

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Eterificazione degli ossiazocomposti per mezzo del solfato dimetilico* (1). Nota di AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'eterificazione degli ossiazocomposti si soleva, sino ad oggi, fare per mezzo della nota reazione degl' ioduri alcoolici sui sali alcalini dell'azocorpo, però questo processo è alquanto lungo, il rendimento quasi sempre scarso e gli eteri che si ottengono si purificano difficilmente per i prodotti secondari che contemporaneamente si formano.

Allo scopo pertanto di avere più facilmente e con maggior rendimento un certo numero di eteri di alcuni azofenoli, a me necessari per altre ricerche, ho voluto tentarne l'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico, col quale oggi vantaggiosamente si sono sostituiti i metodi di eterificazione dei fenoli, degli acidi, ecc., ed i risultati ottenuti in questo tentativo sono stati invero molto soddisfacenti.

Basta in generale agitare in un imbuto a rubinetto, per breve tempo, la soluzione alcalina dell'azofenolo con un piccolo eccesso sulla quantità calcolata di solfato dimetilico, per avere quasi sempre un abbondante precipitato che raccolto, lavato e cristallizzato una o due volte al più dall'alcool è l'etere puro.

Altre volte invece è necessario variare le condizioni; così ad es. per i derivati azoici ottenuti dai fenoli in cui la posizione *para* all'ossidrilica è occupata da altro radicale e nei quali, come è noto, il gruppo azoico va a fissarsi in posizione *orto*. A causa della proprietà che in tal caso questi ortozocorpi presentano, di essere cioè quasi del tutto insolubili a freddo negli idrati alcalini e di separarsi, durante il raffreddamento, per idrolisi, dal sale che si ottiene all'ebollizione; l'eterificazione di questi composti, a differenza degli isomeri *para*, è alquanto più difficile ed il rendimento talvolta scarso.

In questo caso si può però eterificare l'ossiazo od operando a caldo o meglio partendo dal sale alcalino sciolto in alcool assoluto.

Per quel che riguarda l'eterificazione mediante il solfato dimetilico, dirò che se da molti anni è nota la proprietà di questo etere composto di reagire già a freddo e più rapidamente dei derivati alogenati degli alchili, non solo coll'ossidrilica (2) e cogli aminogruppi (3), ma anche, in determinate

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico dell'Università di Cagliari diretto dal prof. Luigi Francesconi.

(2) Annalen, 309, 186 (1899); Berichte, 33, 2476 (1900); Annalen, 327, 104 (1903); Berichte, 33, 3388 (1900); 35, 1667 (1902); 35, 3901 (1902); 37, 4144 (1904); Mon. 23, 383 (1902); Annalen, 321, 269 (1902); Mon., 25, 476 (1904); Annalen, 310, 244 (1905).

(3) Berichte, 13, 1700 (1880); D. R. P., 102, 634 (1898); Mon., 22, 494 (1901).

condizioni, coi lattoni (<sup>1</sup>), tuttavia non era mai stato applicato, a che io sappia, per eterificare gli ossiazofenoli, gli aminofenoli, ecc.

Parimenti non s'era mai impiegato per ottenere gli eteri degli ossiacidi copulati col diazonio sale, mentre già Dumas e Peligot (<sup>2</sup>) avevano preparato in questo modo, l'etere dell'acido benzoico, Bulow (<sup>3</sup>) quelli dell'acido 3. 5, diossibenzoico, Werner e Seybold quelli di diversi ossiacidi e così molti altri ancora.

Volendo colmare questa lacuna, ho nello stesso tempo trovato un metodo rapido ed elegante per la preparazione degli eteri degli ossiazocomposti e dei derivati azoici degli acidi ossibenzoici (<sup>4</sup>) il cui studio è oggi attivamente seguito in molti Laboratori.

Estenderò ancora lo studio della suddetta reazione ed insieme quella del solfato dietilico su questi composti.

## PARTE SPERIMENTALE.

### p. ossiazocomposti.

#### I. Benzolazofenolo e solfato dimetilico.

Il benzolazofenolo fu preparato nel modo già noto (<sup>5</sup>), diazotando cioè l'anilina (gr. 10 in cc. 22 di HCl al 36 %) con nitrito sodico al 20 % (50 cc.).

Il diazonio sale ottenuto fu versato a poco a poco nella soluzione sodica del fenolo, contenente il fenolo (gr. 10 sciolto in 45 cc. di soda) al 20 %. Si ottiene così subito l'azoderivato che cristallizzato dall'alcool fonde a 150°.

L'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico avviene prontamente ed il rendimento è teorico.

Gr. 4 (1 mol.) dell'azofenolo vengono sciolti in 15 cc. d'idrato potassico al 10 % ( $1\frac{1}{4}$  mol. circa) ed alla soluzione limpida vengono aggiunti cc. 2,19 (d. 1,30) di solfato dimetilico ( $1\frac{1}{4}$  mol. circa).

Si forma, dopo qualche minuto, un intorbidamento che aumenta agitando fortemente il miscuglio in un imbuto a rubinetto.

Lasciato qualche tempo in riposo, questo precipitato viene quindi raccolto su filtro, lavato con soluzione di potassa e con acqua e cristallizzato

(<sup>1</sup>) Patente francese, 291, 690 (1889) E. P., 16,068 (1899) alchilazione di dialchilrodamine; Berichte, 37, 4036 (1904).

(<sup>2</sup>) C., 1835, 279.

(<sup>3</sup>) Berichte, 35, 3901.

(<sup>4</sup>) Vedi Nota seguente.

(<sup>5</sup>) Gazz. chim. 1905, II, 603.

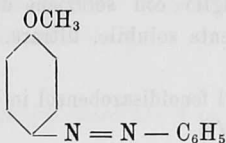
dall'alcool. Si ottiene così facilmente puro in scagliette madreperlacee, giallo-lucenti che fondono a 56°.

Analisi:

Sost. gr. 0,1965; CO<sub>2</sub> gr. 0,5287; H<sub>2</sub>O gr. 0,1088,

	Trovato %	Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>
C.	73,33	73,58
H.	6,15	5,66

È dunque l'etere metilico del benzolazofenolo



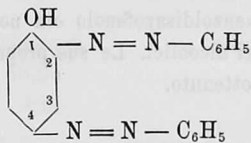
già descritto da Scichilone (1) che lo ottenne per azione dell'ioduro di metile, a ricadere, sul sale potassico dell'azofenolo.

Il prodotto ottenuto è solubilissimo nei solventi organici più comuni, insolubile in acqua e negli idrati alcalini.

Il rendimento, come ho detto, è teorico.

## II. Fenol 2-4 disazobenzol e solfato dimetilico.

Il fenol 2-4 disazobenzol



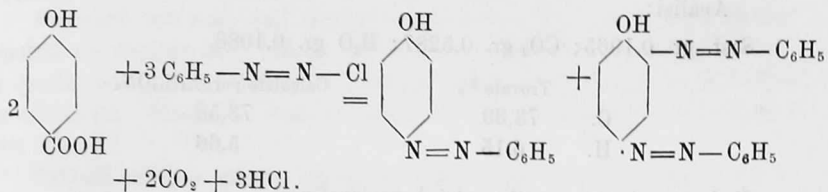
erasi ottenuto per azione del cloruro di diazobenzene sulla soluzione sodica dell'acido p. ossibenzoico.

Come è noto (2), per la spiccata tendenza che nella copulazione coi fenoli ha il gruppo azoico di occupare la posizione *para* rispetto all'ossidrile; nel caso dell'acido p. ossibenzoico in cui questa posizione è occupata dal — COOH, si ha che il gruppo azoico vi si fissa eliminando anidride carbonica e perciò, invece del derivato azoico dell'acido, si ottiene il derivato azoico del fenolo.

(1) Gazz. Chim., XIII, 107.

(2) Berichte, 24, 1695.

La maggior parte delle volte però insieme a detto azocomposto si hanno notevoli quantità di diazofenolo:



Basta far bollire il miscuglio con soluzione di carbonato sodico, in cui il benzolazofenolo è facilmente solubile, filtrare, lavare con acqua il residuo e cristallizzare dall'alcool.

Si ottiene così puro il fenoldisazobenzol in bei cristallini rosso-bruni lucenti che fondono a 131° (1).

La preparazione dell'etere metilico di questo diazofenolo avviene facilmente operando nel modo già descritto.

Gr. 3,02 di benzoldisazofenol vengono sciolti a caldo in 10 cc. di KOH al 10 % ed alla soluzione limpida contenuta in imbuto a rubinetto, vengono aggiunti cc. 1, 2 di solfato. Agitando fortemente, dopo pochi minuti il colore della soluzione cambia, imbrunendo, mentre va formandosi un precipitato abbondante che raccolto dopo qualche tempo, lavato bene con potassa e cristallizzato dall'alcool fonde a 110°.

È una polvere giallo-chiaro, facilmente solubile nei solventi organici, insolubile in acqua e negli idrati alcalini.

Il rendimento è teorico.

L'etere metilico del benzoldisazofenolo era noto ed era stato preparato col solito metodo degli ioduri alcoolici. Le sue proprietà corrispondono esattamente al prodotto da me ottenuto.

### III. Benzolazoguaiacolo e solfato dimetilico.

Il benzolazoguaiacolo è stato preparato e purificato nel modo descritto nella Nota pubblicata in collaborazione con Leonardi (2).

Gr. 4,56 di benzolazoguaiacolo puro, vengono sciolti in cc. 17 di KOH al 10 % ed alla soluzione si aggiungono cc. 2,18 di solfato. Si forma subito un precipitato oleoso che aumenta agitando per lungo tempo l'imbuto a rubinetto.

All'indomani l'olio bruno, quasi nero, viene lavato con potassa fino a che le acque filtrate passano limpide. La parte oleosa tenuta quindi in un miscuglio frigorifero dopo poco si solidifica in una massa rosso-bruna che

(1) Berichte, XXIV, 1695.

(2) In corso di stampa.

facilmente si polverizza. Dall'alcool si presenta in cristallini lucenti rosso-bruni: meglio cristallizza dalla ligroina in mammelloni rosso-granato, fragili: p. f. 53°-54°.

È facilmente solubile in alcool, etere, cloroformio, ligroina, benzina a caldo, ecc., insolubile negli idrati alcalini e nell'acqua.

Il rendimento è quasi teorico.

L'etere metilico del benzolazoguaiacolo, corrispondente al benzolazoveratrol, era noto ed era stato ottenuto col solito metodo degl'ioduri alcoolici da Jacobson, Jaeniche e F. Meyer (1).

Il prodotto però da loro descritto fonde a 44°,5-45°.

Ne studio i prodotti di riduzione.

#### IV. *o. nitrobenzolazoguaiacolo e solfato dimetilico.*

L'*o. nitrobenzolazoguaiacolo* è stato descritto nella Nota già citata (2).

Gr. 3,8 di questo corpo si sciolgono in 20 cc. di KOH al 5%; a soluzione completa si aggiungono quindi cc. 1,5 di solfato dimetilico e come al solito si agita fortemente in un imbuto a rubinetto. Dopo quindici o venti minuti circa si forma un abbondante precipitato pesante, aderente alle pareti, di color bruno, mentre la soluzione primitiva era di un bel colore rosso-granato.

Raccolto all'indomani, lavato con potassa e cristallizzato due volte dall'alcool, si ha puro.

Analisi:

Sost. gr. 0,2582; CO<sub>2</sub> gr. 0,5516; H<sub>2</sub>O gr. 0,1145.

da cui:

	Trovato %	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
C.	58,24	58,53
H.	4,88	4,52

Bellissimi cristallini lucenti, rosso-bruni p. f. 152°; insolubile tanto a freddo che a caldo in acqua e negli idrati alcalini, facilmente solubile nei solventi organici più comuni. Insolubile in acido cloridrico diluito e concentrato; in acido solforico concentrato si colora in rosso-granato vivo e per aggiunta di acqua si ha un precipitato giallo-chiaro, mentre lo stesso saggio fatto coll'azofenolo di partenza dà un precipitato rosso.

#### V. *β. naftilazoguaiacolo e solfato dimetilico.*

Gr. 5,50 di *β. naftilazoguaiacolo* preparato nel modo descritto nella Nota suddetta, vengono sciolti, in un imbuto a rubinetto, in una soluzione di

(1) Berichte, 29, 2686.

(2) In corso di stampa.

gr. 1 di KOH, ed alla soluzione limpida si aggiungono gr. 3 di solfato dimetilico.

Quando le prime gocce di esso cadono nel liquido si nota una viva colorazione azzurro-viola che subito sparisce mentre la soluzione si riscalda sensibilmente.

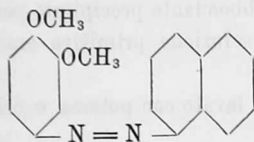
Agitato il miscuglio si forma presto un abbondante precipitato giallo che raccolto, lavato come al solito con soluzione di KOH e con acqua e quindi cristallizzato da alcool, si ottiene subito in bellissimi, lunghi cristalli aghiformi rosso-aranciati che fondono a 103°-105°.

Analisi:

- 1) Sost. gr. 0,1649; CO<sub>2</sub>. gr. 0,4462.
- 2) Sost. gr. 0,1946; CO<sub>2</sub>. gr. 0,5250; H<sub>2</sub>O gr. 0,1035.

Trovato %		Calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C. 73,74	73,53	73,94
H. —	5,90	5,47

Il prodotto ottenuto presenta tutti i caratteri dell'etere metilico del β. naftilazoguaiacolo:



È completamente insolubile negli idrati alcalini tanto a caldo che a freddo ed in acqua, facilmente solubile in alcool e nei solventi organici più comuni.

#### o. ossiazocomposti.

L'eterificazione degli o. ossiazocomposti, come ho già detto, presenta qualche difficoltà che non si ha per i p. ossiazo.

Per evitare perciò l'idrolisi del sale, ho cercato di preparare gli eteri ossidi di alcuni o. ossiazoeugenoli, gentilmente favoritimi dal collega Puxoddu, come di molti altri o. ossiazocomposti che avrò occasione di descrivere nella prossima Nota, facendo la soluzione dell'azocorpo in alcool assoluto e versando questa in una soluzione di alcoolato sodico in piccolo eccesso. Alla soluzione limpida che già a freddo quasi sempre si ottiene, veniva quindi aggiunta, in un imbuto a rubinetto od in una boccia a tappo smerigliato e poi agitando fortemente per qualche tempo, la quantità calcolata di solfato dimetilico.

Talvolta però per accelerare e completare la reazione è necessario riscaldare per qualche ora il miscuglio, dopo di che distillato l'eccesso di alcool il residuo si versa in acqua, si filtra, si lava a lungo con soluzione diluita di potassa e si cristallizza dall'alcool.

Il rendimento, come già ho detto, varia col variare del gruppo azoico copulato col fenolo e dei diversi radicali, positivi o negativi ad essi uniti.

Aggiungerò ancora che di alcuni di questi o. ossiazocomposti, per quanto ne abbia ripetuto la prova, non sono riuscito ad avere gli eteri corrispondenti: sia ciò dovuto alla natura stessa del prodotto (1) od a difficoltà sperimentali è quanto si vedrà meglio nella prossima Nota.

#### VI. *p. bromobenzolazoeugenolo e solfato dimetilico.*

Gr. 2 di *p. bromobenzolazoeugenolo* puro vengono sciolti in circa 50 cc. di alcool metilico assoluto e la soluzione ottenuta si unisce a quella, parimenti in alcool assoluto, di 1 grammo circa di sodio.

Si aggiunge quindi la quantità calcolata in piccolo eccesso, di solfato dimetilico e si riscalda per un'ora circa il miscuglio a bagnomaria. Discacciato l'eccesso di alcool e versato il residuo in acqua si ottiene una massa bruna che dopo lavaggio con KOH, cristallizzata dall'alcool fonde a 92°-94°.

Cristallizzato una seconda volta dal benzolo, insieme con dei cristallini netti di *p. bromobenzolazoeugenolo* inalterato, si ha una massa giallo-chiara costituita da minuti cristallini lucenti che fondono a 92°-94°.

Analisi: Sost. gr. 0,3136; CO<sub>2</sub> gr. 0,6480; H<sub>2</sub>O gr. 0,1384.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br.
C.	56,34	56,50
H.	4,97	4,70

#### VII. *m. xilolazoeugenol e solfato dimetilico.*

Il prodotto era stato ottenuto nel modo descritto da Oddo e Puxeddu (2) e fondeva a 108°. Disciolto in alcool metilico assoluto si aggiunge alla soluzione un piccolo eccesso, sulla quantità calcolata, di metilato sodico sciolto pure in alcool assoluto; quindi a poco a poco il solfato dimetilico in piccolo eccesso riscaldando leggermente. Si agita ancora per qualche tempo il miscuglio e dopo un'ora circa, distillato l'eccesso di alcool si versa il residuo in acqua.

Si forma un precipitato oleoso, che raccolto, lavato e cristallizzato fonde a 56°.

(1) Vedi Gazz. Chim., XXXVI, (1906), parte II, pag. 1.

(2) Gazz. Chim., XXXVI, II, 34.



Analisi:

Sost. gr. 0,4683; CO<sub>2</sub> gr. 1,2612; H<sub>2</sub>O gr. 0,2955.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C.	73,43	73,54
H.	7,01	7,09

L'etere metilico dell'm. xilolazoengenol si presenta come una polvere rosso-mattone costituita da minuti cristallini. Agitato con una soluzione di potassa si colora lentamente in rosso a temperatura ordinaria, più rapidamente alla ebollizione. La soluzione ottenuta, filtrata ed acidificata con acido cloridrico diluito si decolora, mentre si ha un leggero precipitato oleoso che per la piccola quantità non potei riconoscere se era o no l'azoeugenolo primitivo.

**Chimica.** — *Sopra gli idrati del solfuro di sodio.* Nota di N. PARRAVANO e M. FORNAINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il più conosciuto degli idrati del solfuro di sodio è il noveidrato <sup>(1)</sup>. Si trova fatto cenno anche di idrati con 6, 5<sup>1/2</sup>, 5 e 4<sup>1/2</sup> H<sub>2</sub>O, ma le notizie che se ne hanno sono molto scarse e spesso contraddittorie.

Finger <sup>(2)</sup>, mettendo a cristallizzare una soluzione di soda per la quale aveva fatto passare idrogeno solforato, ottenne per primo un composto con meno acqua del noveidrato, e ad esso attribuì la composizione dell'esaidrato. Sabatier <sup>(3)</sup> ripeté la preparazione, ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda, e chiamò invece pentaidrato il sale ottenuto. In seguito Böttger <sup>(4)</sup> ha indicato la preparazione del cinqueidrato da una soluzione alcoolica di soda; ma i risultati analitici che egli riporta, come pure quelli che riporta Sabatier, si avvicinano più alla composizione di un 5<sup>1/2</sup> anziché a quella del 5 idrato. Göttig <sup>(5)</sup>, che si è occupato per ultimo dei gradi di idratazione del solfuro di sodio, ha asserito l'esistenza di idrati con 6, 5<sup>1/2</sup> e 5 H<sub>2</sub>O ottenibili da soluzioni di soda in alcool di diverse concentrazioni.

Del 4<sup>1/2</sup> idrato si sa soltanto <sup>(6)</sup> che si forma per disidratazione del noveidrato nel vuoto sopra acido solforico.

Ultimo nella serie viene il solfuro anidro: il più puro ottenuto è quello di Sabatier che contiene 96,5% di Na<sub>2</sub>S.

<sup>(1)</sup> Dammer II, 2, 148.

<sup>(2)</sup> Pogg. Ann., 128, 635.

<sup>(3)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] 22, 15.

<sup>(4)</sup> Lieb. Ann. 223, 335.

<sup>(5)</sup> Prakt. [2] 34, 229.

<sup>(6)</sup> Sabatier, loc. cit.