

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 18 novembre 1923.*

V. SCIALOJA, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

**Chimica.** — *Reazioni di alcune guanidine sostituite collo zolfo* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio G. BRUNI e di TULLIO G. LEVI <sup>(2)</sup>.

Alcuni derivati di sostituzione della guanidina hanno acquistato negli ultimi tempi un notevole interesse pratico, dato il loro impiego come acceleranti della vulcanizzazione nell'industria della gomma. Tra essi il più importante è la difenilguanidina simmetrica che viene oggi prodotta e messa in commercio in grandi quantità; molto minore importanza ha la trifenilguanidina simmetrica.

È quindi interessante il determinare quali siano le reazioni che possono accadere nelle mescolanze di queste sostanze con gomma e zolfo durante la vulcanizzazione al fine di conoscere il meccanismo della accelerazione della medesima.

È ben noto come uno di noi assieme a E. Romani abbia indicato la causa del potere accelerante di talune tiouree sostituite (tiocarbanilide, monofeniltiourea) nel fatto che esse reagendo in condizioni opportune con zolfo formano il mercaptobenzotiazolo, il cui sale di zinco in presenza di altro zolfo può dar luogo alla formazione del disolfuro corrispondente, il quale secondo la nostra ipotesi sarebbe il vero vulcanizzante <sup>(3)</sup>.

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

<sup>(2)</sup> La presente Nota pervenne all'Accademia, chiusa in un piego suggellato, il 16 settembre 1923; e il piego venne aperto dal Presidente, in seguito a richiesta del Socio G. Bruni, nella seduta del 4 novembre successivo.

<sup>(3)</sup> G. Bruni e E. Romani, questi Rendiconti, (5), 30, 1° sem., 337 (1921); Giornale di chim. ind. e applicata, agosto 1921; E. Romani, Gazz. chim. ital., 52, I, 29 (1922).

La formazione di mercaptobenzotiazolo fu scoperta e pubblicata indipendentemente da Bedford e Sebrell<sup>(1)</sup>, i quali concordano perfettamente con noi nella parte sostanziale, per quanto la loro interpretazione del meccanismo intimo della vulcanizzazione sia diversa. Non intendiamo qui discutere su questo punto su cui uno di noi tornerà fra poco.

Si presentava ora naturale la questione se le guanidine sostituite aromatiche, che presentano lo stesso scheletro delle corrispondenti tiouree, diano luogo alla medesima reazione. Rendiamo qui conto per ora di esperienze compiute scaldando queste sostanze con zolfo a diverse temperature e in diverse condizioni.

1°) *Difenilguanidina simm. + zolfo.* — Abbiamo operato anzitutto in condizioni analoghe a quelle in cui si forma il mercaptobenzotiazolo a partire dalla tiocarbanilide, e cioè in tubo chiuso a 260°-270°.

La difenilguanidina pura veniva introdotta in tubi chiusi mescolata con un peso metà del suo di zolfo e i tubi venivano scaldati in stufa alle temperature indicate per circa 3 ore. Aprendo i tubi si ha forte sviluppo gassoso costituito da ammoniaca e da idrogeno solforato. Il prodotto di reazione ha aspetto pecioso giallognolo e si estrae ripetutamente con soda bollente al 10%; rimane indietro una resina a cui accenneremo poi.

La soluzione alcalina diluita per aggiunta di acido cloridrico diluito precipita il mercaptobenzotiazolo in fiocchi gialli, i quali si possono purificare lavando ripetutamente con solfuro di carbonio per asportare lo zolfo in eccesso, e quindi sciogliendo in acetone, scolorando con carbone animale e precipitando con acqua. La purificazione si può anche fare per cristallizzazione dell'acido acetico al 50%.

Il mercaptobenzotiazolo venne identificato per suo punto di fusione (169°-174°) e all'analisi (zolfo trovato 38,02%, calcolato 38,34). Inoltre per azione del bicromato potassico in soluzione acetica sulla soluzione pure acetica del prodotto si ottiene il corrispondente disolfuro p. f. 180°. Il rendimento è abbastanza soddisfacente. Resta così dimostrato che la difenilguanidina dà con zolfo ad alta temperatura in tubo chiuso lo stesso prodotto che la tiocarbanilide. Il meccanismo della reazione è in questo caso evidentemente meno semplice.

Abbiamo ora voluto operare a temperature più basse, ossia in condizioni che si accostino di più a quelle delle vulcanizzazioni pratiche.

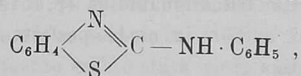
Abbiamo operato su una mescolanza di gr. 50 di difenilguanidina pura con gr. 25 di zolfo cristallizzato sciolto in gr. 100 di anilina, facendo bollire a ricadere per 20 ore. Si ha un abbondante e regolare sviluppo di ammoniaca, assieme a piccole quantità di idrogeno solforato. Il prodotto della reazione si presenta come una poltiglia cristallina verdognola, che si può libe-

(1) Jour. ind. eng. chem., 1922, 25.

rare dall'anilina spremendo alla pompa e lavando con acido acetico diluito, oppure distillando l'anilina in corrente di vapor d'acqua.

Il prodotto così ottenuto è pastoso e dimostra subito di essere diverso da quello ottenuto in tubo chiuso, non essendo solubile in alcali, ma bensì in acidi. Lo abbiamo purificato per estrazione ripetuta all'ebollizione con acido acetico al 50 %. Per raffreddamento della soluzione cristallizza in lunghi aghi un prodotto bianco, che viene lavato con acqua e poi ripetutamente con solfuro di carbonio per eliminare le tracce di zolfo eventualmente presenti. Il prodotto che si ottiene con ottimo rendimento fonde a 150°-153°. Si può purificare ulteriormente scaldandone la soluzione acetonica con nero animale e precipitando con acqua; e fonde allora a 157°.

Esso ha dimostrato di essere l'*anilino-benzotiazolo*



preparato per la prima volta da A. W. Hofmann<sup>(1)</sup>, che lo ottenne per azione del clorofenilsenfolo più anilina e che ha pure il p. f. 157°. Jacobson e Frankenbaker<sup>(2)</sup> lo ottennero da fenilsenfolo e azobenzolo in tubi chiusi e danno il p. f. 159°. Hegershoff<sup>(3)</sup> lo preparò da tiocarbanilide in cloroformio con bromo e per idrolisi con carbonato sodico del prodotto di addizione del bromo colla tiocarbanilide. Rassow e Dohle<sup>(4)</sup> lo ottennero in tracce assieme al benzotiazolo, al mercaptobenzotiazolo e ad altre sostanze per azione dello zolfo sulla dimetilanelilina.

Il metodo di preparazione dato da noi è di gran lunga superiore ai precedenti per il rendimento e per la facile purificazione del prodotto.

Analisi:

gr. 0,2409 di sostanza diedero gr. 0,2462 di BaSO<sub>4</sub>.

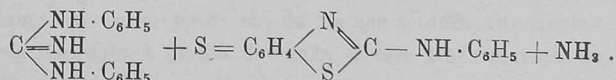
Trovato S 14,04 %;

Calcolato 14,18.

Abbiamo preparato il picrato di questa base dalla sua soluzione alcoolica con soluzione acquosa satura a freddo di acido picrico. Esso fonde a 222° in accordo coi precedenti autori.

Abbiamo pure preparato l'acetilderivato scaldando la sostanza con anidride acetica. Per raffreddamento si ottiene l'acetilderivato fusibile a 162-163°.

La reazione per cui esso prende origine è evidentemente la seguente:



L'anilina mostra quindi di compiere solo funzione di solvente.

<sup>(1)</sup> Ber., 12, 1130 (1879).

<sup>(2)</sup> Ber., 24, 1410 (1891).

<sup>(3)</sup> Ber., 36, 3127 (1903).

<sup>(4)</sup> Journal f. prakt. Ch., (2), 93, 183 (1916).



La reazione è quindi diversa di quella che avviene a più alta temperatura, per quanto anche in questo caso si origini l'anello tiazolico, che si dimostra di così facile formazione con sostanze aromatiche svariate in presenza di zolfo.

Non vogliamo escludere che anche in queste condizioni si formino piccole quantità di mercaptobenzotiazolo, ma certo esso non si produce, se mai, che in proporzioni minime.

Inversamente però è certo che l'anilino-benzotiazolo si forma in piccola quantità accanto al mercaptobenzotiazolo anche a 270° in tubi chiusi. Esso si trova appunto nella resina non estraibile con alcali a cui abbiamo accennato prima.

II<sup>o</sup>) *Altre guanidine sostituite.* — Abbiamo operato colla monofenilguanidina (p. f. 60°) e colla trifenilguanidina (p. f. 143°) *simm.* trattandole con zolfo in tubi chiusi a 270° in modo perfettamente analogo a quello tenuto colla difenilguanidina.

Il prodotto ottenuto è stato in entrambi i casi il mercaptobenzotiazolo, che è stato identificato come già è detto sopra. Il rendimento è buono colla monofenilguanidina e cattivo colla trifenilguanidina.

Resta così dimostrato che questi composti azotati aromatici, trattati con zolfo in diverse condizioni, danno origine a composti zolfo-azotati contenenti l'anello tiazolico. Prodotti greggi di reazioni di questo tipo vennero già proposti come acceleranti della vulcanizzazione da C. W. Bedford<sup>(1)</sup>, che però non dà alcuna spiegazione teorica circa la natura delle reazioni stesse e delle sostanze che si originano.

*Nota durante la correzione delle bozze.* Dopo il deposito della presente Nota in plico suggellato come sopra accennato, è apparso nel numero di Ottobre del Journ. of Amer. Chem. Soc., un lavoro dei sigg. Sebrell e Bord in cui si rende nota la formazione dell'anilino-benzotiazolo come prodotto secondario dell'azione dello zolfo sulla tiocarbanilide in tubo chiuso. Su questo punto torneremo altrove. Frattanto abbiamo creduto necessario pubblicare la presente.

<sup>(1)</sup> Brev. Amer. U. S. Patent, I, 371, 662; I, 371, 663; I, 371, 664 (15 marzo 1921); I, 418, 772 (6 giugno 1922).