
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA, ERNESTA DUBINI
PAGLIA, GIULIANA SEVERINI RICCA

Sui prodotti di riduzione dei tetrazo-tritioderivati dagli acidi ditiocarbazici

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 330–338.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_330_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. — *Sui prodotti di riduzione dei tetrazo-tritioderivati dagli acidi ditiocarbazici* (*). Nota di LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA, ERNESTA DUBINI PAGLIA e GIULIANA SEVERINI RICCA, presentata (**)
dal Socio L. CAMBI.

SUMMARY. — The present paper is concerned with further researches on reduction products of diaryl, tetraazo-trithioderivatives $Ar_2N_4C_2S_3H_2$, which have already been described and obtained by oxidation of aryl, dithiocarbazic acids.

By reaction with $LiAlH_4$ and $NaBH_4$ the following products were formed: arylhydrazine, 1,5-thiocarbohydrazides and derivatives to which the general formula $ArN_2C_2S_2H$ can be ascribed.

These latter have not as yet been obtained by other reducing agents. They are the same products which were obtained by Busch as early as 1895, and classified as 4-aryl-2,5 endothio Δ^2 -1, 3, 4-thiodiazolynes.

I PARTE: PREMESSE.

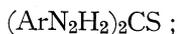
La ricerca che presentiamo prosegue le nostre precedenti (1), riguardanti la preparazione e alcune reazioni dei prodotti finora non conosciuti, ottenuti dalla ossidazione degli acidi arilditiocarbazici e corrispondenti alla formula generale:



da noi denominati in via formale diaril-tetrazo-tritio-derivati, in attesa di precisarne la struttura.

1. — *Prodotti di riduzione dei derivati* $Ar_2N_4C_2S_3H_2$. Nelle Note precedenti abbiamo già descritto alcuni nostri saggi con riducenti diversi:

i) l'amalgama di zinco con ac. solforico diluito in tetraidrofurano genera principalmente le 1,5-diaril-tiocarboidrazidi:



ii) l'idrogeno solforato agisce analogamente;

iii) le ammine primarie e secondarie recano, per riduzione indiretta, spostando il solfo, alle 1,4-tiosemicarbazidi, ad esempio con l'anilina:



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

(**) Nella seduta dell'8 giugno 1968.

(1) L. CAMBI, G. BARGIGIA e E. DUBINI PAGLIA, questi « Rend. » (8^a), XLII, 737 (1967); IDEM, (8^a), XLIII, 436 (1967).

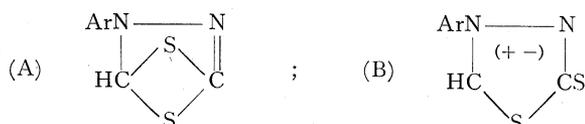
(2) Ricordiamo che la formula è provvisoria rispetto all'H presente, pur ammettendo come più probabile la presenza di 2 H.

Questi risultati portano a riconoscere la presenza, nella molecola del derivato di partenza, di due residui arilidrazinici.

Nell'intento di definire ulteriormente la struttura degli stessi tetrazo-tritio-derivati, abbiamo esteso l'indagine alle riduzioni con gli idruri complessi LiAlH_4 , NaBH_4 , agendo nelle condizioni più blande, quali descriveremo nella parte sperimentale. Anche con questi reagenti il processo è multiplo: si producono 1,5-diaril-tio-carboidrazidi e monoarilidrazine, ma riuscimmo anche ad isolare, con rendimenti del 20 % circa, sul prodotto di partenza, composti della formula generale



che risultarono identici ai prodotti ottenuti da Busch e Schneider ⁽³⁾, cui questi Autori assegnarono la struttura di 4-aril-2,5-endotio- Δ^2 -1,3,4-tiodiazoline (A)

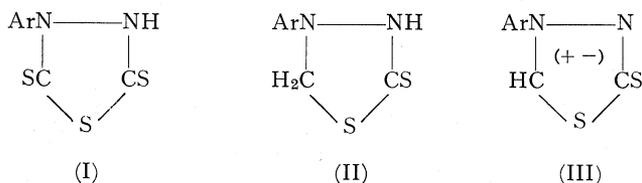


Le revisioni più recenti della struttura hanno confermato l'anello pentatomico (B).

Sono ben note le ricerche e le discussioni in merito ai composti di cui sopra, che denomineremo per brevità deidro-tio-diazolidine, che Schönberg classificò quali ibridi di risonanza tra diverse forme dipolari ⁽⁴⁾. Vennero di poi compresi fra i cosiddetti composti mesoionici ⁽⁵⁾.

Non intendiamo soffermarci in questa Nota sulle questioni dell'intima struttura elettronica dei tiodiazol-derivati in parola, che consideriamo ancora insoluta. Ci limitiamo allo schema indefinito delle formule sopra indicate con (B).

2. - *Tiodiazolidine; deidro-tiodiazolidine.* Richiamiamo per la discussione che segue i tre tipi di tiodiazolidine attinenti alla presente Nota. Abbiamo ⁽⁶⁾:



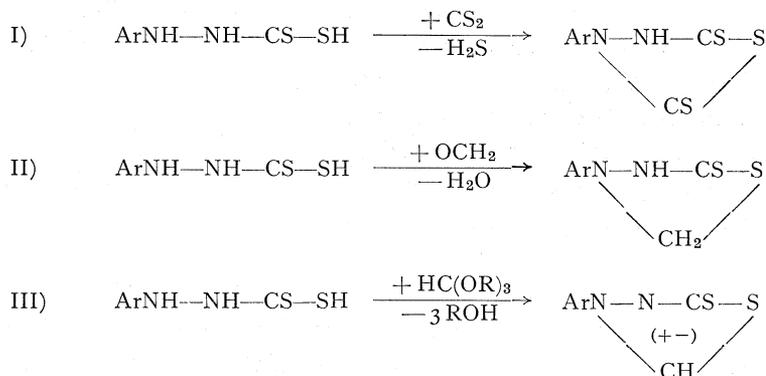
(3) « Ber. », 28, 2635 (1895); « Jnl. pr. Chem. », 67, 201-264 (1903).

(4) « Jnl. Chem. Soc. », 824 (1938).

(5) BAKER e OLLIS, « Quart. Rev. », II, 15 (1957).

(6) Assumiamo in (I) Ar in posizione 4 per i confronti. Nelle note di Busch e Collab. appare in posizione 3.

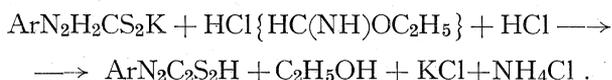
Questi composti sono riferibili ad uno schema generale di ciclizzazione degli acidi aril-ditiocarbazici:



In effetto, la sintesi I) si attua facendo agire eccesso di CS₂ sulle arilidrazine.

La ciclizzazione II) operata da aldeidi è dovuta a Busch (7).

Il processo III) venne attuato da Busch e Schneider: con la reazione degli arilditiocarbazati alcalini sul cloridrato dell'etere etilico della formimmina



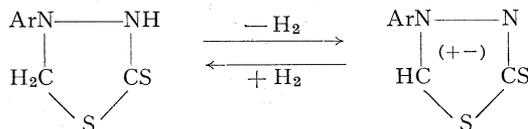
Gli stessi Autori ottennero il derivato fenilico per lenta decomposizione del disolfuro della tiodiazolidina a caldo, per evidente ossidazione del radicale =CH₂ a ≡CH.

Più di recente lo stesso derivato venne preparato per azione dell'acido ditiocarbazico sul fenilditiocarbazato potassico (8). Noi, semplificando, abbiamo operato con l'estere trietil-ortoformico, come descriveremo nella parte sperimentale.

I composti che consideriamo sono fra loro collegati anche da processi di ossidazione, in parte noti.

Con amalgama di sodio, i derivati tritiodiazolidinici I) si riducono alle ditioidiazolidine II); l'ossidazione di II) può limitarsi a III).

Può attuarsi il processo:



Adeguate indagini chimico-fisiche in merito potranno lumeggiare i rapporti, anche di costituzione, fra i diversi termini delle serie sopra indicate.

(7) « Ber. », 28, 2635 (1895).

(8) BAKER, OLLIS, PHILLIPS e STRAWFORD, « Jnl. Chem. Soc. », 289 (1951).

3. — *La riduzione dei tetrazo-tritioderivati* da noi operata con gli idruri, come avvertito, risulta complessa: presenta due sottoprodotti più rilevanti: le monoarilidrazine; le 1,5-diarilditiocarboidrazidi che consideriamo:

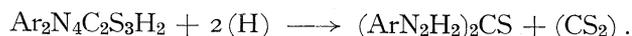
i) *le monoarilidrazine*, stechiometricamente corrispondono al processo:



cioè, dei due residui carbazici, componenti il derivato di partenza, uno si riduce a idrazina, l'altro passa a deidrotiodiazolidina.

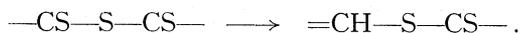
ii) *le 1,5-diariltiocarboidrazidi* portano a considerare l'intervento di composti formici intermedi.

La scissione primaria operata dagli idruri e da altri riducenti può rappresentarsi in schema come:



Il solfuro di carbonio si riduce in via intermedia ad acido ditioformico, $\text{HCS}\cdot\text{SH}$, e può intervenire come sopra indicato per generare la deidrotiodiazolidina.

Allo stato attuale delle nostre esperienze non possiamo addentrarci maggiormente nel meccanismo delle riduzioni. Non possiamo nemmeno escludere anche la riduzione diretta della catena presumibilmente presente nei nostri tetrazoderivati:



II PARTE: PREPARAZIONI, ANALISI.

1. — *Riduzione con gli idruri* NaBH_4 e LiAlH_4 *dei derivati* $\text{Ar}_2\text{N}_4\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. Seguimmo i metodi noti. La riduzione in genere è risultata più agevole col boroidruro; con i due idruri si sono ottenuti gli stessi prodotti.

La riduzione del fenilderivato venne operata sul prodotto finemente disperso, precipitando la soluzione satura in tetraidrofurano, con volume doppio di alcool assoluto, sotto agitazione.

Venne aggiunto di poi NaBH_4 sciolto in alcool assoluto, a temperatura ambiente; la sospensione si decolora, con scarso sviluppo di gas. La soluzione alcoolica ottenuta venne acidificata con ac. solforico diluito in alcool e per aggiunta successiva di etere precipitammo il solfato di fenilidrazina formatosi. Per ulteriore aggiunta di etere di petrolio, precipita la deidro-tiodiazolidina, di Busch e Schneider, in cristalli giallo-verdi. Il prodotto venne ricristallizzato da alcool-cloroformio. Essiccato, risulta identico all'analisi, ai raggi I.R., al prodotto descritto dagli Autori stessi; fonde con decomposizione a 186° (Busch 190°).

Il rendimento massimo da noi ottenuto è del 20% sul derivato fenilico di partenza, con il rapporto 1 Mol $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_3$ /0,5 Mol NaBH_4 .

Il processo venne applicato al derivato *p*-tolilico: ottenemmo la deidro-tiodiazolidina corrispondente. Riportiamo nella Tabella I seguente i dati analitici da noi reperiti per i diversi termini della serie.

TABELLA I.

PRODOTTO		C%	H%	N%	S%
1) Fenilico: C ₈ H ₆ N ₂ S ₂ ..	trov.	49,46	3,11	14,44	32,32
	calc.	49,46	3,11	14,42	33,01
2) <i>p</i> -Tolilico: C ₉ H ₈ N ₂ S ₂ ..	trov.	51,56	3,81	13,04	31,09
	calc.	51,64	4,33	13,39	30,64

2. - Sintesi delle deidro-tiodiazolidine dagli acidi arilditiocarbazici e ortoestere-etilformico.

Sintesi del derivato fenilico. Alla soluzione di g. 2 di carbazato ammonico e di 4,2 ml di ortoformiato in 10 ml. di metanolo, si aggiunge rapidamente 1,1 ml di acido solforico monidrato diluito in 10 ml di metanolo, a temperatura ambiente, con agitazione vivace. Rapporti molari: 1 : 2,5 : 2.

Dopo 5' si diluisce con 100 ml di acqua e precipita il deidroderivato, che si ricristallizza da alcool-cloroformio.

Lo stesso procedimento vale per tutti i termini omologhi; il ditiocarbazato (NH₂·NH·CS₂)NH₄ reagisce in modo più complesso.

La Tabella II riporta i dati analitici dei termini da noi preparati.

TABELLA II.

PRODOTTO	Rendimento %		Analisi						p.f.
			C %	H%	N%	S %	Br%	Cl%	
1) Fenilico: C ₈ H ₆ N ₂ S ₂	66	trov.	49,34	2,99	14,43	33,02			186
		calc.	49,46	3,11	14,42	33,01			
2) <i>o</i> -Tolilico: C ₉ H ₈ N ₂ S ₂	20	trov.	51,78	3,89	13,49	30,92			153
		calc.	51,64	4,33	13,39	30,64			
3) <i>m</i> -Tolilico: C ₉ H ₈ N ₂ S ₂	71	trov.	51,74	3,97	13,23	30,30			157
		calc.	51,64	4,33	13,39	30,64			
4) <i>p</i> -Tolilico: C ₉ H ₈ N ₂ S ₂	60	trov.	51,19	3,73	13,24	30,79			201
		calc.	51,64	4,33	13,39	30,64			
5) <i>p</i> -Br-Fenilico: C ₈ H ₅ N ₂ S ₂ Br	38	trov.	35,10	1,75	10,15	23,42	29,59		204
		calc.	35,17	1,85	10,26	23,47	29,25		
6) <i>p</i> -Cl-Fenilico: C ₈ H ₅ N ₂ S ₂ Cl	41	trov.	41,47	2,14	12,14	27,94		15,58	187
		calc.	42,01	2,20	12,25	28,03		15,50	

I derivati sopra elencati, da noi ottenuti, sono di colore giallo intenso, ad eccezione del termine *o*-tolilico, giallo paglierino. Sono tutti insolubili in acqua; nei solventi organici il termine *o*-tolilico presenta la maggiore solubilità. I termini n° 1, 3, 4 sono poco solubili in benzene, tetracloruro di carbonio, alcool, acetone, etere, acetato etilico a temperatura ambiente; maggiore solubilità presentano a caldo; in diossano si sciolgono anche a temperatura ambiente. Vennero ricristallizzati in genere da soluzioni cloroformio-etanolo.

Il bromo-derivato è invece quasi insolubile nei solventi organici usuali, anche caldi; venne purificato da acido formico. Il termine n° 6, *p*-Cloro sostituito, è solubile in cloroformio, in diossano, in acido formico. Venne ricristallizzato da HCOOH all'80%.

III PARTE: MISURE SPETTROGRAFICHE

con la collaborazione di Giuliana Severini Ricca.

Per più ampia ricognizione sulle proprietà dei derivati in esame, $\text{ArN}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$ abbiamo eseguito le registrazioni degli spettri N.M.R. e I.R.

1. - *Gli spettri N.M.R.* Eseguiti con spettrografo Perkin-Elmer R. 10 a 60 Mega Hertz, impiegando soluzioni in DMSO e TMS come riferimento interno, indicano la presenza di un singoletto intorno a 630-610 cps, attribuibile a 1 protone, oltre ai segnali dovuti ai protoni fenilici e metilici dei diversi derivati studiati.

Questo singoletto non scompare per acidificazione con acido trifluoroacetico.

I « chemical shifts » espressi in *cps* sono riportati in Tabella:

TABELLA III.

CHEMICAL SHIFTS					
Composto	H nucleo eterocicl.	H aromatici	=C-CH ₃ orto	=C-CH ₃ meta	=C-CH ₃ para
Fenilico	629 (<i>s</i>)	474-456 (<i>m</i>)			
<i>o</i> -Tolilico	610 (<i>s</i>)	450 (<i>m</i>)	135		
<i>m</i> -Tolilico	622 (<i>s</i>)	456 (<i>m</i>)		144	
<i>p</i> -Tolilico	621 (<i>s</i>)	468 450(*) (<i>d</i>) (<i>d</i>)			144
<i>p</i> -Br-Fenilico	629 (<i>s</i>)	471 (<i>s</i>)			
<i>p</i> -Cl-Fenilico	630 (<i>s</i>)	480 471(*) (<i>d</i>) (<i>d</i>)			

s = singoletto; *d* = doppietto; *m* = multipletto.
(*) Sistema di A B con J = 8,6 cps.

Osserviamo che il valore del «chemical shift» riguardante l'atomo di H nel nucleo eterociclico, si trova a campi bassi.

Fattori che producono effetto di «deshielding» su idrogeno legato a carbonio in nuclei eterociclici sono già stati rilevati da altri Autori⁽⁹⁾.

L'argomento è tuttora oggetto di nostre ricerche.

2. - *Spettri I.R.* La registrazione degli spettri di assorbimento I.R. sono state eseguite con apparecchio Perkin-Elmer Infracord, impiegando sospensioni dei prodotti in Nujol e in esaclorobutadiene.

Le figure che seguono da 1 a 6, riguardano gli spettri I.R. reperiti per i derivati $ArN_2C_2S_2H$ da noi preparati. Si sono impiegate sospensioni dei prodotti in Nujol e nel caso del composto fenilico in Nujol e in esaclorobutadiene, indicati nel diagramma relativo, n° 1, rispettivamente con *a* e *b*.

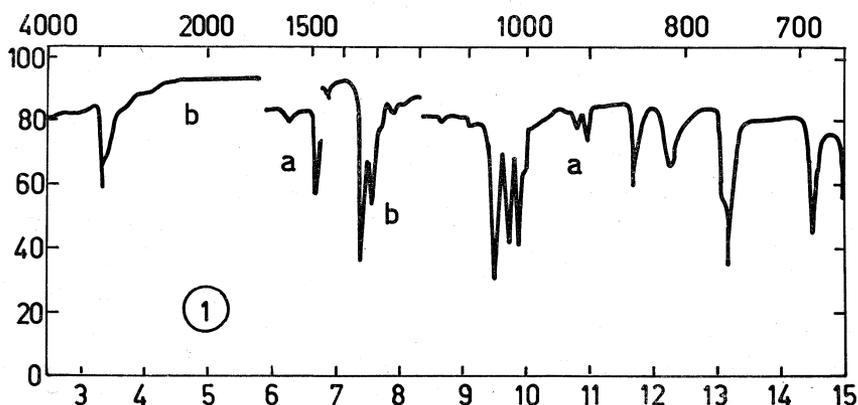


Fig. 1. - Fenilico: $C_6H_5N_2C_2S_2H$.

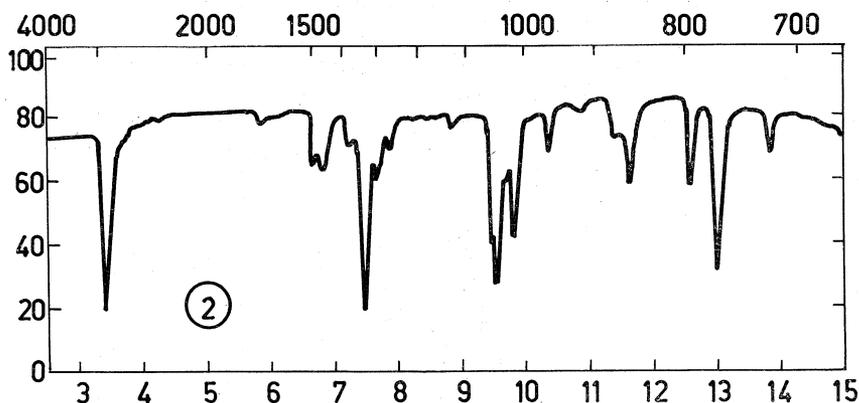


Fig. 2. - *o*-Tolilico: $o-CH_3 \cdot C_6H_4N_2C_2S_2H$.

(9) BØRGE BAK J. T., NIELSEN, J. RASTRUP-ANDERSEN e M. SCHOTTLÄNDER, « Spectroch. Acta », 18, 741 (1962); R. BRESLOW, H. HÖVER e HAI WON CHANG, « Jnl. Am. Chem. Soc. », 84, 3168 (1962) ved. anche: EMSLEY, FEENEY e SUTCLIFFE: *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, vol. II, Pergamon Press.

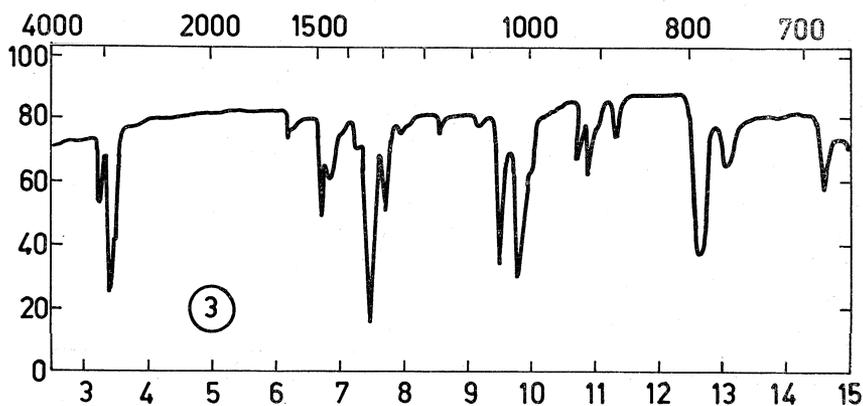


Fig. 3. - *m*-Tolilico: $m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$.

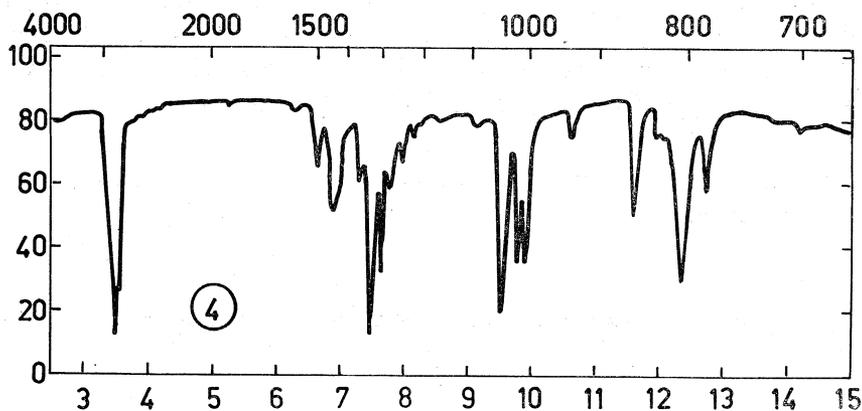


Fig. 4. - *p*-Tolilico: $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$.

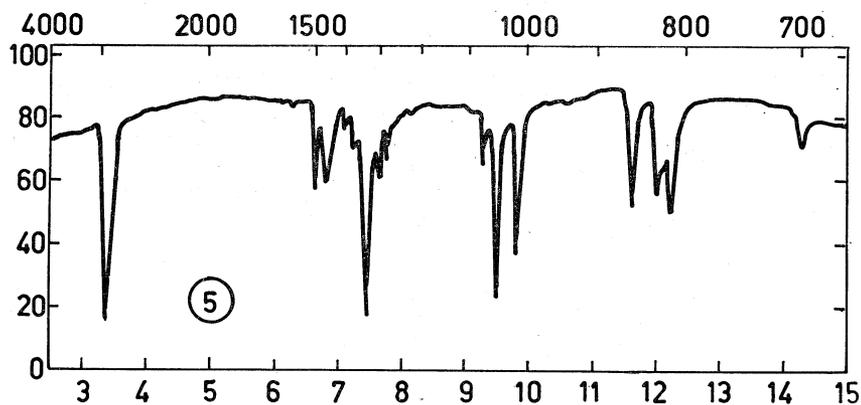


Fig. 5. - *p*-Br-Fenilico: $p\text{-Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$.

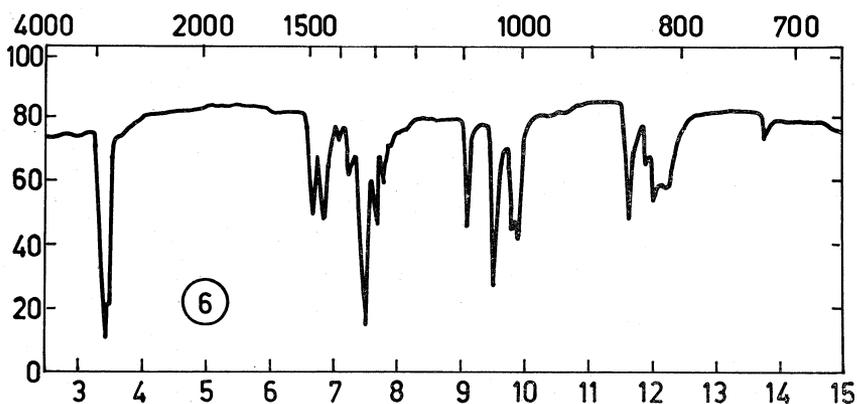


Fig. 6. - *p*-Cl-Fenilico: $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$.

Dall'esame degli spettri si osserva l'assenza delle bande caratteristiche delle vibrazioni di « stretching » del gruppo NH e del gruppo $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, nelle regioni comprese fra $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ e $2200\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$. Non si può escludere che una delle bande a circa 1000 cm^{-1} sia dovuta alle vibrazioni di « stretching » di un gruppo $\text{C}=\text{S}$ legato ad un atomo di azoto ⁽¹⁰⁾.

Si ringrazia il p. i. Luigi Colombo che ha collaborato validamente nella parte sperimentale.

(10) M. L. SHANKARANARAYANA e C. C. PATEL, «Spectrochim. Acta.», 21, 95 (1965).