

ANGELO MANGINI (*)

**Attività scientifica del triennio 1969-1971 del
"Laboratorio dei composti del carbonio contenenti
eteroatomi e loro applicazioni" del Consiglio
Nazionale delle Ricerche**

Il « Laboratorio dei composti del Carbonio contenenti eteroatomi e loro applicazioni » del Consiglio Nazionale delle Ricerche, sito in Ozzano Emilia (Bologna), ha iniziato la sua attività nel febbraio del 1969.

Nel triennio 1969-1971 sono stati pubblicati 90 lavori, dei quali 69 su riviste straniere di livello internazionale e 21 su riviste scientifiche italiane. Tale produzione scientifica è basata su tematiche di ricerca in Chimica Organica classica ed elettronica, affiancandosi ad importanti lavori sulle proprietà e la struttura di nuovi coloranti, problemi di analisi conformazionale, meccanicistica, spettroscopici e di struttura. Tali problemi sono stati trattati sia dal punto di vista sintetico che sotto il profilo delle più avanzate metodologie oggi in uso nella Chimica Organica moderna quali il trattamento cinetico dei dati, le spettroscopie U.V., I.R. ad alta risoluzione, unitamente alle moderne tecniche E.S.R. ed N.M.R. nelle loro più recenti applicazioni (^{13}C e cristalli liquidi).

Un inquadramento generale delle ricerche effettuate nel periodo 1969-1971, è il seguente:

- 1) Composti solforati
 - 1a) solfossidi
 - 1b) solfoni
 - 1c) solfuri i) struttura e reattività dei solfuri
ii) spettri infrarossi dei solfuri
 - 1d) difenilditiadiene
 - 1e) esteri solfinici e solfonici
 - 1f) radicali solforati
 - 1g) NMR in cristalli liquidi di composti solforati

(*) Accademico.

- 2) Cationi eteroaromatici
 - 2a) sali di tionaftalenio
 - 2b) altri cationi eteroaromatici
- 3) Cicloaddizioni: nitrilossidi, isossazoli, furossani
 - 3a) nitrilossidi: spettri I.R. e U.V.
 - 3b) addizione dell'anilina ai nitrilossidi
 - 3c) dimerizzazione dei nitrilossidi a furossani e struttura ai raggi X
 - 3d) cicloaddizione ad acetileni e ossime acetileniche
 - 3e) isossazoli: spettri N.M.R.
 - 3f) reazioni dei nitrilossidi con sali di uranile
- 4) Sostituzioni nucleofile
 - 4a) 2-cloro-benzimidazoli
 - 4b) perclorati del 2-cloro-benzimidazolo
 - 4c) transalchilazioni
 - 4d) nitropiridine
- 5) Sostituzioni elettrofile
 - 5a) effetti di sostituenti X e CH_2X nella nitrurazione di substrati aromatici
($\text{X} = \text{NMe}_2^+$, PMe_2^+ , AsMe_2^+ , $(4\text{-C}_2\text{NH}_5)$, NO_2 , CCl_3 , Co_2Et , Cl)
 - 5b) nitrurazione di ioni fenilcicloessilammonio
 - 5c) nitrurazione di diazaciclofani
- 6) Sostituzioni omolitiche
 - 6a) arilazione di eterocicli aromatici
 - 6b) arilazione di radicali al carbonio
 - 6c) caratteristiche di radicali al C con diversa ibridizzazione
- 7) Bande satelliti di alcuni metalli (spettri N.M.R. ed E.S.R.)
- 8) Studi su radicali di Schlenk e Thiele
- 9) Eterocicli azotati
 - 9a) N-ossidi di piridina
 - 9b) chinoline ed isochinoline
 - 9c) azanaftaleni e naftiridine
- 10) Coloranti
 - 10a) coloranti da molecole solforate
 - 10b) coloranti da triazina simmetrica
 - 10c) coloranti metallizzati
 - 10d) pigmenti

11) Ricerche varie

- 11a) spettri I.R. ad alta risoluzione di acetileni e di deuteroacetileni
- 11b) spettri N.M.R. di tri-2- e tri-3-furil fosfine

COMPONENTI SOLFORATI (Lav. n. 1, 2, 3, 20, 21, 22, 23, 26, 40, 42, 44, 45, 48, 55, 59, 71, 72, 74, 78, 79, 84, 85, 87, 88, 89, 90).

Le ricerche in questo campo interessano una numerosa serie di composti. Essi sono stati studiati sotto il profilo spettroscopico (UV, IR, EPR, NMR), meccanicistico, conformazionale e di reattività.

- 1a) solfosidi - Una numerosa serie di aril-metil solfosidi è stata studiata e gli spettri ultravioletti offrono chiare evidenze sulla indipendenza dell'eccitazione locale del cromoforo solfosidico dalla transizione B_{2u} benzenica; i risultati ottenuti vengono spiegati mediante una transizione del tipo n-π*.
- 1b) solfoni - Lo studio infrarosso del legame idrogeno fra fenoli sostituiti e difenilsolfone in tetracloroetilene e dell'effetto del solvente fra fenolo ed alcuni proton-accettori come difenilsolfossido e benzofenone sulla base dello shift delle frequenze I.R. e della energia libera di associazione, ha fornito utili informazioni sul legame idrogeno intermolecolare in soluzione.
- 1c) solfini - i) Il meccanismo di formazione dei solfini a partire dai corrispondenti tiocetoni e le proprietà dipolarofile dei summenzionati composti sono state messe in evidenza mediante studi di carattere cinetico.
ii) Mediante misure spettroscopiche I.R. è stata determinata la basicità dell'ossigeno di solfini diaromatici, $\overset{\text{Ar}}{\text{Ar}} > \text{C} = \text{S} = \text{O}$, la cui configurazione è risultata essere non lineare (spettroscopia N.M.R.).
- 1d) difenilditiadiene - Sono stati studiati eterocicli solforati (difenilditiadiene) mediante diffrattometria a raggi X: i dati strutturali hanno costituito la base per la valutazione della distribuzione di carica e dell'ordine di legame C-S e S-O.
- 1e) esteri solfinici e solfonici - I momenti dipolari di esteri solfinici e solfonici sono stati rilevati allo scopo di definire la loro conformazione in soluzione, d'altra parte non valutabile con gli usuali metodi spettroscopici. I composti esaminati hanno una conformazione «gauche» e gli elettroni p non leganti dell'ossigeno sono orientati perpendicolarmente al piano individuato dal residuo S-O-R.
- 1f) radicali solforati - Sono state determinate le distribuzioni di spin elettronico in radicali aromatici contenenti zolfo come il tienilfenil, il tritienilmetil, i radicali negativi del tiofene condensato ed il fenil-tiaxantile. Tale determinazione è stata effettuata impiegando metil derivati per la selezione delle costanti di accoppiamento che sono state confrontate con i valori teorici ottenuti, utilizzando il metodo degli orbitali molecolari a diversi gradi di sofisticazione.

Lo studio di radicali non planari ha portato alla determinazione delle strutture preferite confrontando le costanti d'accoppiamento sperimentali con le densità di spin calcolate per strutture a diverso grado di non-planarità. La spettroscopia E.P.R. si è rivelata particolarmente vantaggiosa per studiare il problema delle conformazioni preferenziali in radicali contenenti il nucleo tiofenico come ditienili, ditieniletileni ed aldeidi tiofeniche, ed ha permesso di stabilire la natura degli isomeri presenti nonché il loro peso ed alcuni parametri termodinamici di maggiore interesse.

- 1g) NMR in cristalli liquidi di composti solforati - Il problema della conformazione del tieno (2, 3-b-) tiofene, e del tiofene-2, 5-dicarbaleide, non affrontabile mediante le comuni tecniche, è stato risolto mediante l'utilizzazione degli spettri N.M.R. in cristalli liquidi (fase nematica).

CATIONI ETEROAROMATICI (Lav. n. 63, 64)

- 2a) sali di tianaftalenio - Sono stati sintetizzati alcuni derivati 6- e 7- sostituiti del perclorato del 2-tianaftalenio e ne sono stati determinati gli spettri N.M.R. ed i pK_a ; i risultati ottenuti depongono a favore di un mancato impegno degli orbitali d dello zolfo.
- 2b) altri cationi eteroaromatici - Due nuovi cationi eteroaromatici trinucleari della serie del tiapirilio, l'1-tiaantraceno ed il 2-tiaantraceno, sono stati sintetizzati e ne vengono discussi i parametri spettrali N.M.R. ed U.V.

CICLOADDIZIONI: NITRILOSSIDI, ISOSSAZOLI, FUROSSANI (Lav. n. 16, 35, 36, 37, 43, 53, 61, 68, 70, 75)

Le ricerche in questo campo vertono su una serie di lavori cinetici, I.R. ed N.M.R. che mettono in evidenza le proprietà spettroscopiche e reattive ed il meccanismo di reazione dei suddetti substrati coi vari reattivi.

- 3a) nitrilossidi: spettri I.R. ed U.V. - Lo studio degli spettri I.R. di benzonitrili N-ossidi basato sugli effetti del solvente e dei sostituenti ha permesso di attribuire le bande CN ed NO, mentre in presenza di fenolo si è resa possibile la valutazione delle proprietà proton-accettori dell'atomo di ossigeno del gruppo CNO.
- 3b) addizione dell'anilina ai nitrilossidi - Tale reazione porta alla formazione di benzamidossime. Lo studio cinetico ha mostrato la complessità meccanicistica di tale processo in cui intervengono fenomeni di autocatalisi analoghi a quelli riscontrati in addizioni di nucleofili agli isocianati, isomeri dei nitrilossidi.
- 3c) dimerizzazione dei nitrilossidi a furossani e struttura ai raggi X - Lo studio cinetico della reazione di dimerizzazione dei nitrilossidi a furossani, ha mostrato

che il meccanismo concertato ad un singolo stadio è valido per queste cicloaddizioni 1-3 dipolari. La determinazione della struttura dei di-arilfurassani mediante raggi X, ha inoltre fornito ulteriori chiarimenti sul decorso della reazione.

- 3d) cicloaddizione ad acetileni e ossime acetiche - L'addizione di nitrilossidi acetilenici ha mostrato che il ruolo delle ossime acetiche è quello di co-prodotti e non di intermedi nella formazione di isossazoli.
- 3e) isossazoli: spettri N.M.R. - Lo studio N.M.R. di una serie di isossazoli ottenuti per cicloaddizioni tra nitrilossidi e derivati acetilenici ha fornito relazioni semi empiriche atte a stabilire la struttura e la posizione del sostituente in questi eterocicli a cinque membri.
- 3f) reazioni dei nitrilossidi con sali di uranile - Malgrado le proprietà elettron-donatrici dei nitrilossidi, questi non si coordinano allo ione uranile ma subiscono piuttosto una reazione di polimerizzazione con formazione di composti ad elevato peso molecolare alcuni dei quali contengono lo ione uranile. I sali di uranile dimostrano quindi catalizzatori di polimerizzazione di nitrilossidi « stabili ».

SOSTITUZIONI NUCLEOFILICHE (Lav. n. 17, 18, 19, 38, 39, 62)

In questa serie di ricerche è stata studiata dal punto di vista cinetico la reattività nucleofila di sistemi eterociclici con particolare riferimento all'effetto dei sostituenti, del solvente e del tipo di nucleofilo usato.

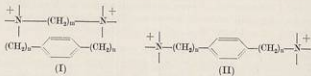
- a) 2-cloro-benzimidazoli - Si è studiata la reattività nucleofila di alcuni 2-cloro-N-metil-benzimidazoli con piperidina in isopropanolo e con metilato sodico in metanolo. I risultati ottenuti indicano che nei 4- e soprattutto nei 7-X-benzimidazoli i fattori sterici intervengono in misura più o meno sensibile a modificare il quadro della reattività del sistema, descrivibile sulla base degli effetti elettronici dei sostituenti stessi.
- b) perclorati di 2-cloro-benzimidazolo - La reattività nucleofila con tienofenolo di una vasta serie di perclorati di 2-cloro-benzimidazolo N, N-di-sostituiti è stata studiata per via cinetica e l'effetto sulla reattività importato da variazioni strutturali nel tienofenolo e nel benzimidazolo, è stato correlato mediante una equazione di tipo Hammett. La velocità di sostituzione è circa uguale a quella del 2-cloro-benzimidazolo.
- c) transalchilazioni - La reazione di transalchilazione tra alcuni 1-metil-2-alcossi benzimidazoli con tienofenolo è stata studiata in relazione agli effetti delle variazioni nel gruppo alossilico e nell'anello benzenico. I risultati ottenuti sono inquadrabili in un meccanismo di reazione in cui ad un rapido pre-equilibrio acido-base tra il tienofenolo e l'etere, segue un attacco del tienofossio-ione sull'atomo di carbonio saturo.

- 4d) nitropiridine - La mobilità del nitro gruppo ad opera del metossi ione nelle 2- e 4-nitropiridine è stata studiata cineticamente: in entrambi i casi il gruppo NO_2 si dimostra un gruppo uscente più mobile di altri « leaving groups » facilmente sostituibili.

SOSTITUZIONI ELETTROFILE (Lav. n. 76, 77, 82, 83)

Le ricerche effettuate in questo campo hanno lo scopo di studiare l'importanza relativa degli effetti di « campo » e degli effetti induttivi nelle sostituzioni elettrofile aromatiche.

- 5a) effetti di sostituenti X e CH_2X nella nitratura di substrati aromatici - Gli effetti relativi di sostituenti X e CH_2X nella nitratura in posizione meta benzenica, vengono discussi in termini di fattore di trasmissione del ponte metilenico. La chiara suddivisione dei coefficienti di trasmissione tra sostituenti carichi e dipoli, dimostra che mentre effetti induttivi e di « campo » operano contemporaneamente quando il sostituente X è legato all'anello aromatico, gli effetti elettrostatici prevalgono con gruppi del tipo CH_2X .
- 5b) nitratura di ioni fenilcicloesilammonio - Sono state misurate le velocità di nitratura degli ioni 1-e 2-fenilcicloesilammonio in H_2SO_4 : il confronto con le costanti di velocità per la nitratura degli ioni benzil- e fenetil-ammonio dimostra che la disattivazione esercitata dal polo positivo, dipende dalla conformazione che esso assume nello stato di transizione.
- 5c) nitratura di diazacioclofani - La velocità di nitratura di una serie di acidi coniugati di diazacioclofani (I) sono state misurate e confrontate con quelle dei corrispondenti ioni derivati dalle diammine lineari (II). I risultati indicano



che la disattivazione indotta dai poli azotati è in relazione con la distanza spaziale dal centro dell'anello benzenico in accordo con la prevalenza di effetti di tipo induttivo.

SOSTITUZIONI OMOLITICHE (Lav. n. 4, 5, 6, 7, 28, 47, 49, 50, 54, 67, 86)

La produzione scientifica in questo campo comprende ricerche tendenti a stabilire il comportamento di radicali eteroaromatici, ricerche sulla reattività di deri-

vati eterociclici nei riguardi di radicali arilici e ricerche sulle caratteristiche di radicali generati su atomi di carbonio con diversa ibridizzazione.

- 6a) arilazione di eterocicli aromatici - Studi precedentemente effettuati su radicali 2- e 3-tienile hanno mostrato che la presenza dell'atomo di zolfo nel sistema eteroaromatico produce effetti abbastanza appariscenti sui radicali che da esso possono derivare. Tali effetti sono imputabili alle proprietà dell'atomo di zolfo che conferiscono un carattere elettrofilo spiccato al radicale 2-tienile mentre sono molto meno efficaci nel campo del radicale 3-tienile. Su questa linea è stato eseguito uno studio sul radicale 3-benzo**b**-tienile ed è stato riscontrato che tale radicale presenta un carattere elettrofilico più spiccato del radicale 3-tienile; ciò può essere imputato all'effetto della condensazione con il nucleo benzenico che agisce come elettrone-attrattore.
- 6b) arilazione di radicali al carbonio - È stato chiarito il comportamento di alcuni composti eterociclici aromatici nei riguardi di radicali fenile. Sono state determinate le velocità relative di arilazione del tiofene, furano, benzotiofene e tienotiofeni. I risultati ottenuti sono stati interpretati sulla base della struttura del substrato aromatico che subisce la sostituzione omolitica; alcune imprecisioni riportate, in questo campo, in precedenti lavori di altri Autori, sono state corrette ed è stato così possibile razionalizzare il comportamento dei termini presi in considerazione.
- 6c) caratteristiche di radicali al C con diversa ibridizzazione - Una serie di lavori su sostituzioni omolitiche effettuate da radicali fenilfinilici al carbonio ha permesso di mettere in evidenza una correlazione generale tra le caratteristiche del radicale ed il tipo di ibridizzazione dell'atomo di carbonio su cui questo radicale viene generato: è stato provato che mentre radicali del tipo sp^2 sono essenzialmente neutri, i radicali sp^3 sono nucleofili ed i radicali sp , come il fenilnitilene ed il ciano, sono sostanzialmente elettrofili.

BANDE SATELLITI DI ALCUNI METALLI (SPETTRI N.M.R. ED E.S.R.) (Lav. n. 31, 33)

Le ricerche in questo campo comprendono una serie di lavori che riguardano l'analisi spettrale di bande satelliti dovute a isotopi in scarsa abbondanza naturale quali Hg^{202} , ^{28}S e C^{13} per ottenere informazioni sulla natura dei legami coinvolti. I composti presi in esame sono stati il radicale del 2, 4, 6-trifenilpirolo nel cui spettro E.S.R. sono state individuate e studiate alcune bande attribuibili al ^{13}C ed al ^{28}S ed i due isomeri simmetrici del difuril- e ditienil-mercurio.

STUDI SU RADICALI DI SCHLENK E THIELE (Lav. n. 27, 60)

La spettroscopia di risonanza elettronica è stata utilizzata per studiare le strutture delle varie specie radicaliche prodotte per riduzione dei dicloruri precursori

degli idrocarburi di Schlenk e Thiele ed ha portato alla identificazione sia di stati fondamentali di tripletto (biradicali) sia di monoradicali formati per idrogeno-estrazione dal solvente.

ETEROCICLI AZOTATI (Lav. n. 24, 25, 29, 30, 46, 66, 73)

Una vasta serie di composti eterociclici azotati è stata studiata per via spettroscopica (U.V., I.R., N.M.R., E.S.R.) con lo scopo di ottenere informazioni sui tipi di transizione e sulle distribuzioni di carica nell'anello eterociclico.

- 9a) N-ossidi di piridina - Sono stati esaminati gli spettri ultravioletti ed infrarossi di N-ossidi di piridina: gli assorbimenti U.V. dovuti alle transizioni del tipo $\pi-\pi^*$ ed $n-\pi^*$, mostrano una forte dipendenza dal solvente passando da solventi apriorici a solventi idrossilici, tanto che la banda a 300-330 m μ di tali composti scompare in etanolo e solventi similari, oltre che in HCl.
- 9b) chinoline ed isochinoline - Le distribuzioni di spin elettronico in radicali aromatici azotati del tipo chinolina, isochinolina e chinolina N-ossido, sono state studiate per mezzo della spettroscopia E.S.R. Le densità di spin calcolate, sono in buon accordo con quelle sperimentali. L'assegnazione delle costanti di accoppiamento, è stata effettuata per mezzo dei mono-metil derivati.
- 9c) azanafталeni e naftiridine - Lo studio E.S.R. è stato effettuato sui radicali-anioni derivati da una serie di diazine, naftiridine e tetrazanafталeni. Le densità di spin vengono discusse dal punto di vista teorico e i risultati ottenuti vengono confrontati con alcuni schemi teorici precedentemente proposti.
- 9d) benzimidazoli - È stato effettuato uno studio I.R. sulle frequenze di stretching di alcuni 2-clorobenzimidazoli di cui vengono date le correlazioni tra pKa e frequenze N-H. L'equivalenza chimica degli azoti eterociclici di una vasta serie di 2-clorobenzimidazoli è stata inoltre studiata per via N.M.R.: i risultati indicano che lo stato di transizione della interconversione è caratterizzato da una struttura polimerica in cui gli azoti eterociclici sono legati da ponti idrogeno.

COLORANTI (Lav. n. 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 51, 56, 57)

Le ricerche in questo campo riguardano diverse classi di coloranti per lana e fibre sintetiche, di cui sono state messe a punto le sintesi e studiate a fondo le proprietà tintoriali.

- 10a) coloranti da molecole solforate - È stata effettuata la sintesi di una nuova serie di coloranti bis azoici a sviluppo ottenuti per copolazione del 4,4'-bis (2-idrossi-3-naftoil ammino) difenilsolfuro, e ne sono state determinate la solidità alla luce ottenendosi risultati generalmente soddisfacenti.

Un'altra serie di ricerche è stata inoltre effettuata su coloranti mono- e bis-azoici acidi per lana, ottenuti per copulazione dei sali di diazonio con acidi del tipo R,H, Neville-Winther ed altri: nel complesso tali coloranti mostrano una buona sensibilità alla luce.

- 10b) coloranti da triazina simmetrica - Alcuni nuovi coloranti preparati e studiati dal punto di vista delle caratteristiche tintoriali, appartengono alla classe dei coloranti acidi derivanti dalla simm-triazina: tali coloranti manifestano buona solidità di tintura ed alla luce quando usati per tingere lana e cotone, mentre per il meraklon D, i risultati sono meno soddisfacenti.
- 10c) coloranti metallizzati - Altre classi di coloranti preparati e studiati sono coloranti azoici fenolici, complessi di cromo, Co, Ni, di o,o-diidrossi azoici e mono-azoici a sviluppo applicati su fibre idrofobe: le prime due classi di coloranti mostrano discrete proprietà tintoriali nei confronti di molti tipi di fibre, mentre si è riscontrata per i mono-azoici a sviluppo usati per il nylon, una debole solidità alla luce.
- 10d) pigmenti - Altre ricerche riguardano la classe di chinofaloni: uno studio della sintesi, delle reazioni, della struttura di tali coloranti effettuato mediante l'ausilio della spettroscopia I.R., N.M.R. e di massa, ha fornito utili informazioni sulle proprietà di questi composti come coloranti di cui viene proposto un nuovo tipo di classificazione.
- Le strutture di altri tre importanti tipi di pigmenti, il «C.I. Pigment Red 149», il «Pigment Red 177» ed il «C.I. Pigment Red 178» sono state dimostrate dalle analisi elementari, da dati N.M.R., I.R., di massa e mediante sintesi indipendente. L'assegnazione data alla struttura di questi pigmenti si inquadra perfettamente con le osservazioni effettuate.

RICERCHE VARIE (Lav. n. 41, 52, 58, 69, 80, 81)

- 11a) Una serie di ricerche nel campo della spettroscopia I.R. ad alta risoluzione, riguarda lo studio delle bande del $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ nella regione 6-10, delle bande del didenteroacetilene nella regione 2-2,5 e 5-10 e dei livelli energetici e delle costanti molecolari di $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$ e $^{13}\text{C}_2\text{HD}$.
- 11b) Spettri N.M.R. di tri-2 e tri-3-furilfosfine: gli spettri N.M.R. di tali composti in soluzione di CDCl_3 , sono stati analizzati e confrontati con gli spettri teorici. La mancanza di proporzionalità tra le J (P-H) e J (H-H), viene attribuita alla struttura elettronica dell'eteroatomo accoppiato con i protoni dell'anello eterociclico.

ELENCO DEI LAVORI (anno 1969)

- (1) A. MANGINI, G. F. PEDULLI, M. TIECCO - The ESR spectra of some thiénylphenyl- and trithiénylmethyl radicals. *J. Heter. Chem.*, 1969, **6**, 271.
- (2) P. CAVALIERI D'ORO, A. MANGINI, G. F. PEDULLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Rotamers of 2,2-dithienyl and 2-phenylthiophen radical anions, *Tetrahedron Letters* (1969), 4179.
- (3) P. CAVALIERI D'ORO, G. F. PEDULLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Spettri di risonanza di spin elettronico di radicali chetili nella serie tiofenica, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, (1969), **27**, 133.
- (4) G. MARTELLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Homolytic aromatic substitution by phenylethynyl radicals, *Chemica*, (1969), 282.
- (5) L. BENATI, G. MARTELLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Homolytic aromatic substitution by heterocyclic free radicals. Part. III - Benzol (b) thiényl radicals, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969), 472.
- (6) L. BENATI, N. LA BARBA, M. TIECCO, A. TUNDO - Homolytic aromatic substitution of heterocyclic compounds. Part. II; The phenylation of furan, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969), 1253.
- (7) C. M. CAMAGGI, R. LEARDINI, M. TIECCO, A. TUNDO - Homolytic aromatic substitution of heterocyclic compounds. Part. I. The decomposition of phenylazotriphenylmethane in thiophen, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969), 1251.
- (8) A. CERIANI - Coloranti bis-azoici a sviluppo da 4,4'-bis (2-idrossi-1-benzoil-ammino) - e da 4,4'-bis (2-idrossi-3-naftoil-ammino)-difensolfuro - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 289 (1969).
- (9) A. CERIANI - Mono-azoici a sviluppo applicati su fibre idrotobe - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 297 (1969).
- (10) A. CERIANI - Coloranti bis-azoici acidi per lana - Nota I - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 305 (1969).
- (11) A. CERIANI - Coloranti acidi per lana - Nota II - Monoazoici e bis-azoici acidi da arilidi dell'acido salicilico e dell'acido 2-ossi-3-naftoico - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 313 (1969).
- (12) A. CERIANI - Coloranti azoici fenolici - Nota I - Complessi di rame, cobalto e nichel di 0,6'-diidrossi-azoici e 0,6'-idrossi-carbossi-azoici - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 323 (1969).
- (13) A. CERIANI - Coloranti azoici acidi - Nota II - Complessi di cromo, cobalto e nichel di 0,6'-diidrossi-azoici - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 335 (1969).
- (14) A. CERIANI - Coloranti acidi derivati dalla simin-triazina - Nota I - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 359 (1969).
- (15) A. CERIANI - Coloranti acidi derivati simin-triazina - Nota II - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 359 (1969).
- (16) G. BARBARO, A. BATTAGLIA, A. DONDONI - Kinetics of addition of aniline to 3,5-dichloro-2,4,6-trimethylbenzonitrile N-oxide - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 149 (1969).
- (17) A. DONDONI, A. MANGINI, G. MOSSA - Kinetics of the replacement of the Nitro group from 2-nitro-4-nitroxyindole by Methoxide ion in Methanol, *J. Heter. Chem.*, **6**, 143 (1969).
- (18) A. RICCI, G. SECONI, P. VIVARELLI - Sintesi e reattività di alcuni perclorati del 2-cloro-N, N'-dimetil-benzimidazolo 5 (6)-X sostituito - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 153 (1969).
- (19) A. RICCI, G. SECONI, P. VIVARELLI - Ricerche sui benzimidazoli. Nota V. Effetti sterici ed elettronici dei sostituenti sulla reattività nucleofila di alcuni 2-cloro-N-metil-benzimidazoli 4- e 7-X-sostituiti - *Gazz. Chim. Ital.*, **99**, 542 (1969).
- (20) S. GHERSETTI, A. LUSA - Parametri I.R. e termodinamici relativi al legame ad idrogeno tra vari fenoli e difenilsolfone - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 3 (1969).
- (21) S. GHERSETTI - Effetto del solvente negli studi spettroscopici I.R. sul legame ad idrogeno tra fenolo ed alcuni proton-accettori. I. Shifts delle frequenze I.R. - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 17 (1969).
- (22) S. GHERSETTI - Effetto del solvente negli studi spettroscopici I.R. sul legame ad idrogeno tra fenolo ed alcuni proton-accettori. II. Energia libera di associazione - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 35 (1969).
- (23) S. GHERSETTI, L. LUNAZZI, G. MACCAGNANI, A. MANGINI - The detection of «syn» and «anti» isomerism in aromatic sulphines - *Chem. Commun.*, (1969), 834.
- (24) S. GHERSETTI, G. MACCAGNANI, A. MANGINI, F. MONTANARI - Molecular spectra and molecular structure of heterocyclic compounds. Infrared and near ultraviolet spectra of pyridine N-oxide derivatives - *J. Heter. Chem.*, **6**, 859, (1969).
- (25) P. DEMEGH, S. GIORGIANNI, G. SECONI, P. VIVARELLI, S. GHERSETTI - Studies on benzimidazoles. N-H stretching of some benzimidazoles - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 429, 1969.
- (26) B. F. BONINI, S. GHERSETTI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI - Infrared Spectroscopy study of diarylsulphines - *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **27**, 401, 1969.

ELENCO DEI LAVORI (anno 1970)

- (17) P. CAVALIERI D'ORO, A. MANGINI, G. F. PEDULLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - On the nature of the radical formed from tetraphenyl-p-xylene dichloride and zinc dust, *Mol. Phys.*, vol. 18, N. 6, 861-863, 1970.
- (18) L. BENATI, F. TADDEI, M. TIECCO, A. TUNDO - Homolytic aromatic substitution of heterocyclic compounds. Part. III - Structural analysis of dihydro-derivatives formed by reaction of phenylazotriphenylmethane with furan and benzene - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 1443.
- (19) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. F. PEDULLI, F. TADDEI - Radical anions of quinoline and isoquinoline - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 163.
- (20) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI, F. TADDEI - The electron spin resonance spectra of quinoline N-oxide radical anion and of its monomethyl derivatives - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 440.
- (21) I. DEGANI, L. LUNAZZI, G. F. PEDULLI, C. VINCENZI - Proton ¹³C and ¹⁵N coupling constants in the electron spin resonance spectrum of the 2, 4, 6 - triphenyl-thiapyryl radical - *Mol. Phys.*, (1970) vol. 18, N. 5, 613-619.
- (22) L. LUNAZZI - A further lifting of deceptive simplicity in the magnetic resonance spectrum of furan - *Mol. Phys.*, 1970, vol. 18, N. 3, 413-15.
- (23) C. A. BOCCELLI, L. LUNAZZI, F. TADDEI, M. TIECCO - ²⁰³Hg satellite spectra and ²⁰³Hg-II long range coupling constants in the isomers of difuryl- and dithienyl mercury - *J. Mol. Spectr.* 35:190-198 (1970).
- (24) L. LUNAZZI, D. MACCIANTELLI, F. TADDEI - Proton-Carbon spin-spin couplings of the alogeno acetylenes - *Mol. Phys.*, 1970, vol. 19, N. 1, 137-139.
- (25) G. BARBARO, A. BATTAGLIA, A. DONDONI - Kinetics and mechanism of dimerisation of benzonitrile N-oxides to furazan N-oxides - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 588.
- (26) A. BATTAGLIA, A. DONDONI - The role of α -acetylenic oxime in the isoxazole synthesis from the reaction of p-chloro-benzonitrile N-oxide with phenylacetylene - *Tetrahedron Letters*, N. 15, pp 1221-1224, 1970.
- (27) A. BATTAGLIA, A. DONDONI, F. TADDEI - Isoxazoles from Nitrile oxides and acetylenes. Substituent effect on the P.M.R. spectra of disubstituted isoxazoles, *J. Heter. Chem.*, 7, 721 (1970).
- (28) A. RICCI, G. SECONI, P. VIVARELLI - Studies on Benzimidazoles. Part VI. Reactivity of some N, N'-disubstituted 2-chlorobenzimidazolium perchlorates with thiophenol - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 254.
- (29) P. DEMBECHI, A. RICCI, G. SECONI, P. VIVARELLI - Studies on Benzimidazoles. Part VII. Kinetics and mechanism of the reaction of thiophenoxyldehalogenation of N, N'-disubstituted 2-chlorobenzimidazolium perchlorates - *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 557.
- (30) P. DEMBECHI, O. EXNER, P. VIVARELLI - Dipole moments and conformation of sulphinic acid esters, *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 278.
- (31) F. TADDEI, P. VIVARELLI - P.M.R. of tri-2-furyl phosphine and tri-3-furyl phosphine - *J. Org. Magn. Resonance*, 1970, vol. 2 pp. 319-321.
- (32) G. BANDOLI, D. A. CLEMENTE, C. PANATTONI, A. DONDONI e A. MANGINI - Crystal and molecular structure of 2, 5-diphenyl-1, 4-dithiin 1-oxide. *Chem. Comm.* 1143 (1970).
- (33) A. BATTAGLIA, A. DONDONI, G. GALLONI e S. GRESETTI - I.R. spectra and proton-acceptor properties of benzonitrile N-oxides. *Spectroscopy Letters*, 3, 207 (1970).
- (34) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI, C. VINCENZI, I. DEGANI - Evidence of restricted rotation in the phenyl-thiaranthyl radical. *Mol. Phys.*, 19, 543, (1970).
- (35) L. LUNAZZI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI, G. PLACUCCI - Electrochemical reduction of aromatic thiocarbonyls to the corresponding radical anions. *J. Chem. Soc. (B)*, 162, (1971).
- (36) P. CAVALIERI D'ORO, R. DANIELI, G. MANGANO, P. PALMIERI, G. F. PEDULLI - Spin densities in some diazine and naphthyridine anions. *Mol. Phys.*, 20, 365, (1971).
- (37) G. MARTELLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Homolytic Aromatic substitution by Phenylethynyl Radicals. *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 1413.
- (38) P. SPAGNOLO, F. TADDEI, M. TIECCO - P.M.R. Investigation of organic cations. Part I. Tri-thienylmethyl carbonium ions. - *Organic Magnetic Resonance*, 1970, 2, 159.
- (39) R. LIARDINI, G. MARTELLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Metallation and Halogen-metal Exchange in the 3-Arylthiophenes. *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 1464.
- (40) G. DE LUCA, G. MARTELLI, P. SPAGNOLO, M. TIECCO - Photochemical Cyclisation of Some Iodo-phenyl- and Iodothiophenyl-thienyl ethylenes. *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 2504.
- (41) B. K. MANUKIAN, A. MANGINI - Chimpthalones. - *Chimia* 24, 1970.
- (42) A. BALDACCI, S. GRESETTI, K. NARASARI RAO - Bands of ¹³C₂H₂D in the Region 6-10 μ . *J. Mol. Spectroscopy* 34, 358 (1970).
- (43) C. PANATTONI, D. A. CLEMENTE, G. BANDOLI, A. BATTAGLIA, A. DONDONI - Structure of the asymmetric diarylfuroxans obtained by reaction of p-chloro with p-methoxy-benzonitrile N-oxide. *Chem. Comm.* 1970, 60.

ELENCO DEI LAVORI (anno 1971)

- (10) P. SPAGNOLO, L. TESTAFERRI, M. TIECCO, G. MARTELLI - The reactivity of thieno (3, 2-b) thiophen and thieno (2, 3-b) thiophen with Phenyl radicals - *J. Chem. Soc. (B)* (1971) (Bozoe).
- (11) G. CANALINI, G. MACCAGNANI, and F. TADDEI - Chemical shift non-equivalence of diastereotopic groups in alchilsubphiny chlorides. *Tetrahedron Letters*, **32**, 3035, 1971.
- (12) B. K. MANUKIAN and A. MANGINI - Strukturauflklärung zweier Pigmentfarbstoffe der Perylen-Reihe. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 8, 2924-2929 (1971).
- (13) B. K. MANUKIAN and A. MANGINI - Zur Konstitution des Pigment Red 177 - *Helv. Chim. Acta* **7**, 2093-2097 (1971).
- (14) A. BALDACCÌ, S. GHERSETTI, and K. N. RAO - Assignment of the $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ bands at 2.1-2.2 μ Gal 0-58. *Journ Mol. Spec.*
- (15) L. LUNAZZI and D. MACCIANTELLI - Conformational dependence of long-range coupling in ortho-substituted thioanisoles. *Chem. Comm.* 933, 1971.
- (16) G. E. LUCKERT, G. F. PEDULLI and M. TIECCO - Electron resonance study of Schlenk's hydrocarbon. *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 329.
- (17) L. CATTALINI, A. DONDONI, E. ROTONDO, M. VIDALI - Interazioni tra benzonitrilossidi e sali di uranile. IV Convegno Chimica Inorganica - Venezia 25-29 ottobre 1971.
- (18) P. DEMBECH, A. RICCI, G. SECONI and P. VIVARELLI - Kinetics and mechanism of the transalkylation between some alkyl heterocyclic ethers and thiophenol. *J. Chem. Soc. (B)*, 2299 (1971).
- (19) I. DEGANI, R. FOCHI, G. SPUNTA - Cationi eteroaromatici - Nota XIV - Due nuovi cationi eteroaromatici trineucleari della serie del tiapirillo: l'1-tiaantraceno ed il 2-tiaantraceno. *Ann. Chim.* **61**, 662, 1971.
- (20) G. CANALINI, I. DEGANI, R. FOCHI and G. SPUNTA - Cationi etero-aromatici. Nota XIII. Sintesi e proprietà di alcuni derivati del perclorato di 2-tiaantraceno. *Ann. Chim.* **61**, 504, 1971.
- (21) A. BATTAGLIA, A. DONDONI, C. PANATTONI, G. BANDOLI and D. A. CLEMENTE - Crystal and molecular structure of bis-p-chlorophenylurazur N-oxide. *Tetrahedron Lett.* **31**, 2907-2908, 1971.
- (22) R. BENASSI, P. LAZZARETTI, L. SCHEINETTI, F. TADDEI, P. VIVARELLI - NMR study of tautomerism in substituted 2-chlorobenzimidazoles. *Tetrahedron Lett.* **35**, 3299-3300, 1971.
- (23) L. LUNAZZI, G. PLACUCCI, M. TIECCO and G. MARTELLI - Negative radicals of condensed thiophenes. *J. Chem. Soc. (B)* (1971), 1820.
- (24) A. BATTAGLIA, A. DONDONI and G. MAZZANTI - I, 4, 2-oxathiazoles from o-substituted benzonitrile oxides and thiohenzophenones - *Synthesis*, 1971, 378-379.
- (25) A. BATTAGLIA, G. SECONI, P. VIVARELLI, L. SCHEINETTI and F. TADDEI - Nuclear magnetic resonance spectroscopy of tri-3-thiylphosphine derivatives. *Org. Magn. Res.*, **185**, 4, (1972).
- (26) A. BATTAGLIA, A. DONDONI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI - Kinetics and mechanism of 1, 3-cycloaddition of benzonitrile-N-oxides to thiohenzophenones. *J. Chem. Soc. (B)*, (1971), 2096.
- (27) A. BATTAGLIA, A. DONDONI, P. GIORGIANNI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI - Sulphines III. Kinetics of oxidation of some thiohenzophenones with peroxybenzoic acid. - *J. Chem. Soc. (B)*, (1971), 1547.
- (28) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. F. PEDULLI, M. TIECCO - Recenti sviluppi nello studio di derivati tiolenici mediante risonanza di spin elettronico. (Lavoro su invito). - *Gazz. Chim. Ital.*, **101**, 10-31.
- (29) R. DANIELI, L. LUNAZZI, G. PLACUCCI - Tetraazabiphthalene Radical Anions - *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5850 (1971).
- (30) G. BANDOLI, C. PANATTONI, D. A. CLEMENTE, E. TONDELLO, A. DONDONI e A. MANGINI - Crystal, molecular and electronic structure of 2, 5-diphenyl-1, 4-lithium l-oxide. *J. Chem. Soc. (B)*, (1971), 1407.
- (31) A. BATTAGLIA, A. DONDONI e A. MANGINI - Isoxazoles from Nitroxides and Arylacetylenes. Kinetics of the reaction of p-chlorobenzonitrile N-oxide with phenyl- and mesitylacetylene. *J. Chem. Soc. (B)*, (1971), 554.
- (32) F. DE SARLO, G. GRYSKIEWICZ, A. RICCI and J. H. RIDD - Inductive and field effect in Aromatic substitution. Part III. The comparison of substituents -X and -CH₃ -X in nitration. *J. Chem. Soc. (B)*, (1971), 719.
- (33) G. MOSSA, A. RICCI and J. H. RIDD - The nitration of (10) - paracyclophane derivatives. New evidence for a field effect in Aromatic Substitution. *Chem. Comm.* (1971), 332.
- (34) P. DEMBECH, G. ENNER, P. VIVARELLI - Dipole Moments and Conformations of Chlorosulphates and Chlorosulphonates. *J. Chem. Soc. (A)*, (1971), 620.
- (35) B. BONINI, L. LUNAZZI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI - S_N2 and anti isomerism in aromatic sulphines. *Quart. Rep. in Sulph. Chem.* **5**, 3, (1970), 210.
- (36) S. C. HULLOCK, S. GHERSETTI, K. NARAHARI RAO - Energy Levels and Molecular Constants $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$ and $^{13}\text{C}_2\text{HD}$ determined from infrared spectra. Invited paper - *Bull. Soc. Roy. Liege*, 87-97, 1971.
- (37) S. GHERSETTI, J. PLIVA, K. NARAHARI RAO - Dideuteroacetylene Bands in the 2.2-5 and 5-10 Micron Regions. *J. Mol. Spectroscopy* **38**, 53-69 (1971).

- (10) A. RICCI, J. H. RIDD - Inductive and field effects in Aromatic-Substitution. Part IV. The nitration of 1- and 2-phenylcyclohexyl-ammonium ions. *J. Chem. Soc. (B)*, Accettato per la stampa.
- (11) A. RICCI, R. DANIELI and J. H. RIDD - Inductive and field effects in Aromatic substitution - Part V - Nitration of quaternary salts of dianacyclophanes and of related unbridged ions. *J. Chem. Soc. (B)* accettato per la stampa.
- (12) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI, P. SPAGNOLO and M. TIECCO - Thiophen-containing radicals. Anions of isomeric dithienylethylenes. *J. Chem. Soc.* (1971) 1232.
- (13) A. MANGINI, M. PALLOTTI, M. TIECCO, A. DONDONI and P. VIVARELLI - Absorption spectra of aryl alkyl sulfoxides in the near ultraviolet region. *Int. J. Sulfur Chem.*, A volume 1, n. 4 (1971).
- (14) P. SPAGNOLO, L. TESTAFERRI, M. TIECCO - Photochemical production of the electrophilic cyano-radical: homolytic aromatic cyanation - *J. Chem. Soc. (B)* 2066, (1971).
- (15) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI and C. VINCENZI - Hindered rotation in xanthyl type radical. *J. Chem. Soc. (B)*, accettato per la stampa.
- (16) C. A. BOICELLI, A. MANGINI, L. LUNAZZI and M. TIECCO - Liquid Crystal proton Magnetic Resonance spectrum of thieno (2, 3-b)-thiophen. *J. Chem. Soc. (B)*, (lavoro in bozza).
- (17) L. LUNAZZI, G. F. PEDULLI, M. TIECCO and C. VINCENZI - Conformational analysis in heteroaromatic carbonyl compounds. Part I. Radical anions of thiophen 2, 5-dicarbaldelyde and related derivatives. *J. Chem. Soc. (B)* (lavoro in bozza).
- (18) L. LUNAZZI, G. F. PEDULLI, M. TIECCO and C. A. VERACINI - Conformational analysis in heteroaromatic carbonyl compounds. Part II. Nuclear Magnetic Resonance investigation of thiophen-2, 5-dicarbaldelyde in liquid crystals. *J. Chem. Soc. (B)* (lavoro in bozza).
- (19) L. CATTALINI, J. S. COE, S. DEBETTO, A. DONDONI and A. VIGATO - Some reactions of palladium (II)-thiol complexes with organic halides. 54393 Inorg. KB 21 (7) (lavoro in bozza).