
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-ditiocarbazici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.6, p. 436–441.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_6_436_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/>

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

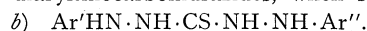
SUMMARY. — Investigations on oxidation products, previously obtained by the Authors (Rend. (VIII), XLII, 737 (1967)) from dithiocarbazic acids, have been extended. The probability of the two forms:



has been discussed, on the basis of the cleavage, also discovered by the Authors, of primary and secondary amines and arylhydrazines. These cleavages lead to sulfur and arylsemicarbazides, when starting from amines:

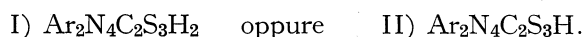


and to diarylthiocarbohidrazides, when starting from arylhydrazines:

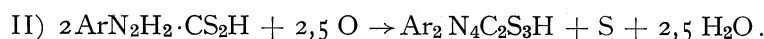
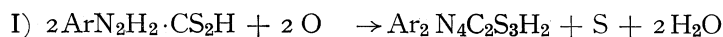


Reported reactions are quite general for all derivatives of type *a*) or *b*), which have been prepared.

1. Nella Nota precedente, preliminare ⁽¹⁾, abbiamo riferito sui prodotti di ossidazione degli acidi aril-ditiocarbazici, ottenuti per azione dell'acqua ossigenata, aventi formule brute:



Il processo può riportarsi allo schema seguente, assumendo che l'ossidazione si arresti all'idrogeno idrazinico e al solfo, in accordo con il comportamento chimico dei derivati stessi:



Abbiamo già indicato, nella Nota precedente, che l'ambiguità fra I) e II) deriva dagli spettri NMR recanti alla formula II con 1 H, mentre i fatti chimici finora reperiti inducono alla I, con 2 H.

Le nostre ricerche, che procedono nel campo chimico-fisico, non ci hanno tuttora portato a risultati definitivi. Abbiamo però individuato le nuove reazioni che esponiamo e che valgono per la discussione che segue.

2. *La scissione con le ammine primarie e secondarie, e le idrazine aril-monosostituite dei prodotti* $\text{Ar}_2\text{N}_4\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. — La scissione da noi scoperta è tipica per i derivati di cui sopra. Si attua semplicemente miscelandoli, in solventi vari,

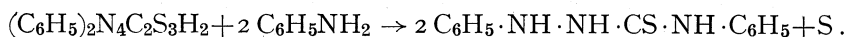
(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio « Livio Cambi » del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1967.

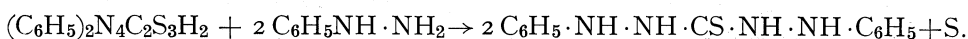
(1) Questi « Rendic. », (8°), XLII, 737 (1967).

con le ammine e le idrazine. È rapida, leggermente esotermica. In generale è più netta dal lato quantitativo con le aril-ammine; le alchil-ammine, con la loro più spiccata alcalinità, inducono decomposizioni secondarie.

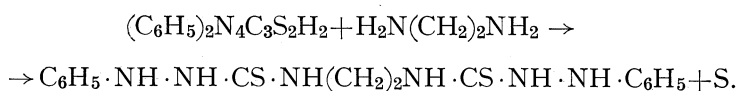
Assumiamo, come tipo, l'azione dell'anilina con il difenil-tetrazoderivato, assumendo la formula I) a due atomi di idrogeno: si ottiene, con rendimento fino all'85 %, la 1,4-difenil-tiosemicarbazide, rispetto alla reazione:



Analogamente, dalla fenilidrazina ottenemmo la 1,5-difenil-tiocarbazide, con alte rese:



L'etilendiammina reagisce, formando la tiodisemicarbazide finora non nota:



L'idrazina ci ha portato alle triidrazidi, pure esse finora non descritte:



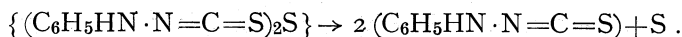
La reazione con l'ammoniaca, porta alle 1-aril-tiosemicarbazidi, come:



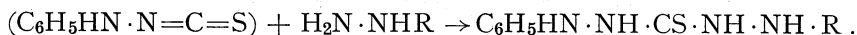
Le scissioni che esponiamo sono comuni a tutti i diaril-tetrazotritioderivati da noi preparati; con tutte le ammine e le idrazine sperimentate. Le tavole che più oltre riportiamo riguardano i prodotti studiati ⁽²⁾.

3. Il meccanismo della scissione con le ammine e la struttura dei diaril-tetrazo-tritioderivati.

Se si assume la formula I), con due atomi di idrogeno, i diariliderivati possono « formalmente » considerarsi come un solfuro labile risultante da due moli di anil-isosolfocianuro e solfo, tendente ad associarsi come ⁽³⁾:



È ben nota la reattività degli isosolfocianuri con le ammine, recante alle uree N, N'-sostituite. Nel nostro caso si verificherebbe:



(2) Sulle tiocarboidrazidi idraziniche ed etilendiamminiche riferiremo in una prossima nota.

(3) Avvertiamo che non abbiamo ancora isolato l'anil-isosolfocianuro, e che non intendiamo affermare l'esistenza dello stesso isosolfocianuro nel nostro diaril-tetrazoderivato.

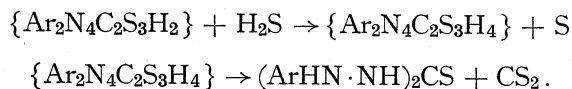
La scissione che illustriamo ripresenta il problema della struttura in riferimento agli atomi di idrogeno: formula I); formula II). Con la *prima*, la scissione richiede un apporto di 1 *H*, ceduto da l'ammina o idrazina reagente, per ogni residuo —CS— del prodotto finale; con la *seconda* sarebbe necessario l'apporto di 1,5 *H* per ogni residuo —CS— della tiocarboidrazide finale.

Nel secondo caso, l'idrogeno dovrebbe essere fornito dalla ossidazione di una frazione del solfo che si libera; oppure da una scissione a idrogeno dei residui idrazinici. Tutto questo finora non l'abbiamo verificato. Per contro le scissione con le ammine, seguite quantitativamente, ci hanno indicato, nei casi di più agevole separazione dei prodotti, come ad esempio per l'anilina e omologhi, rapporti fra solfo e semicarbazide ⁽⁴⁾: 0,9 S : 2 Mol-semicarbazide.

L'indagine che esponiamo rende probabile la formula prima.

4. Le tabelle seguenti riportano i prodotti, semicarbazidi e tiocarboidrazidi da noi ottenuti nelle esperienze sopra riportate.

5. *L'azione dell'idrogeno solforato sui derivati* $\text{Ar}_2\text{N}_4\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. - L'idrogeno solforato induce rapida decolorazione nelle soluzioni 50 % alcool assoluto-tetraidrofurano dei tetrazoderivati. Controllando la reazione, evitando l'eccesso del reagente, dalle soluzioni si estraggono, cristalline, le 1-5,diaril-tiocarbonidrazidi, corrispondenti al derivato di partenza. Il processo segue lo schema brutto, riferito al derivato I) con 2 *H*:



Verificammo in effetto la formazione del solfuro di carbonio.

Le 1,5-diaril-tiocarbonidrazidi vennero riconosciute con le analisi e i caratteri propri, compresa la trasformazione nei *ditizoni* corrispondenti.

Questo processo è affatto analogo a quello della riduzione con amalgama di zinco in mezzo acido, indicata nella Nota precedente ⁽⁵⁾. Vale ad attestare la presenza nei nostri tetrazoderivati di un assetto recante per riduzione al radicale $\text{ArNH} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CS} \text{---}$.

6. *Esperienze.* - Verranno descritte nel dettaglio altrove. Qui riportiamo i tre casi tipo ammoniaca; anilina; fenilidrazina.

i) *Ammoniaca.* A g 2,2 del fenil-tetrazoderivato $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_4\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ sospesi in 40 cc. di etere si aggiungono 10 cc. di ammoniaca alcoolica 1,4 M. Precipita la semicarbazide, che si purifica disciogliendola in alcool e, separato il solfo, precipitandola con etere di petrolio 30-40°; si ricristallizza da alcool assoluto. Rendimento 73 %.

(4) I rendimenti in solfo estratto dalle reazioni con le idrazine, sono risultati più bassi per la formazione di prodotti secondari finora non isolati.

(5) Questi « Rendic. », (VIII) XLII, 737 (1967).

TABELLA I.

 $(C_6H_5)_2N_4C_2S_3H_2$ Reazione con le ammine.

Tio-Semicarbazidi: C ₆ H ₅ ·N ₂ H ₂ ·CS·NR'R''									
AMMINE	Rendi- mento	R' R''	C %	H %	N %	S %	Br %	p. f. trov.	°C lett.ra
Ammoniacca	73 %	R' = R'' = H	50,48 50,27	5,58 5,43	25,85 25,13	18,82 19,17		199	200
Anilina	85 %	K' = H R'' = C ₆ H ₅	64,48 64,17	5,49 5,39	17,29 17,27	12,76 13,18		174	177
p. Br-Anilina	70 %	R' = H R = Br·C ₆ H ₄	48,71 48,45	3,77 3,76	13,16 13,04	9,56 9,95	25,16 24,80	177	180
p. Anisidina	—	R' = H R'' = CH ₃ OC ₆ H ₄	61,50 61,51	5,50 5,53	15,32 15,37	11,38 11,73		165	169
Dibenzilammia	73 %	R' = R'' = C ₆ H ₅ ·CH ₂	72,36 72,59	6,03 6,09	12,30 12,10	9,31 9,22		141	139
Piperidina	—	RR = C ₈ H ₁₀	61,51 61,24	7,26 7,28	18,03 17,86	13,48 13,62		120	120
Metossi ammina (*)	—	R' = H R'' = CH ₃ O·	48,11 48,71	5,28 5,62	20,80 21,31	16,06 16,25		128	=

(*) Finora non descritto.

(*) Finora non descritto.

TABELLA II.
(C₆H₅)₂N₄C₂S₃H₂ Reazioni con le monauril-idrazine.

IDRAZINE		Tio-carboidrazidi C ₆ H ₅ ·N ₂ H ₂ ·CS·N ₂ H ₂ R								
	R=	Rend.		C%	H%	N%	S%	Br%	p. f. °C trov. lett.ra	
Fenilidrazina	R=C ₆ H ₅	86%	trov. calc.	60,49 60,44	5,47 5,46	22,00 21,69	12,02 12,41		150 150	
p. Tolilidrazina	R=pCH ₃ ·C ₆ H ₄	—	trov. calc.	61,72 61,73	6,10 5,92	20,48 20,57	11,70 11,77		132 140-1	
p. Br-fenilidrazina (*)	R=pBr·C ₆ H ₄	—	trov. calc.	46,80 46,30	4,08 3,89	16,49 16,61	9,54 9,51	23,37 23,69	137 —	
p. NO ₂ -fenilidrazina (*)	R=pNO ₂ ·C ₆ H ₄	—	trov. calc.	52,14 51,47	4,29 4,32	22,92 23,09	10,26 10,57		159 —	

(*) Finora non descritto.

(*) Finora non descritto.

ii) *Anilina*. 2,2 g del fenil-tetrazoderivato solido in polvere si aggiungono a piccole dosi successive, agitando, alla soluzione di g 1,25 di anilina in 30 cc di metanolo.

La sospensione, dopo circa 20', viene diluita con metanolo fino a portare in soluzione il prodotto formatosi. Residua solfo che viene separato al filtro. Per diluizione con acqua precipita la semicarbazide grezza. Ricristallizza da metanolo o etanolo all'80 % e infine da benzene.

La resa in semicarbazide è dell'84-85 %; si ritrova anche il 75 % di S.

iii) *Fenilidrazina*. A 2 g del feniltetrazoderivato sospesi in 40 cc. di etere si aggiungono 15 cc di alcool contenente acetato di fenilidrazina nel rapporto 1/2. Si agita fino a completa dissoluzione. L'etere di petrolio precipita la tiocarbonidrazide, che viene purificata da acetato di etile con etere di petrolio. La resa è dell'86 %.