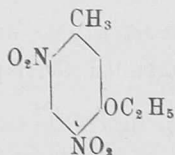


che descrivo in una Nota seguente.

La fenilidrazina reagisce pure con queste sostanze, dando origine ad un identico composto che descrivo pure in altra Nota.

Trattando l'etere etilico del timolo, disciolto in acido solforico concentrato, con acido nitrico fumante e facendo avvenire la nitratura a temperatura piuttosto bassa e in breve tempo, ho separato una sostanza bianca, fusibile a 96-97°, che all'analisi ha mostrato un contenuto in azoto corrispondente all'etere etilico del binitrocresolo. Staedel e Kolb ⁽²⁾ hanno descritto l'etere etilico del binitro-m-cresolo come una sostanza bianca, che fonde a 97°.

Questo composto corrisponde alla formola seguente:



e per ulteriore nitratura si trasforma nell'etere etilico del 2-4-6-trinitro-m-cresolo.

Nitratura del timolato di etile. — L'etere etilico del timolo è stato preparato dal timolo (gr. 45 in 100 cc. di alcool etilico), idrato sodico (gr. 16

⁽¹⁾ W. Staedel e A. Kolb, Ann. Chem., 259, 222 (1890).

⁽²⁾ Ibid., pag. 219.

in 40 cc. di acqua) e joduro di etile (gr. 47). L'etere puro bolle a 222° (H = 750 mm.).

Gr. 10 di etere, disciolti in 20 cc. di acido solforico concentrato, si fanno sgocciolare sopra 25 cc. di acido nitrico della densità 1,48. Temperatura massima 50°. Prodotto dapprima oleoso, che poi solidifica e cristallizza dall'alcool in lamelle che alla luce si colorano in giallo-oscuro; si fonde a 75°.

Gr. 0,1273 di sostanza: cc. 18 di N ($t = 22^\circ$; H = 731,5 mm).

Per $C_9 H_9 O_7 N_3$ N % Trovato 15,85 Calcolato 15,54.

Gr. 10 etere in 20 cc. di acido solforico concentrato e 25 cc. di acido nitrico ($d = 1,51$) Temp. massima di nitrurazione 10°. Aghetti bianchi che fondono a 95-96°.

Gr. 0,1578 di sostanza: cc. 17,7 di N ($t = 23^\circ,5$; H = 723,1 mm).

Per $C_9 H_{10} O_5 N_2$ N % trovato 12,34 calcolato 12,39.

Discioglierlo questa sostanza nell'acido nitrico fumante, mantenendo la temperatura per circa mezz'ora a 50°, questa sostanza si trasforma nel trinitro-composto precedente.

Nitrurazione del timolato di metile. — L'etere è stato ottenuto da timolo e solfato dimetilico. P. eb. 211-212° (H = 745 mm). Nitrato nelle stesse condizioni dell'etere precedente, dà origine a una sostanza colorata leggermente in giallo, che cristallizza dall'alcool in prismi fusibili a 93-94°.

Gr. 0,1227 di sostanza: cc. 17,9 di N ($t = 23^\circ$; H = 733,9 mm).

Per $C_8 H_7 O_7 N_3$ N % trovato 16,32 calcolato 16,34.

Questo lavoro sarà pubblicato per esteso nella *Gazzetta chimica italiana*.

Mineralogia. — *La sellaite del marmo di Carrara* ⁽¹⁾. — Nota di A. PELLOUX, presentata dal Corrisp. F. MILLOSEVICH.

Debbo alla cortesia dei signori De Champs e Caselli, appassionati cultori delle scienze naturali, l'aver avuto in esame un cristallo da essi recentemente acquistato alla cava della Piastra, presso Carrara, cristallo che, per l'abito dimetrico e per il debole potere rifrangente, aveva richiamato la loro attenzione, e che ho identificato con la sellaite.

Trattandosi di un minerale raro, perchè sin qui trovato soltanto nell'anidrite che affiora presso le morene del ghiacciaio di Gebroulaz in Taran-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Museo civico di storia naturale di Genova.