
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA, ERNESTINA
DUBINI PAGLIA

**Su alcuni prodotti di ossidazione degli acidi
aril-ditio-carbazici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.6, p. 737-741.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_6_737_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 21 giugno 1967

Presiede il Presidente BENIAMINO SEGRE

NOTE DI SOCI

Chimica. — *Su alcuni prodotti di ossidazione degli acidi aril-ditiocarbazici* (*). Nota preliminare di LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA e ERNESTINA DUBINI PAGLIA, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

SUMMARY. — Preliminary results of oxidation of aril-dithiocarbazic acids
 $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CS}_2\text{H}$

by means of hydrogen peroxide are reported.

A new series of products which correspond to a stoichiometric composition



was found. These products were reduced to 1,5 diaryl-thiocarbohidrazides.

Le indagini già da noi comunicate sui ditiocarbazati e sui nitroso-ditiocarbazati di ferro ⁽¹⁾, ci hanno portato alla presente ricerca sui processi di ossidazione degli acidi aril-ditiocarbazici ⁽²⁾.

Premettiamo che finora non si possedeva alcun dato sulle ossidazioni che ora esponiamo. Come primo orientamento abbiamo considerato, per confronto, quelle dei ditiocarbammati, operate con bromo, iodio, acqua ossigenata, ecc.

(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio « L. Cambi » del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 maggio 1967.

(1) « Questi Rend. », (VIII), XL, 748 (1966).

Vedi anche: L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA, G. BARGIGIA e G. CRESCENTINI: « Chimica e Industria », 48, 685 (1966).

(2) Ricordiamo che col termine di ac. ditiocarbazici ci riferiamo alla serie degli acidi detti idrazinditiocarbonici della vecchia letteratura: RHN.NH.CS.SH.

da M. Freund e Collab., che risalgono al 1895 ⁽³⁾: ricerche completate in parte, per alcuni aspetti, da J. Braun, pure da vecchia data ⁽⁴⁾.

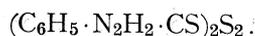
I due Autori si completano a vicenda: il primo ha illustrato soprattutto le ditio-azolidine, ottenute dai ditiocarbammati delle ammine primarie, dagli isosolfocianuri ed anche dai disolfuri dei tiourami. J. V. Braun precisava le reazioni che recano ai disolfuri dei tiourami e agli isosolfocianuri, superando la formazione delle ditioazolidine ⁽⁵⁾.

Le peculiari reattività dei radicali idrazinici rendono ovviamente più delicate e complesse le ossidazioni di cui ci occupiamo; con frequente formazione di miscele difficilmente separabili nei componenti, anche instabili.

Le esperienze che presentiamo si riferiscono alle ossidazioni operate da H₂O₂.

Il solvente impiegato influisce notevolmente sull'andamento del processo. Precisiamo:

i) *Disolfuri di tiourami carbazici.* - Li ottenemmo dalla soluzione acquosa diluita di fenilditiocarbazato ammonico, per trattamento con eccesso di peridrolo (H₂O₂ al 35 %) diluito in acido acetico glaciale. Si opera a temperatura di 15-20° C.: precipita un prodotto giallo microcristallino che, lavato a freddo con benzene, lascia un residuo solido incolore, la cui composizione corrisponde al disolfuro del tiourame fenilditiocarbazico:



Tale prodotto si decompone, più o meno lentamente, e la massa, ripresa con alcool assoluto, ha fornito con rese scarse, la ben nota 1,5-difeniltiocarboidrazide, cristallina, fondente a 150°, che genera ditizone col trattamento classico di E. Fischer.

Appare probabile che, in questo caso, il prodotto primario dell'ossidazione sia in effetto il disolfuro del tiourame carbazico, che si scinde di poi generando la tio-carboidrazide. Il derivato tiouramocarbazico manifesterebbe instabilità relativamente notevole, rispetto a quelli ditiocarbammici.

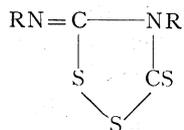
I solfuri tiouramici cui accenniamo sono oggetto di nostre ulteriori ricerche.

ii) *L'ossidazione ai derivati Ar₂C₂H₂N₄S₃* ⁽⁶⁾. - Questi composti corrisponderebbero, in senso lato, alle ditio-azolidine sopra citate, ma si differenziano notevolmente. *Costituiscono una nuova serie di sostanze.*

(3) « Liebig's Ann. Chem. », 285, 166; 184 (1895), « Ber. », 32, 2212 (1899).

(4) « Ber. », 33, 817 (1902).

(5) La struttura primaria delle ditioazolidine, generalmente ammessa è quella



cioè di 4-alkil-5-alkilimmino-1,2,4-ditioazolidina-3-tione. I derivati arilici risultano analoghi.

(6) Nella attesa di precisarne la costituzione chiamiamo questi prodotti col termine indefinito di tetrazo-tritio-derivati, ovviamente senza riferimento alla struttura effettiva.

L'ossidazione si opera come sopra con H_2O_2 , ma con gli arilditiocarbazati di ammonio disciolti in metanolo. Alla soluzione, raffreddata a -5° , si aggiunge rapidamente il peridrolo diluito in acido acetico glaciale nel rapporto $2 H_2O_2 : 1$ ditiocarbazato. Dopo qualche minuto precipita il composto cristallino, giallo aranciato-dorato che, separato e asciugato su filtro alla pompa, viene estratto con acetone; residua solfo. Dalla soluzione acetonica con etere di petrolio $30^{\circ}-50^{\circ}$, lentamente cristallizza il derivato stesso che viene purificato per ulteriore analogo trattamento, e meglio per ricristallizzazione da $CHCl_3$.

Il composto fenilico corrisponde a:



fonde a 104° con decomposizione. Il peso molecolare in acetone, per via tensiometrica è risultato 295, in toluolo 330 (teorico 332).

La stessa preparazione venne finora estesa, oltre al derivato fenilidrazinico di cui sopra, al p. toлилico; p. clorofenilico; p. bromofenilico.

La tabella seguente riassume i dati analitici e i caratteri dei derivati stessi, che indichiamo provvisoriamente con il termine tetrazotritio-derivati carbazici.

TABELLA I.

Ossidazione con H_2O_2 e acido acetico glaciale.

(in soluzione metilalcolica dell'arilditiocarbazato $(Ar-NH-NH-CS \cdot S)^-(NH_4)^+$ (*).

Ar-ditiocarbazati	C	H	N	S	Br	Cl	P.F. °C	Colore	P. Mol. (**)	
									trov.	calc.
1) Fenilidrazinico:										
$C_{14}H_{12}N_4S_3$	trov. %	50,57	3,60	16,88	28,96		104 d	giallo arancione	330	332
	calc. %	50,58	3,64	16,85	28,93					
2) p. toлилidrazinico:										
$C_{16}H_{16}N_4S_3$	trov. %	53,32	4,28	16,03	26,38		100 d	id.	390	360
	calc. %	53,30	4,47	15,55	26,68					
3) p. Br-fenilidrazinico:										
$C_{14}H_{10}N_4S_3Br_2$	trov. %	34,14	2,05	11,40	19,99	32,47	125 d	giallo carico	550	490
	calc. %	34,30	2,05	11,43	19,62	32,60				
4) p. Cl-fenilidrazinico:										
$C_{14}H_{10}N_4S_3Cl_2$	trov. %	42,05	2,59	13,89	23,54		110 d	id.	416	401
	calc. %	41,89	2,51	13,96	23,96		17,27 17,67			

(*) I quattro derivati sono affatto simili, per colore e comportamento chimico. I termini alogenati N° 3, N° 4 presentano maggiori difficoltà alla preparazione e alla purificazione. Appaiono meno stabili dei precedenti. Può assumersi come tipo il derivato della fenilidrazina, N° 1: cristallino, giallo aranciato a riflessi dorati; diamagnetico; molto solubile in tetraidrofurano e diossano; solubile in acetone e in dimetilsolfossido; poco solubile in cloroformio e in altri solventi clorurati a freddo, più a caldo; poco solubile in benzolo e toluolo a freddo, più a caldo; insolubile in acqua. In soluzione tende sempre a decomporsi: più velocemente nei solventi polari. Fondono tutti con decomposizione.

(**) Peso molecolare in toluolo a 65° .

I caratteri chimici dei tetrazo-tritioderivati carbazici.

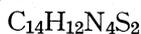
I derivati di cui alla tabella sopra riportata si presentano affatto omologhi: riferiamo su alcuni caratteri chimici più salienti:

i) *La riduzione a 1,5-diaril-tio-carboidrazide si attua con tutti i derivati sopra indicati.* - Il tetrazotritioderivato viene disciolto in tetraidrofurano: la soluzione si dibatte, dopo cauta acidificazione con ac. solforico, con amalgama di zinco, che la decolora. Si libera H_2S e si avverte la formazione di tioformaldeide.

La soluzione in tetraidrofurano contiene la *1,5-diaril-tio-carboidrazide*, riconoscibile per la trasformazione in ditizonato di zinco rosso-viola, dopo trattamento con potassa. Abbiamo estratto il ditizonato di zinco, tipico.

ii) *L'azione dell'acido cloridrico.* - I derivati di cui sopra non manifestano caratteri né acidi né basici, in sospensione acquosa. Con alcali, anche molto diluiti, si decompongono generando prodotti colorati complessi, che finora non abbiamo isolato in stato di sufficiente purezza.

In soluzione di tetraidrofurano sommano gli idracidi, perdono solfo e generano cloridrati incolori, che l'acqua decompone fornendo derivati non alogenati, pure incolori. Dal cloridrato del derivato fenilico ottenemmo il prodotto corrispondente alla formula:



contenente i radicali fenilidrazinici, solubile in alcool metilico, etilico e acetone, insolubile in cloroformio e benzolo. Il composto *con il trattamento riducente sopra indicato non genera la 1,5-difeniltiocarboidrazide.*

iii) *Gli spettri I. R. dei tritioderivati.* - L'esame dello spettro I.R. del derivato fenilico presenta a 3300 cm^{-1} la banda riferibile alla vibrazione di « stretching » dell'NH e a $1550, 1260, 1140\text{ cm}^{-1}$ quelle attribuibili al gruppo $-N=C=S$ (7).

iv) *Gli spettri N.M.R.* - Gli spettri NMR hanno attestato nei derivati 1, 3, 4 della tabella precedente, oltre agli idrogeni aromatici, un segnale corrispondente a 1 H rispettivamente a 610, 606 e 618 c.p.s., che scompare trattando i prodotti con acqua deuterata. Nel caso del derivato toluico si sono svelati anche i 6 H dei due metili.

Le misure vennero effettuate in dimetilsolfossido, in cui i prodotti dopo breve tempo si alterano mentre i segnali NMR variano di intensità.

I risultati rendono comunque indiscutibile la presenza di almeno un gruppo immidico, $=NH$, nella molecola $Ar_2C_2H_2N_4S_3$. Saranno discussi, riferiti nel dettaglio sperimentale, in una prossima Nota, unitamente a quelli degli spettri I.R. (8).

(7) Gli spettri I.R. sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 21; prisma NaCl.

(8) Gli spettri N.M.R. sono stati registrati con uno spettrografo Perkin-Elmer R 10.

v) *Conducibilità elettrica.* – Venne misurata per il derivato fenilico, in soluzione di metanolo anidro.

Il tritioderivato non presenta conducibilità significativa, non genera cioè ioni in soluzione.

La struttura dei tritiocarbazoderivati.

I dati da noi finora reperiti non ci consentono di definire una struttura. D'altra parte, la mole e l'interesse dei risultati di cui sopra ci inducono a renderli noti.

È fuori discussione che la molecola dei tetrazotritioderivati contenga due residui fenilidrazinici, collegati in modo da generare per semplice riduzione la 1,5-difeniltiocarboidrazide (v. punto *i* precedente). Appare anche accertato che l'assieme difenilidrazinico si trasferisca nei prodotti di demolizione ad opera degli idracidi.

Il peso molecolare indica un monomero; la conducibilità elettrica in metanolo non attesta una dissociazione di un dimero supposto in due ioni a cariche opposte.

Si presenta però la difficoltà data dallo spettro NMR che indica un solo idrogeno attivo, riferibile a NH mentre tutte le formule possibili con le valenze attribuibili a C; N; S (C^{IV} ; N^{III} ; S^{II}) implicano la presenza di due *idrogeni idrazinici*.

Al limite, non possiamo escludere che i due H, trovandosi in posizioni diverse, si manifestino con intensità assai diverse, e che uno di essi sfugga all'esame NMR stesso.

Le ricerche proseguono.