

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. — *Un metodo di preparazione dei ditioacidi organici.* Nota del Socio G. BRUNI e di T. G. LEVI ⁽¹⁾.

In una breve Nota pubblicata nel fascicolo di novembre del « Giornale di chimica industriale ed applicata » abbiamo reso noto un metodo di preparazione dei ditioacidi organici che costituisce in pari tempo una reazione generale delle corrispondenti aldeidi e che consiste nel far agire su queste ultime la soluzione acquosa di polisolfuro ammonico.

Questo metodo non è, dal punto di vista teorico, se non una derivazione di quello assai interessante trovato e brevettato da I. Bloch e F. Höhn ⁽²⁾ che consiste nel far reagire sulle aldeidi il persolfuro di idrogeno in presenza di agenti condensanti, come il cloruro di zinco e l'acido solforico. Con esso questi autori poterono ottenere alcuni nuovi ditioacidi aromatici come il ditiosalicilico, il ditioanisico e i loro disolfuri.

Alcuni anni dopo, il sig. G. N. White ⁽³⁾ preparò l'acido ditiobenzoico sciogliendo aldeide benzoica in 16 volte il suo peso di alcool etilico, aggiungendo un eccesso di soluzione di ammoniaca e di zolfo in polvere e saturando poi con idrogeno solforato, prima a freddo e poi a bagnomaria.

Il metodo da noi adoperato è di gran lunga più semplice ed economico, consistendo semplicemente nell'azione del comune solfuro ammonico giallo dei reattivi sulle aldeidi corrispondenti. La presenza dell'alcool è in qualche caso vantaggiosa come solvente delle aldeidi, ma non è affatto necessaria.

Con questo metodo abbiamo anzitutto preparato per controllo alcuni ditioacidi già noti, i loro sali e derivati, e principalmente l'acido ditiobenzoico, i suoi sali di zinco e di piombo e il suo disolfuro; tali composti sono così noti che non è il caso di estendersi.

I. ACIDO DITIOSALICILICO $\text{HOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSSH}$. — È stato preparato per la prima volta da Bloch e da Höhn (loc. cit.). Noi lo abbiamo ottenuto dall'aldeide salicilica diluita con poco alcool e scaldata all'ebollizione con soluzione acquosa di polisolfuro ammonico. Si filtra per liberare il liquido dallo zolfo in eccesso che si è separato e dalle sostanze resinose formatesi; il filtrato

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli (Milano).

⁽²⁾ D. R. P. 214, 888 (27, X, 1908; 20, IX, 1909); Journ. f. Prakt. Chemie (2), 82, 478 e 514 (1910).

⁽³⁾ Proceed. Chem. Soc. 30, 37 (1914).

si acidifica con acido cloridrico diluito e freddo. Per estrazione con etere e successiva evaporazione del solvente si ottiene il ditioacido in massa cristallina di color arancio. Noi abbiamo preparato allo stato di purezza i sali di zinco e di piombo, trattando con soluzioni dei rispettivi acetati la soluzione del ditiosalicilato sodico ottenuta salicificando l'estratto etero con soda caustica diluita.

Ditiosalicilato di zinco. In cristalli aranciati, che si purifica dallo xilolo in cui è però assai poco solubile.

All'analisi ha dato:

Zn = 16.24 % Calcolato 16.21 %.

Ditiosalicilato di piombo. In cristalli rosso-ranciati dal benzolo:

S trovato = 23,54 % Calcolato 23,50 %
Pb " = 37,67 % " 37,99 %.

Disolfuro ($\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSS}$)₂. Lo abbiamo preparato trattando la soluzione del sale sodico con soluzione di iodio in ioduro di potassio. È in cristalli rosso-bruni fondenti a 125–126° come è indicato da Bloch e Höhn.

2. ACIDO DITIOANISICO $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSSH}$. — Preparato per la prima volta da Bloch e Höhn, è stato da noi ottenuto dall'aldeide anisica col procedimento sopra ricordato. Costituisce una massa cristallina rosso-bruna.

Ditioanisato di zinco. Si purifica per soluzione in acetone e successiva precipitazione con acqua (cristalli aranciati). All'analisi ha dato:

Zn = 14,85 % Calcolato 15,17 %
S = 29,79 % " 29,70 %.

Ditioanisato di piombo. Cristalli aranciati, dal toluolo.

Disolfuro ($\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSS}$)₂. Lo abbiamo preparato dal sale sodico con soluzione di ferricianuro di potassio. Cristalli rosa dall'acetone.

Analisi:

S = 34,98 % Calcolato 35,01 %.

Bloch e Höhn danno un punto di fusione 161–163°; noi, dopo quattro cristallizzazioni, abbiamo trovato 150°.

Abbiamo poi potuto preparare vari altri ditioacidi non ancora descritti nella letteratura chimica.

1. ACIDO DITIOPROTECATECHICO $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CSSH}$. — Siamo partiti da aldeide protocatechica commerciale. Si prepara come è sopra indicato e si ottiene come olio rosso-viola scuro che non abbiamo ulteriormente purificato. Abbiamo preparato alcuni derivati di questo acido; essi sono però meno stabili di quelli di altri ditioacidi posteriormente descritti, probabilmente a causa della presenza dei due ossidrili liberi.

Ditioprotocatecato di zinco. Rosso-bruno, solubile in acetone.

Ditioprotocatecato di piombo. Cristalli rosso-bruni solubili in acetone, dalla cui soluzione si separa per aggiunta di acqua. Il sale, anche così cristallizzato, si scompone rapidamente passando a nero.

2. ACIDO DITIOVANILLICO $\text{OCH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CSSH}$. — Si prepara dalla vanillina in modo analogo ai precedenti e costituisce una massa cristallina rossa.

Ditiovanillato di zinco. Di color giallo-ranciato, si cristallizza dallo xilolo bollente:

Analisi:

S = 27,64	Calcolato 27,65 %.
Zn = 14,15	” 14,12 %.

Ditiovanillato di piombo. In cristalli giallo-ranciati solubili in acetone da cui precipita per aggiunta di acqua:

Pb = 34,30	Calcolato 34,23 %.
------------	--------------------

Disolfuro. Lo abbiamo ottenuto dal sale sodico per ossidazione con soluzione di ferricianuro di potassio. Si presenta in cristalli rossi e si purifica dall'acetone:

S = 32,55	Calcolato 32,20 %.
-----------	--------------------

3. ACIDO DITIOELIOTROPICO $\text{O}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CSSH}$. — È stato ottenuto dal piperonalio (eliotropina) in modo analogo ai precedenti ditioacidi come massa cristallina rossa.

Ditioeliotropato di zinco. In aghi rosso-ranciati dal benzolo:

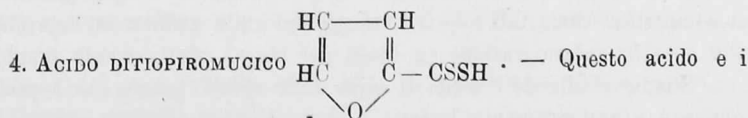
S = 28,11 %	Calcolato 27,89 %.
-------------	--------------------

Ditioeliotropato di piombo. In cristalli ranciati dal toluolo:

S = 21,07 %	Calcolato 21,32 %.
-------------	--------------------

Disolfuro $(\text{O}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CSS})_2$. È stato preparato dal sale sodico con soluzione di ferricianuro potassico. Si presenta in cristalli giallo-verdi solubili in acetone. Dopo 4 cristallizzazioni fonde a 146° in liquido rosso-scuro:

S = 32,76 %	Calcolato 32,52 %.
-------------	--------------------



suoi sali di zinco e di piombo erano stati preparati, per quanto non allo stato puro, alcuni mesi or sono nel nostro laboratorio dal dott. E. Romani, che allora ne faceva parte, col metodo di Bloch e Höhn. Il tentativo di preparare il disolfuro era allora fallito.

Noi lo abbiamo ora preparato con ottimo rendimento trattando il furarolo con soluzione acquosa di polisolfuro ammonico senza nessuna aggiunta di alcool e seguendo il procedimento già indicato. Esso costituisce un olio di un bel colore rosso-violaceo molto simile al ditiobenzoico, di cui è però molto più stabile.

Ditiopiomucato di zinco. In cristalli ranciati, dal benzolo.

All'analisi ha dato:

Zn = 18,46 %	Calcolato 18,61 %
S = 36,48 %	" 36,46 %.

Ditiopiomucato di piombo. In cristalli rosso-ranciati, dal toluolo:

Pb = 42,18 %	Calcolato 41,99 %.
--------------	--------------------

Disolfuro (C₄H₃O.CSS)₂. In cristalli rosso-porpora, dall'acetone:

S = 44,83 %	Calcolato 44,79 %.
-------------	--------------------

Fonde in liquido rosso-scuro a 89°₅ 90°₅.

I sali e i disolfuri di queste sostanze presentano qualche interesse pratico come acceleranti della vulcanizzazione della gomma. Come è stato dimostrato da Bruni e Romani (1) e da Bedford e suoi collaboratori, le sostanze

che contengono gli aggruppamenti $\begin{matrix} \text{S} - \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} - \end{matrix}$ e $\begin{matrix} \text{S} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{S} - \end{matrix}$ sono energici

acceleranti e i disolfuri relativi sono anche autoacceleranti, ossia sono capaci di vulcanizzare da soli cedendo una metà del loro zolfo senza intervento di zolfo estraneo. Era quindi facile prevedere che anche i prodotti qui descritti avrebbero avuto la stessa proprietà. Infatti tutti i sali di zinco dei ditiocidi aromatici sono acceleranti anche a bassa temperatura; questa azione è assai energica per i sali degli acidi ditiobenzoico, ditiocianico, ditiocelotropico e ditiopiomucico; un po' meno per i sali del ditiovanillico ed è debole per quelli degli acidi ditiosalicilico e ditioprotocatechico. Questa azione, per quanto debole, persiste però sempre anche a bassa temperatura.

I disolfuri dei ditiocidi aromatici sono tutti acceleranti più forti dei rispettivi sali di zinco. L'ordine approssimativo della loro energia è quello sopra accennato, e fra essi il disolfuro del ditiopiomucico presenta un potere accelerante notevolissimo. Sono pure tutti autoacceleranti, per quanto alcuni si comportino come tali solo se sono aggiunti alla gomma in notevole quantità o se la vulcanizzazione ha luogo per tempi relativamente lunghi.

Stiamo studiando il modo di agire delle aldeidi grasse, che è però meno semplice e profondamente diverso.

Possiamo però dire che i sali e i disolfuri dei ditiocidi grassi, per es. dell'acido ditiocetico, si comportano alla vulcanizzazione in modo analogo ai ditioderivati aromatici.

(1) Questi Rendiconti, 1921, I, 307.