

SERGIO MORROCCHI, ADOLFO QUILICO (*),
ALDO RICCA e ANTONIO SELVA

Reazione dei p-chinoni con benzonitrilossido in presenza di BF_3 eterato

Riassunto: La reazione dei p-chinoni con benzonitrilossido, condotta in etere, ha messo in evidenza che l'ossido di benzonitrile può addizionarsi oltre che sul doppio legame (1) $-CH=CH-$ anche su quello $C=O$ dei sistemi p-chinonici. Per il p-benzoquinone sono stati isolati prodotti di somma ossidati (isoxazolici) contenenti 2 e 3 moli di nitrilossido per una di chinone (II e VI), per il naftochinone prodotti contenenti 1 e 2 moli di nitrilossido per una di chinone (IX e X).

Operando in soluzione eterica in presenza di BF_3 si isolano gli addotti isoxazolici (ridotti): per il p-benzoquinone (I) e (IV), per il naftochinone (VII) e (VIII).

Sono riportati gli schemi di reazione e vengono discussi gli spettri di massa dei prodotti isolati. Vengono inoltre riportate alcune considerazioni sull'andamento delle reazioni.

Résumé: La réaction des p-quinones avec benzonitriloxyde, conduite en éther, a mis en évidence que l'oxyde de benzonitrile peut s'additionner à la double liaison (1) du $-CH=CH-$ aussi bien qu'à celle du $C=O$ des systèmes quinoniques. Pour le p-benzoquinone on a isolé des produits d'addition oxydés (isoxazoliques) ayant 2 et 3 moles de nitriloxyde par mole de quinone (II et VI) et pour le naftoquinone 1 et 2 moles de nitriloxyde par mole de quinone (IX et X).

En opérant en solution étherée, en présence de BF_3 on a isolé les produits isoxazoliques (réduits): pour le p-benzoquinone (I) et (IV), pour le naftoquinone (VII) et (VIII). On a rapporté les schémas de réaction et la discussion des spectres de masse des produits isolés, aussi bien que quelques considérations sur le cours des réactions.

Summary: The reaction of p-quinone systems with benzonitrile oxide, carried out in ether, shows that the benzonitrile oxide reacts not only with the double bond (1) $-CH=CH-$, but with the carbonyl group $C=O$ of p-quinone systems. In the case of p-benzoquinone oxidized addition compounds have been isolated containing 2 and 3 moles of nitrile oxide for one of quinone (II and VI), while in the case of naphthoquinone compounds containing 1 and 2 moles of nitrile oxide for one of quinone (IX and X) have been isolated.

In ethereal solution, in the presence of BF_3 , the isoxazoline adducts (reduced) (I) and (IV) for benzoquinone, (VII) and (VIII) for naphthoquinone, are isolated. The mass spectra of the isolated compounds are reported and discussed. Moreover some considerations are reported on the pathway of the reactions.

(*) Accademico.

Precedenti ricerche⁽¹⁾ avevano dimostrato che l'ossido di benzonitrile reagisce in ambiente basico (piridina, potassa alcoolica) con il p-benzochinone e l' α -naftochinone dando origine, attraverso prodotti intermedi di addizione facilmente ossidabili che non si era riusciti ad isolare, a isossazolo-benzo e -naftochinoni. In considerazione dei risultati recentemente ottenuti nella reazione di cicloaddizione dei nitrilossidi su sistemi dipolarofili attivati attraverso la formazione di complessi con il BF_3 , ciò che ha permesso di estendere questa reazione a sistemi che nelle condizioni usuali risultano inerti verso gli ossidi di nitrile^(2,4), si è ritenuto conveniente di riprendere lo studio della reazione tra p-chinoni e nitrilossidi in condizioni differenti da quelle allora adottate e, in particolare, in presenza di BF_3 . Si è potuto constatare che la reazione ha un andamento più complesso di quello allora rilevato, e che essa porta alla formazione di addotti contenenti il chinone e il nitrilossido nei rapporti molecolari 1:2 e 1:3 nel caso del benzochinone, di 1:1 e 1:2 in quello del naftochinone. È stato inoltre possibile isolare alcuni dei prodotti intermedi di addizione dai quali prendono origine per ossidazione i prodotti finali.

Nel caso del p-benzochinone, la ripetizione delle prove in piridina ha confermato l'ottenimento del prodotto giallo già descritto nel 1950⁽¹⁾, in rese che variano notevolmente da una preparazione all'altra senza apparenti motivi. Il prodotto accuratamente purificato fonde a 250° (dato precedente 241°-42°), e la determinazione del peso molecolare con lo spettrometro di massa dà un valore di 342 corrispondente a un addotto ossidato di due moli di nitrilossido per una di benzochinone^(*).

Sulla base della frammentazione osservata nello spettro di massa (Fig. 1), dello

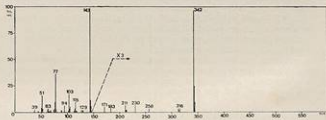
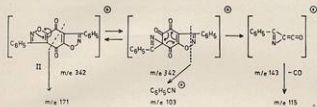


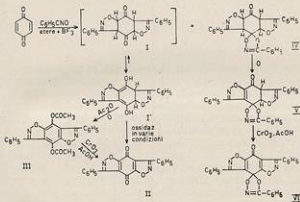
Fig. 1. - Spettro di massa di II.

(*) Pur operando in condizioni differenti e con forte eccesso di benzochinone rispetto al benzonitrilossido, non siamo mai riusciti ad ottenere un addotto contenente i due componenti nei rapporti molecolari 1:1. La piccola differenza nelle percentuali di C e H che si ha per gli addotti ossidati 1:1 ed 1:2 e la probabile presenza di impurezze meno azotate nel prodotto a p.f. 241-242° allora analizzato, può rendere ragione delle conclusioni alle quali si era pervenuti.

spettro I.R. e dei dati N.M.R. che indicano la presenza di protoni tutti aromatici, al prodotto può venire assegnata la struttura (II) (**).



SCHEMA A.



(**) Al composto (II) potrebbe essere assegnata la struttura meno simmetrica (II') e lo stesso si dica per le sostanze (I, I' e III) ad esso relate anche a prescindere da questioni stereochimiche. La distinzione tra le due è possibile con la misura del dipolmomento. Per la molecola (II) i due mo-



menti si compensano ($\mu = 0$), per (II') con il calcolo si giunge ad un valore di $\mu = \sim 0,60$ Debye. La determinazione sperimentale, effettuata in benzene a 25°C in condizioni non ottimali data la scarsa solubilità della sostanza, ha portato ad un valore di $\mu = 0,0 \pm 0,4$ Debye. Si ritiene pertanto che la sostanza esaminata abbia la struttura (II), per la quale era previsto un momento nullo. La determinazione del momento dipolare ed i calcoli relativi sono stati eseguiti, presso l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Milano, dal dott. S. Braghieri che qui ringraziamo.

Operando in soluzione eterea in presenza di eterato di BF_3 nei rapporti molecolari chinone/nitrilossido 1:2 si ottiene una miscela di due sostanze. La prima (I), più abbondante (resa del 40%), p.f. $160^\circ\text{-}162^\circ$ con decomposizione, presenta nello spettro di massa (Fig. 2) un picco molecolare poco intenso a 346 m/e, corrispon-

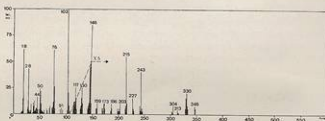


Fig. 2. - Spettro di massa di I.

dente al prodotto di somma di due moli di nitrilossido su una di chinone. La sostanza è poco stabile e di difficile purificazione. La frammentazione di questo prodotto si differenzia nettamente da quella del corrispondente derivato ossidato (II) non solo per la scarsa abbondanza dello ione molecolare, ma anche per la sua capacità di perdere alternativamente un atomo di ossigeno o un gruppo ossidrilico (M-16 e M-17), spiegabile con l'apertura ad ossima di un anello isossazolico, nonché per la formazione dei frammenti $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ e $(\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{-CO}$, rispettivamente a 243, 227 e 215 m/e. Il picco base dello spettro di (I) si trova a 103 m/e ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), ed è praticamente assente quello a 143 m/e che è il picco base dello spettro di (II). Si osservano invece tre picchi a 146, 145, 144 m/e probabilmente assegnabili a frammenti aventi rispettivamente 3,2 e 1 atomi di idrogeno in più del suddetto ione di massa 143.

A questo prodotto primario di addizione a p.f. $160^\circ\text{-}162^\circ$ può venire attribuita la struttura (I') tautomera di (I) sulla base dei seguenti fatti:

1) Il suo spettro I.R. mostra bande di ossidrilico; 2) per ossidazione cromica in ambiente acetico passa quantitativamente al diossazolo-benzochinone (II) a p.f. 250° , e lo stesso accade per azione blanda di altri ossidanti come Br_2 , KMnO_4 , acetone, e lo stesso p-benzochinone in soluzione piridica; 3) per azione dell'anidride acetica a caldo dà un diacetato che inizia a decomporsi a 182° , che corrisponde però a un prodotto parzialmente ossidato (eliminazione ossidativa di 2 H) al quale può venire assegnata la struttura interamente aromatica (III), e che fornisce il chinone (II) per ossidazione cromica. Lo spettro di massa di (III) (Fig. 3) ne conferma il peso molecolare ed è in accordo con la struttura proposta. Si osserva infatti l'eliminazione successiva di due moli di etene dallo ione molecolare (a 428 m/e), con formazione di frammenti di massa 386 e 344, che dimostra la presenza di due gruppi acetato in un sistema aromatico.

Il secondo prodotto della reazione tra benzochinone e benzonitrilossido, in presenza di BF_3 , si forma in quantità minori, è più solubile del primo e può essere isolato dalle acque madri della cristallizzazione di questo. Il suo spettro di massa indica un peso molecolare di 465, corrispondente al prodotto di somma di 3 moli di nitrilossido su una di benzochinone. Abbiamo pertanto tentato di sintetizzarlo per

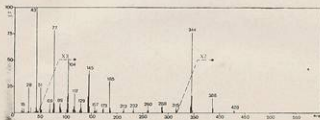


Fig. 3. - Spettro di massa di III.

trattamento con ossido di benzonitrile dell'addotto primario (I), sempre però con risultato negativo. Una possibile spiegazione potrebbe aversi nel fatto che l'addotto primario (I) appena formato si stabilizza nella forma enolica (I') non reattiva verso il nitrilossido. Ad esso compete verosimilmente la struttura (IV) di spiro-diossa-

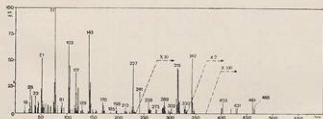
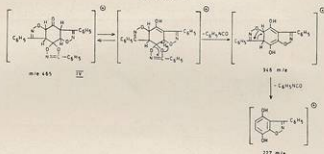


Fig. 4. - Spettro di massa di IV.

zolo, in cui l'addizione della terza molecola di nitrilossido ha interessato un carbonile chetonico. Lo spettro di massa di (IV) (Fig. 4) mostra un debolissimo picco molecolare a 465 m/e, accompagnato da altri relativamente più intensi a 463 (M-2H) e 461 (M-4H) m/e.

Questi tre ioni eliminano facilmente la molecola C_6H_5CNO addizionata al carbonile originando la tema di picchi a 346, 344 e 342 m/e. Significativa è la presenza nello spettro di (iv) dell'abbondante frammento di massa 227, dovuto alla perdita di due unità C_6H_5CNO dallo ione molecolare, come risulta dallo schema B (***):

SCHEMA B.



Anche il prodotto (I'), il cui ione molecolare ha la stessa struttura del frammento di massa 346 di (iv), elimina una molecola di C_6H_5CNO addizionata sul doppio legame del chinone dando origine allo stesso ione di massa 227.

L'addotto (iv) è alterabile all'aria, e già durante la rieristallizzazione passa, per ossidazione spontanea, ad un prodotto stabile a p.f. 173° (v). Lo spettro di massa (Fig. 5) indica che esso differisce da (iv) per due H in meno; anche (v) elimina una sola molecola di C_6H_5CNO , verosimilmente quella addizionata al carbonile, in ac-

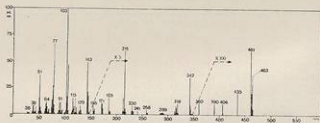
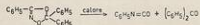


Fig. 5. - Spettro di massa di V.

(***) Questo schema di frammentazione è in accordo con quanto è noto sul comportamento alla pirolisi del 3,5,5-trifenilidossazolo, che elimina una molecola di isocianato ripristinando il composto carbonilico:



Vedi (*).

cordo a quanto già osservato per (iv). Lo spettro N.M.R. mette in evidenza la presenza di 17 protoni di cui 15 aromatici e 2 di altra natura.

Questi dati portano ad assegnargli la struttura parzialmente ossidata (v). L'ossidazione cromica di (v) porta infine ad un prodotto assai stabile a p.f. 213° al quale compete la struttura (vi); il suo spettro di massa (Fig. 6) conferma il peso mole-

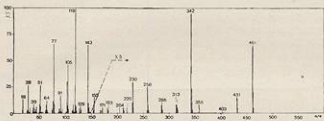
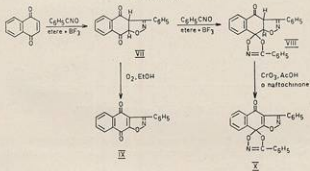


Fig. 6. - Spettro di massa di VI.

colare (461) e mette in evidenza lo ione di massa 342 (formatosi per perdita di C_6H_5CNO dall'anello spiro-diossazolico), la cui struttura e frammentazione è identica a quella dello ione molecolare di (ii). È interessante rilevare che non hanno avuto esito i tentativi di ottenere (vi) per addizione di nitruossido su (ii).

SCHEMA 2.



Nel caso dell' α -naftochinone, operando in ambiente piridico nelle condizioni a suo tempo riportate, si ottiene l'isossazonaftochinone giallo a p.f. 133° già precedentemente descritto (1). La struttura (ix) allora assegnatagli risulta confermata dagli spettri I.R. e di massa.

Conducendo la reazione in ambiente etero in presenza di BF_3 , eterato, si isolano due prodotti. Il primo, meno solubile, si separa spontaneamente dal liquido di reazione e forma cristalli incolori a p.f. 180°-182°. La determinazione del peso

molecolare con lo spettrometro di massa indica che esso ha preso origine dalla somma di due moli di nitrilossido su una di naftochinone; la formula $C_{24}H_{16}N_2O_4 = 2 C_7H_5NO + C_{10}H_6O_2$ è confermata dall'analisi. Ripetute cristallizzazioni dall'acetone lo trasformano in una modificazione a p.f. 153°-155° che agli spettri I.R., di massa e N.M.R. non è distinguibile da quella a p.f. 180°-182°. Dal liquido da cui si è separato l'addotto (VIII) si isola in rese minori un prodotto incolore a p.f. 114° che ai dati di massa e all'analisi risulta essere l'addotto proveniente da una mole di naftochinone ed una di nitrilossido; la sua struttura (VII) è confermata dallo spettro N.M.R. che mostra la presenza di 11 protoni di cui 9 aromatici e due di altra natura. Esso è poco stabile all'aria e per semplice ricristallizzazione da etanolo si ossida all'isossazolo-naftochinone (IX) p.f. 133°.

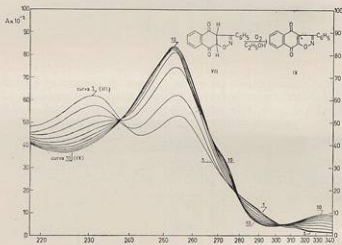


Fig. 7. - Spettro U.V. qualitativo di VII.

La facile ossidabilità di (VII) è messa in risalto dall'andamento del suo spettro U.V. in etanolo (Fig. 7) il quale mostra la progressiva e rapida ossidazione di (VII) (curva 1) a (IX) (curva 10).

Al composto più abbondante $C_{24}H_{16}O_3N_2$, sulla base dello spettro N.M.R. che mostra i segnali di 14 protoni aromatici e 2 di tipo differente, e dello spettro I.R. che non rivela la presenza di ossidrilili, può essere attribuita la struttura (VIII) (****), ulteriormente confermata dal fatto che (VIII) può essere agevolmente ottenuto da

(****) Riguardo alla struttura dei composti (VIII) e (X), ottenuti da naftochinone e benzonitrilossido, non avendo eseguita alcuna misura allo scopo di stabilire la simmetria della molecola (vedi **), preferiamo lasciare per ora la questione impregiudicata.

(VII) per trattamento con benzonitrilossido in presenza di eterato di BF_3 . Gli ossidanti come CrO_3 in acido acetico e lo stesso naftochinone in ambiente piridico ossidano il derivato isossazolinico (VIII) al corrispondente derivato isossazolico (X), p.f. 153°.

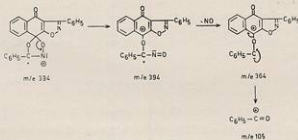
A questo stesso composto (X) misto all'isossazolo-naftochinone (IX) si arriva facendo reagire il naftochinone con benzonitrilossido in soluzione eterea in assenza di BF_3 . Anche in questo caso non è stato possibile arrivare a (X) da (IX) per somma di una ulteriore molecola di nitrilossido.

Gli spettri di massa di questa serie di derivati dell' α -naftochinone, riportati nella parte sperimentale, sono in accordo con le strutture proposte. In particolare, si può osservare che i prodotti (VIII) e (X) eliminano facilmente l'unità di benzonitrilossido dell'anello spiro-diossazolico, e che i prodotti ridotti (VII) e (VIII), perdendo due atomi di idrogeno, si trasformano nei corrispondenti derivati ossidati (IX) e (X). Pertanto i frammenti osservabili nello spettro di massa di (IX) sono comuni agli altri tre derivati di questa serie. La frammentazione di (IX) è caratterizzata dalla successiva eliminazione di due molecole di CO dallo ione molecolare, come risulta dalle due transizioni $275 \cdot \rightarrow 247 \cdot \rightarrow 219 \cdot$ confermate dalla presenza di intensi ioni metastabili.

Desideriamo inoltre sottolineare il comportamento del prodotto (X), nel cui spettro si osserva un intenso picco a 364 m/e (M-30) e quello dello ione benzoile a 105 m/e. Nello schema C è formulato il possibile meccanismo di questa frammentazione, che deve ritenersi valida anche per il composto (VI) da p-benzoquinone, nel cui spettro di massa pure si osservano i picchi a 431 (M-30) e a 105 m/e.

La transizione $\text{M} \cdot \rightarrow (\text{M}-30) \cdot$ è confermata dalla presenza di un appropriato ione metastabile negli spettri di entrambi i composti (VI) e (X).

SCHEMA C.



DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dal complesso di queste esperienze risulta che:

- 1) l'ossido di benzonitrile può addizionarsi, oltre che sul doppio legame $-\text{CH}=\text{CH}-$, anche su quello $\text{C}=\text{O}$ dei sistemi p-chinonici;

2) nelle condizioni sperimentate la reazione porta per il p-benzochinone a prodotti contenenti 2 e 3 moli di nitrilossido per 1 di chinone; nel caso del naftochinone si ottengono, come prevedibile, prodotti contenenti 1 e 2 moli di ossido di nitrile per 1 di chinone;

3) operando in soluzione eterea, in presenza di BF_3 , si isolano gli addotti isossazolinici, mentre in assenza di BF_3 si ottengono solo i corrispondenti prodotti ossidati (isossazolici);

4) la reazione condotta in piridina porta soltanto agli addotti ossidati sul doppio legame $-\text{CH}=\text{CH}-$ del sistema chinonico. La mancata formazione di addotti al carbonile può essere attribuita alla rapida ossidazione a cui soggiacciono in ambiente basico gli addotti isossazolinici con passaggio ai corrispondenti derivati isossazolici che non reagiscono con il nitrilossido.

Riguardo al probabile andamento della reazione, riferendoci al caso più semplice del naftochinone, si può dire che il primo attacco da parte del nitrilossido deve avvenire sul doppio legame $-\text{CH}=\text{CH}-$; infatti non è mai stato isolato un addotto chinone-nitrilossido 1:1 sul carbonile e si isola invece (VII). Questo risulta molto più reattivo del corrispondente composto ossidato (IX), (probabilmente a causa dell'interruzione della coniugazione che esso presenta), consentendo il progredire delle reazioni con la formazione di (VIII).

Anche quando si opera in etere in assenza di BF_3 il primo prodotto che si forma è (VII) che per ossidazione passa in parte a (IX), mentre in parte reagisce ancora col nitrilossido dando luogo alla formazione di (VIII) che viene a sua volta ossidato a (X). Tale andamento è in pieno accordo col fatto che (IX) non è attaccato dal nitrilossido.

La presenza del BF_3 non sembra modificare tale schema di reazione, permettendo però l'isolamento degli addotti nella forma ridotta, isossazolinica; la mancata ossidazione degli addotti ottenuti, contrariamente a quanto avviene in assenza di BF_3 , è probabilmente imputabile alla loro scarsa enolizzazione in tale mezzo di reazione.

Ringraziamo i Signori Piero Traldi, per gli spettri di massa, e Alberto Arnone per gli spettri N.M.R.

PARTE SPERIMENTALE

Reazione del p-chinone con benzonitrilossido in presenza di BF_3 eterato: (I'), (IV), (V).

A 2 g di p-chinone (mmoli 18,5) disciolti in 100 cm^3 di etere vengono addizionati 5 cm^3 di BF_3 eterato (mmoli 39), ed a questa soluzione, mantenuta in agitazione, viene aggiunta rapidamente una soluzione di benzonitrilossido (mmoli 37,4) ottenuta a parte mescolando due soluzioni eteriche contenenti quantità calcolate di benzalclorossima e trietilammina.

Dopo circa un'ora si nota la formazione di un precipitato bianco: si lascia in agitazione una notte, quindi si versa in acqua. Rimane un prodotto cristallino (I') che, filtrato e seccato, pesa 2,5 g (resa del 40%). Tale prodotto risulta pressoché

insolubile in acetone, benzene, alcool, tetraidrofuran e può essere ricristallizzato con parziale decomposizione da diossano o da acido acetico.

L'analisi del prodotto, avente p.f. 160°-162°, non fornisce valori costanti, inoltre per la facile ossidabilità, è impossibile purificarlo a fondo.

Lo spettro I.R. (nujol) presenta una banda a 3180 cm^{-1} (OH), mentre sono assolutamente assenti bande attribuibili a carbonili.

Lo spettro di massa fornisce una massa molecolare pari a 346 (Fig. 2) e viene discusso nella parte generale.

Tale prodotto, per ossidazione con anidride cromica in acido acetico glaciale, fornisce in resa praticamente quantitativa (II); l'ossidazione di (I) a (II) può essere condotta anche con Br_2 in acido acetico e con KMnO_4 in acetone.

Particolarmente significativa è l'ossidazione condotta con p-chinone in ambiente piridico nel seguente modo: ad una soluzione piridica di (I) si aggiunge un eccesso di p-chinone e, dopo pochi minuti, per acidificazione con HCl diluito, precipita un composto giallo che al p.f. in miscela ed allo spettro I.R. risulta identico a (II).

Per trattamento con anidride acetica il composto (I') fornisce l'acetato (III), descritto successivamente.

Il liquido, da cui per filtrazione è stato separato (I'), viene estratto con etere: l'estratto eterico seccato viene rapidamente filtrato su SiO_2 eluendo con etere. La soluzione eterica, concentrata, fornisce un solido (VI), circa 0,4 g, che viene lavato con poco etere. Lo spettro di massa mette inequivocabilmente in evidenza che si tratta di un composto di massa molecolare 465 (Fig. 4).

Per cristallizzazione con acido acetico diluito (IV), subisce una parziale ossidazione formando (V) a p.f. 173°. Analisi:

	trov. % :	C 70,00 ;	H 3,36 ;	N 9,02 ;
per $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	calc. :	70,00 ;	3,06 ;	9,06.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1690 cm^{-1} (C=O).

Lo spettro N.M.R. (in CDCl_3) mostra due doppietti con $J_{AB} = 8,0$ Hz a 5,35 δ e 4,85 δ attribuibili a due idrogeni non aromatici, ed un multipletto tra 7 e 8 δ per 15 H aromatici. Lo spettro di massa fornisce una massa molecolare pari a 463 e viene discusso nella parte generale (Fig. 5).

Tale prodotto, per ossidazione cromica in acido acetico glaciale, fornisce un solido cristallino a p.f. 213° che, per il p.f. in miscela e per confronto degli spettri I.R., risulta identico a (VI).

Preparazione dell'acetato (III).

Grammi 1 di (I') vengono sospesi in anidride acetica ed il tutto viene mantenuto a 120° per circa tre ore. La soluzione viene versata in acqua ghiacciata: precipita un solido bianco (resa 25%) che, ricristallizzato da diossano, presenta un punto di decomposizione 180°-182°. Analisi:

	trov. % :	C 66,95 ;	H 3,64 ;	N 5,87 ;
per $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$	calc. :	67,29 ;	3,76 ;	6,54.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1786 cm^{-1} (CH_3COO).

Lo spettro U.V. (etanolo) presenta due massimi a $264\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,356$) e $337\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,262$).

Lo spettro N.M.R. (in CDCl_3) mostra un singoletto a $2,09\delta$ (6 H per 2 CH_3COO) ed un multipletto tra 7 e 8δ per 10 H aromatici. Lo spettro di massa fornisce una massa molecolare pari a 428 e viene discusso nella parte generale (Fig. 3).

L'ossidazione di (III) con anidride cromica in acido acetico fornisce con resa quantitative un prodotto identico a (II).

Reazione del p-benzochinone con benzalclorossima e trietilammina: ottenimento di (V) e (VI).

Ad una soluzione eterea di chinone (2 g) sono state aggiunte contemporaneamente, goccia a goccia, due soluzioni etero equimolecolari di benzalclorossima (5,8 g) e trietilammina. Terminata l'aggiunta si lascia in agitazione per tre ore quindi si aggiunge acqua: si nota separazione di un solido che, filtrato e seccato, pesa grezzo 2,5 g.

Il solido, così ottenuto, viene ripreso più volte con etere bollente: dall'estratto etereo si ottengono 0,6 g (resa 7,5%) di un prodotto puro (VI) che, ricristallizzato da acido acetico, fonde a 213° . Analisi:

	trov. %: C 70,12; H 3,05; N 8,86;
per $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	calc. : 70,2; 3,2; 9,1.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Lo spettro U.V. (etanolo) presenta un flesso a $238\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,548$) e un massimo a $247\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,564$).

Nello spettro N.M.R. compaiono solo H aromatici.

Lo spettro di massa fornisce una massa molecolare pari a 461 e viene discusso nella parte generale (Fig. 6).

Il prodotto giallo, rimasto indisciolti per trattamento con etere, fornisce per cristallizzazione da acido acetico 1,7 g (resa 27%) di un prodotto puro a p.f. 250° (II). Analisi:

	trov. %: C 69,79; H 2,85; N 7,93;
per $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$	calc. : 70,17; 2,94; 8,18.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Nello spettro N.M.R. (piridina) compaiono solo H aromatici tra 7 e 8δ . Lo spettro di massa fornisce una massa molecolare pari a 342 e viene discusso nella parte generale (Fig. 1).

Reazione del 1,4-naftochinone con benzonitrilossido in presenza di BF_3 eterato: (VII) e (VIII).

A 3 g di 1,4-naftochinone (19 mmoli) disciolti in 150 cm^3 di etere, vengono aggiunti 5 cm^3 di BF_3 eterato (39 mmoli), quindi, rapidamente e sotto agitazione, una soluzione eterea di benzonitrilossido (39 mmoli): dopo circa un'ora si nota la

formazione di un solido bianco. La reazione viene lasciata una notte a sé, quindi si spegne con acqua e si filtra il solido formatosi. Si ottengono in tal modo 2,5 g (resa 40%) di un prodotto bianco cristallino che cristallizzato rapidamente da acetone fonde a 180°-182° (VIII). Analisi:

trov. %: C 72,40; H 4,28; N 7,01;
per $C_{24}H_{16}N_2O_4$ calc. : 72,72; 4,07; 7,07.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1690 cm^{-1} (C=O).

Lo spettro N.M.R. (in acetone) mostra due doppietti con $J_{AB} = 10,0\text{ Hz}$ a 5,7 e 5,33 δ attribuibili a due H non aromatici ed un multipletto tra 7 ed 8 δ per 14 H aromatici.

Spettro di massa, m/e (I%): 396 (1), 394 (0,5), 277 (3), 276 (2,5), 275 (10), 263 (0,5), 247 (7), 219 (6), 203 (2), 190 (3), 174 (5), 146 (10), 144 (5), 119 (19), 105 (38), 104 (41), 103 (100), 91 (6), 89 (4), 77 (35), 76 (33), 51 (16), 50 (14), 39 (5).

Il prodotto cristallizzato più volte da acetone si trasforma in una modificazione a punto di fusione 153-155°. All'analisi chimica, allo spettro I.R., allo spettro N.M.R. ed allo spettro di massa tale prodotto risulta identico ad (VIII).

L'ossidazione cromica condotta in acido acetico su entrambe le modificazioni ha portato ad un composto a p.f. 153° (X), descritto in seguito. Allo stesso composto (X) si arriva per ossidazione con 1,4-naftochinone in soluzione piridica.

L'estratto etero, proveniente dalla filtrazione di (VIII), viene lavato con acqua seccato e svaporato a piccolo volume: precipitano 1,5 g (resa 29%) di un prodotto che, ricristallizzato da benzene, fonde a 114° con dec. (VII). Analisi:

trov. %: C 73,49; H 4,24; N 4,52;
per $C_{17}H_{11}NO_2$ calc. : 73,64; 4,00; 5,05.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1690 cm^{-1} (C=O).

Lo spettro N.M.R. (in $CDCl_3$) mostra due doppietti con $J_{AB} = 10,0\text{ Hz}$ a 5,32 e 5,08 δ attribuibili a due H non aromatici ed un multipletto tra 7 ed 8 δ per 9 H aromatici.

Spettro di massa, m/e (I%): 277 (23), 276 (4), 275 (7), 263 (2), 261 (2), 248 (20), 247 (7), 232 (2), 221 (17), 220 (9), 219 (7), 204 (13), 203 (3), 193 (4), 190 (3), 174 (22), 165 (5), 146 (40), 144 (2), 105 (45), 104 (100), 103 (38), 89 (17), 77 (50), 76 (85), 63 (13), 51 (32), 50 (36), 39 (8).

Il prodotto (VII) per ossidazione forma (IX) ed il suo spettro U.V. (etanolo), riportato in Fig. 7, mette in evidenza la sua facile ossidabilità anche da parte dell'ossigeno atmosferico.

Reazione di (VII) con benzonitrilossido in presenza di BF_3 eterato: (VIII).

Ad una soluzione eterica di 0,3 g di (VII) vengono aggiunti 0,3 cm^3 di BF_3 eterato quindi, rapidamente e sotto agitazione, una soluzione eterica di benzonitrilossido (ottenuto da g 0,35 di benzalclorossima). Dopo qualche tempo si nota la formazione di un prodotto bianco. Dopo una notte si riprende con acqua ottenendo,

per filtrazione 0,23 g di un prodotto bianco cristallino, che ricristallizzato da acetone, fonde a 153°-155°. Il p.f. in miscela con la modificazione a p.f. 153° di (VIII) non mostra depressione e gli spettri I.R. sono identici.

Reazione dell'1,4-naftochinone con benzalclorossima e trietilammina: (IX) e (X).

A 2 g di chinone (12,6 mmoli), disciolti in 100 cm³ di etere vengono aggiunte, goccia a goccia, due soluzioni eterree contenenti rispettivamente 4 g di benzalclorossima e 4 cm³ di trietilammina. Terminato il gocciolamento si lascia in agitazione per due ore. Dall'estratto eterreo si ottiene un olio che, ripreso con metanolo, lascia separare g 2 (resa 47%) di un prodotto bianco che, ricristallizzato da etere, fonde a 154° (X). Analisi:

	trov. %: C 73,51; H 3,59; N 7,83;
per C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄	calc. : 73,09; 3,58; 7,10.

Lo spettro I.R. (nujol) mostra una banda a 1690 cm⁻¹ (C=O).

Lo spettro U.V. (etanolo) mostra un massimo a 238 m μ (log ϵ = 4,594); nello spettro N.M.R. compaiono solo H aromatici.

Spettro di massa, m/e (I%) 394 (18), 364 (12), 275 (35), 247 (39), 233 (5), 219 (24), 203 (9), 190 (10), 119 (100), 105 (83), 104 (50), 103 (35), 91 (24), 77 (55), 76 (60), 64 (18), 63 (18), 51 (25), 50 (19), 39 (9).

La soluzione metanolica, da cui è stato separato (X), viene svaporata: il residuo oleoso così ottenuto trattato con poco etere fornisce 1 g (resa 28%) di un prodotto giallo cristallino che, ricristallizzato da etere, ha un p.f. 133-135° (IX).

Tale prodotto per p.f. in miscela, spettro I.R., U.V., risulta identico all'isossazolinnaftochinone già noto (1).

Lo spettro I.R. (nujol) presenta una banda a 1690 cm⁻¹ (C=O).

Lo spettro U.V. (etanolo) presenta due flessi a 247 m μ (log ϵ = 4,622) e a 270 m μ (log ϵ = 4,363) ed un massimo a 253 m μ (log ϵ = 4,677).

Spettro di massa, m/e (I%): 275 (88), 247 (50), 219 (45), 203 (15), 190 (20), 104 (83), 77 (44), 76 (100), 51 (33), 50 (36), 39 (10).

Milano - Istituto di Chimica del Politecnico - Centro Nazionale di Chimica delle Sostanze Naturali del C.N.R.

Aprile 1968.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. QUILICO e G. STAGNO D'ALCONTRES, Gazz. Chim. Ital., **80**, 140 (1950).
- (2) S. MORROCCHI, A. RICCA e L. VELO, Tetrahedron Letters, 331 (1967).
- (3) S. MORROCCHI e A. RICCA, Chimica e Industria, **49**, 629 (1967).
- (4) S. MORROCCHI, A. RICCA e A. ZANAROTTI, ibid., **50**, 352 (1968).
- (5) EXNER, Chem. Listy, **50**, 779 (1956); C.A., **50**, 15477 (1956).