
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA, GIANLUIGI
CASALONE, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, CARLA
MARIANI, ANGELO MUGNOLI, MASSIMO SIMONETTA

**Sulla sintesi e la struttura cristallina di un derivato
del trititolano**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 523–525.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_523_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_523_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Sulla sintesi e la struttura cristallina di un derivato del tritriolano* (*). Nota di LIVIO CAMBI †, GIANANGELO BARGIGIA, GIANLUIGI CASALONE, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, CARLA MARIANI, ANGELO MUGNOLI e MASSIMO SIMONETTA, presentata (**) dal Corrisp. M. SIMONETTA.

SUMMARY. — Crystal data and preliminary structural results are given for the diphenylhydrazone of 1,2,4-trithiolane-3,5-dione. The molecule has crystallographic symmetry 2, with the trithiolane ring in a puckered conformation. The X-ray determined molecular configuration agrees with the chemical properties of the substance.

Nel Laboratorio « L. Cambi » di questa Università sono in corso da qualche tempo ricerche chimiche sui prodotti di ossidazione degli acidi aril-ditio-carbazici $\text{Ar}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CSSH}$ [1]. Particolare interesse dal punto di vista della sintesi e della reattività destavano i prodotti del tipo $\text{Ar}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{S}_3$, ottenuti per ossidazione con H_2O_2 e aventi formula di struttura incognita. Si è intrapresa pertanto la determinazione, per via röntgenografica, della struttura cristallina del derivato fenilico, capostipite di questa serie di prodotti.

Il composto $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_3$ (p. f. 104°C con dec.) cristallizza nel sistema monoclinico, gruppo spaziale $C2/c$, con i seguenti parametri di cella: $a = 34,53 \text{ \AA}$, $b = 6,07 \text{ \AA}$, $c = 7,44 \text{ \AA}$, $\beta = 107,4^\circ$. La densità misurata, $d_{\text{mis}} = 1,488 \text{ g. cm}^{-3}$, è in accordo con quella calcolata in base a 4 molecole nella cella elementare, $d_{\text{calc}} = 1,484 \text{ g. cm}^{-3}$. L'esame della piezoelettricità ha dato esito negativo. Il gruppo spaziale centrosimmetrico $C2/c$ è stato confermato dall'esame della distribuzione statistica delle intensità.

La presenza di elevato momento dipolare in soluzione benzenica lasciava propendere per la simmetria cristallografica 2 anziché per la $\bar{1}$.

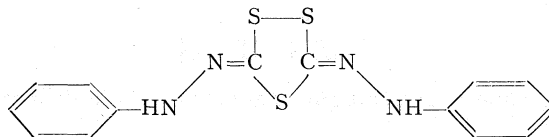
Raccolte le intensità con diffrattometro automatico in equi-inclinazione (radiazione $\text{MoK}\alpha$), la struttura è stata risolta con il processo dell'addizione simbolica. La prima sintesi di Fourier rivelava chiaramente le posizioni ato-

(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio « L. Cambi » e l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Milano.

† Il S. N. Livio Cambi, fondatore e direttore dell'Istituto per la laurea in Chimica Industriale presso l'Università di Milano, è scomparso il giorno 14 agosto 1968.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1968.

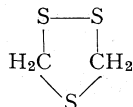
niche. La configurazione chimica risultante corrisponde alla formula



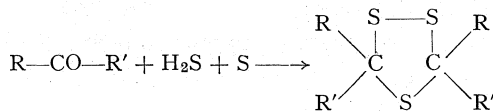
cioè al difenilidrazone dell'1,2,4-tritiolan-3,5-dione.

Allo stadio attuale dell'affinamento (minimi quadrati con matrice diagonale a blocchi, fattori termici isotropi, atomi di idrogeno nelle posizioni calcolate) l'indice di disaccordo è $R = 0,17$ su circa 1000 riflessioni hkl osservate. La simmetria cristallografica e molecolare è 2: l'asse binario passa per l'atomo di zolfo in posizione 4. I valori ottenuti per le distanze di legame carbonio-azoto e azoto-azoto hanno permesso di assegnare la posizione degli atomi di idrogeno non aromatici. L'anello tritiolanico presenta un assetto non planare, con un angolo di torsione CS-SC di circa quaranta gradi (sinclinale).

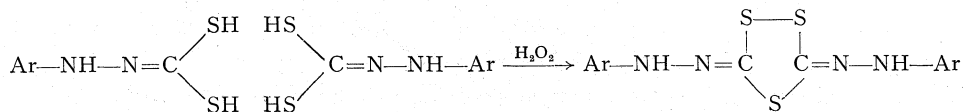
L'individuazione del termine più semplice dei tritiolani



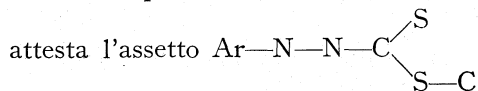
viene rivendicata da Davis [2]. Successivamente Asinger e Coll. [3] hanno ottenuto i 3,5-alcil- o aril-tritiolani per reazione tra carbonilderivati, idrogeno solforato e zolfo, usando ammine come solvente:



I derivati oggetto della presente ricerca sono stati ottenuti in questo Laboratorio per ossidazione degli acidi arilditiocarbazici, che probabilmente reagiscono nella forma tiolica in accordo con la struttura cristallografica:



La reazione con ammine, che reca a 1,4-tiosemicarbazidi, e la riduzione con zinco e acidi, che porta a 1,5-diariltiocarbazidi, confermano la presenza nella molecola del concatenamento $\text{Ar}-\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$, mentre la riduzione con idruri complessi che dà luogo agli «*endo*-tiodiidrotiodiazoli» di Busch [4]



Infine la nota reazione di desolforazione dei polisolfuri con trietilfosfito conferma la presenza di un legame S-S, dando luogo alla formazione di un ditioderivato.

Sia le ricerche sulla sintesi e sulle reazioni caratteristiche degli arilidrazoni dell'1,2,4-tritiolan-3,5-dione, sia i risultati definitivi sulla struttura cristallina del derivato fenilico al termine del processo di affinamento, saranno oggetto di pubblicazioni successive.

Si ringrazia il Consiglio Nazionale delle Ricerche per il contributo che ha reso possibile questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. CAMBI, G. BARGIGIA e E. DUBINI PAGLIA, « Rend. Acc. Lincei », VIII-42, 737 (1967) e VIII-43, 436 (1967). Una terza Nota è in corso di stampa.
- [2] F. O. DAVIS, U. S. PAT. 2,657,198 (1953); 2,715,635 (1955).
- [3] F. ASINGER, M. THIEL, G. LIPPERT, R. E. PLESSMANN e E. J. MENNIG, « Angew. Chem. », 70, 372 (1958); F. ASINGER e M. THIEL, ibidem, 70, 667 (1958); F. ASINGER, M. THIEL e G. LIPPERT, « Ann. », 627, 195 (1959). Vedasi anche D. S. BRESLOW and H. SKOLNIK, *Multi-sulfur and sulfur and oxygen five- and six-membered heterocycles*, Vol. I, cap. 3. « Interscience », New York 1966.
- [4] M. BUSCH e Coll., « Ber. », 28, 2635 (1895); « J. prakt. Chem. », 60, 218 e 228 (1899); ibidem 67, 201, 216, 246 e 257 (1903).