

Ricerche effettuate dal gruppo di lavoro
dell'Istituto di Chimica organica e industriale della
Facoltà di Chimica industriale dell'Università di Bologna,
del Centro di spettroscopia molecolare del C.N.R. e del
Laboratorio dei composti organici contenenti etero-atomi

Periodo 1967/68 sino 31-V

Direttore dell'Istituto prof. ANGELO MANGINI (*)

P R E M E S S A

Le ricerche sono state effettuate nell'Istituto di Chimica organica e Chimica industriale della Facoltà di Chimica industriale dell'Università di Bologna diretto dal prof. ANGELO MANGINI, titolare di Chimica organica superiore: ad alcune di esse hanno partecipato i prof. TUNDO e CAGLIOTI, di ruolo di Chimica organica nella Facoltà di Chimica industriale dell'Università di Bologna; altre sono state effettuate in cooperazione con gli Istituti di Chimica organica dell'Università di Bari, diretti dai prof. G. MODENA e P. E. TODESCO (*).

T E M I D I R I C E R C A

1) SOLFURI E SOLFOSSIDI.

- a) Spettri nel vicino u.v. di alcuni benzeni monosostituiti.
- b) Spettri u.v. di solfuri aromatici (agli effetti della eventuale partecipazione degli orbitali 3d dello zolfo).
- c) Effetti elettronici dello zolfo nei primi stati eccitati di solfuri aromatici.
- d) Spettri N.M.R. di solfuri impediti.
- e) Spettri N.M.R. di solfossidi aromatici.
- f) Spettri u.v. di solfossidi aromatici.

(*) Accademico.

(¹) Ad altre ricerche ha partecipato il prof. C. ZAULI dell'Istituto di chimica fisica e spettroscopia di Bologna.

2) DERIVATI ETEROCICLICI.

- a) Spettro elettronico del tiofene e di alcuni suoi derivati deuterati in fase vapore.
- b) Derivati benzo-eterociclici: spettri del benzossazolo e di cianine da benzo-X-diazoli.
 - i) Spettro u.v. del benzossazolo in fase vapore.
 - ii) Spettri di cianine da benzo-X-diazoli.
- c) Tautomeria nel sistema benzimidazolico.
- d) Cationi etero-aromatici e radicali da essi risultanti.
 - i) Equilibri catione/pseudo-base.
 - ii) Spettri N.M.R.
 - iii) Spettri E.P.R.
- e) Isatogeni.
 - i) Spettri E.P.R.
 - ii) Spettri N.M.R.
- f) Benzimidazoli: sostituzioni nucleofile.
 - i) Alogeno-benzimidazoli.
 - ii) Alcoossi-benzimidazoli: reattività con tiofenoli.
- g) Chinoline e isochinoline e loro radicali.
 - i) Spettri N.M.R.
 - ii) Radicali amoni.
- h) Fenil-tiofeni.
- i) N-ossidi piridinici.

3) AREN-CROMO-CARBONILLI.

- a) Derivati benzenici.
- b) Derivati tiofenici.

4) MECCANISMI DI REAZIONE STUDIATI CON TECNICHE SPETTROSCOPICHE.

- a) Dimerizzazione degli aril-nitrilossidi a furossani.
- b) Cicloadizione dei nitrilossidi a fenil-acetileni e stireni.

5) ARGOMENTI VARI.

- a) Radicali da indogenidi.
- b) Associazioni molecolari.
- c) Analisi delle J-C/13 in metani sostituiti.
- d) Reazioni omolitiche.
 - i) Reazioni omolitiche intramolecolari.
 - ii) Sostituzioni omolitiche in eterociclici.
- e) Spettroscopia in luce polarizzata di monocristalli.
- f) Benzonitrilossidi: spettri elettronici.
- g) Pirolisi dell'ossalato di calcio.
- h) N-alcilazione di chinoline con sali di ossonio.

1. — SOLFURI E SOLFOSSIDI.

- a) *Spettri nel vicino U.V. di alcuni derivati benzenici monosostituiti, contenenti anche zolfo in catena laterale (DEGANI, MANGINI, TROMBETTI, ZAULI).*

Gli spettri di assorbimento in fase vapore e in soluzione dell'anilina e della N-N-dimetil-anilina, dell'anisolo, del tiofenolo e del benzen-selenolo, del tio-anisolo e del seleno-anisolo sono stati oggetto di una approfondita ricerca nel vicino U.V.: le ricerche hanno costituito oggetto di una grossa nota recentemente pubblicata (1).

Le varie transizioni osservate sono discusse sulla base dello shift di frequenza rispetto alle transizioni benzeniche, assieme alle intensità, all'effetto solvente e — ove possibile — all'analisi vibrazionale. In base ai dati raccolti si è potuto concludere che l'assorbimento alle più basse frequenze è dello stesso tipo di quello di tutti i derivati benzenici mono-sostituiti e che esso è da relazionare alla transizione benzenica $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$.

È stata proposta una correlazione basata sull'integrale di sovrapposizione $C(2p_x) - X(np_x)$ e sul potenziale di ionizzazione $I(X-R)$, correlazione che conduce ad una scala sul potere perturbativo dei sostituenti.

Sono state osservate anche delle transizioni che mostrano un effetto solvente anomalo e che sono state attribuite a stati dissociativi.

La transizione principale di più alta intensità, nella media regione dello spettro, sembra essere dominata da strutture con trasferimento di carica fra sostituite ed anello benzenico, talché l'analogia con la transizione benzenica a 2900Å fallisce per i sostituenti dotati di forte potere elettronico.

b) *Spettri U.V. di solfuri aromatici (partecipazione degli orbitali 3d dello zolfo)* (MANGINI et al.).

Allo scopo di verificare se nei tiofenoli gli orbitali 3d dello zolfo, siano utilizzati o meno nella formazione di legami π con l'anello benzenico, sono stati registrati gli spettri U.V. del tiofenolo e del p-metil-tiofenolo in n-esano, cicloesano e isototano. La scelta di questi due composti è stata suggerita dal fatto che, passando dal tiofenolo al p-metil-tiofenolo, l'aggiunta del metile all'anello benzenico determina una diminuzione dell'intensità della banda ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ qualora gli orbitali 3d dello zolfo partecipano a legami π con l'anello, oppure un aumento di intensità nel caso opposto (2).

I valori ottenuti sperimentalmente per l'intensità della banda ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ sono i seguenti:

	tiofenolo		p-metil-tiofenolo	
	ϵ	$\lambda \text{ cm}^{-1}$	ϵ	$\lambda \text{ cm}^{-1}$
n-esano	632	36850	676	36090
cicloesano	656	"	702	"
isototano	644	"	682	"

L'aumento del valore della ϵ , che si nota passando dal tiofenolo al p-metil-tiofenolo, pare escludere una significativa partecipazione degli orbitali 3d dello zolfo ai legami π con l'anello.

(1) J. Chem. Soc. B 1967, 153.

(2) J. GOODMAN e R. W. TAPP, J. Am. Chem. Soc. 87, 4385 (1965).

c) *Effetti elettronici dello zolfo nei primi stati eccitati di solfuri aromatici* (DEGANI, MANGINI, TROMBETTI, ZAULI).

La ricerca si collega alle precedenti condotte nell'Istituto sui composti solforati e si può considerare il naturale proseguimento di quelle riassunte in a) e b): tale indagine è stata recentemente pubblicata⁽¹⁾.

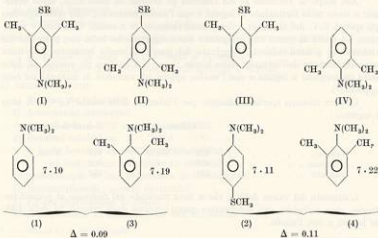
Lo studio concerne gli spettri U.V. di una larga serie di solfuri aromatici, ove la catena solforata è posta in varie situazioni elettroniche e steriche, progressivamente favorevoli alla espansione del guscio di valenza dello zolfo.

I risultati indicano che nei termini semplici le variazioni spettrali non sono indicative per ammettere la partecipazione degli orbitali vacanti dello zolfo. Quando sostituenti fortemente elettron-donatori, come $N(CH_3)_2$, NH_2 , sono presenti nell'anello benzenico le evidenze spettrali appaiono contraddittorie: ciò sembra portare alla conclusione che negli stadi elettronici eccitati il concetto della partecipazione degli orbitali vacanti localizzati è insoddisfacente.

d) *Spettri N.M.R. di solfuri impediti* (DEGANI, LUNAZZI, MANGINI, TADDEI, ZAULI).

Allo scopo di analizzare le interazioni che si hanno fra lo zolfo biliegato allo stato fondamentale e sostituenti elettron-donatori in posizione para, sono stati registrati e studiati gli spettri P.M.R. di derivati benzenici solforati altamente impediti di tipo (I) e (II) ed i termini di confronto di tipo (III) e (IV), in concomitanza ad un'analoga ricerca in U.V., condotta in questo Istituto⁽¹⁾.

Inoltre, sono stati esaminati alcuni benzeni variamente sostituiti (1,2,3,4) per paragonare i loro chemical shifts protonici con quelli dei derivati (I, II, III, IV).



⁽¹⁾ Spectrochimica Acta 23A, 1351 (1967).

I risultati P.M.R. sono raccolti nelle Tabelle 1 e 2. La presenza di due gruppi metilici in posizione orto sposta la risonanza dei protoni dei gruppi OCH_3 , SCH_3 , ed $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, rispettivamente negli anisoli, nei tianisoli e nelle dimetilammine para-sostituite, verso campo magnetico più alto.

Sembra così che gli eteroatomi S, O ed N trasmettano in questi derivati benzenici l'effetto perturbativo del sostituito in para allo stesso modo ed in particolare come il CH_3 toluenico, che non dovrebbe essere responsabile di interazioni coniugate con il sostituito in para. Dalle correlazioni lineari deviano sensibilmente i derivati polisostituiti, indipendentemente dalla natura dei sostituenti che essi contengono.

TABELLA I.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ DI DERIVATI BENZENICI ALTAMENTE IMPEDITI, DEL TIPO :



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\tau(\text{N}-\text{CH}_3)$	$\tau(\text{S}-\text{CH}_3)$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{OCH}_3)$
CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	H	7.19	—	7.76	—
CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	SCH_3	7.22	7.63	7.78	—
H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	7.19	—	7.82 (R ₃)	—
H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$	7.07	8.77 (t-but.)	7.98 (R ₃)	—
H	H	CH_3	SCH_3	—	7.85	7.82	—
H	H	CH_3	$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$	—	8.73 (t-but.)	7.47	—
H	NO_2	CH_3	SCH_3	—	7.73	7.45	—
H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	SCH_3	7.09	7.90	7.36	—
CH_3	OCH_3	H	H	—	—	7.53	—
CH_3	OCH_3	H	NO_2	—	—	7.76	6.32
CH_3	H	CH_3	H	—	—	7.65	6.23
CH_3	CH_3	H	NO_2	—	—	7.77	—
CH_3	CH_3	H	NO_2	—	—	7.75 (R ₃)	—
CH_3	CH_3	H	NO_2	—	—	7.63 (R ₃)	—

TABELLA 2.

CHEMICAL SHIFTS IN DERIVATI BENZENICI PRESI COME TERMINI DI CONFRONTO:
GRUPPI METILICI.



X	Y	τ (N-CH ₃)	τ (SCH ₃)	τ (OCH ₃)	τ (CH ₃)
N(CH ₃) ₂	H	7.10	—	—	—
N(CH ₃) ₂	Cl	7.11	—	—	—
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	7.22	—	—	—
N(CH ₃) ₂	SCH ₃	7.11	7.67	—	—
N(CH ₃) ₂	OCH ₃	7.20	—	6.33	—
SCH ₃	H	—	7.58	—	—
SCH ₃	Cl	—	7.56	—	—
SCH ₃	OCH ₃	—	7.63	6.26	—
SCH ₃	CH ₃	—	7.61	—	7.72
SCH ₃	NO ₂	—	7.45	—	—
SCH ₃	SCH ₃	—	7.59	—	—
OCH ₃	H	—	—	6.25	—
OCH ₃	Cl	—	—	6.24	—
OCH ₃	NH ₂	—	—	6.33	—
OCH ₃	OCH ₃	—	—	6.30	—
OCH ₃	CH ₃	—	—	6.25	7.75
OCH ₃	NO ₂	—	—	6.09	—
CH ₃	H	—	—	—	7.68
CH ₃	Cl	—	—	—	7.69
CH ₃	NH ₂	—	—	—	7.80
CH ₃	NO ₂	—	—	—	7.53
CH ₃	CH ₃	—	—	—	7.73

L'effetto di due metili in posizione orto è il medesimo sia nella dimetil-anilina che nel para-dimetilammino-tioanisolo: se allo stato fondamentale lo zolfo bivalente interagisce coniugativamente con il gruppo dimetilammico, i due gruppi metilici in orto dovrebbero produrre un più marcato shift Δ nel derivato (4) rispetto al derivato (3).

Si osserva, inoltre, che il chemical shift del gruppo SCH₃ è correlabile linearmente con la σ di HAMMETT per i derivati para-sostituiti: avendo i sostituenti caratteristiche elettroniche molto diverse, questa correlazione può essere interpretata ammettendo che l'unico effetto risentito dai protoni metilici attraverso lo zolfo bivalente sia del tipo induttivo.

Anche il chemical shift del metile nei tolueni para-sostituiti è correlato linearmente al chemical shift dei gruppi OCH₃, SCH₃, N(CH₃)₂.

e) *Spettri N.M.R. di solfossidi* (TADDEI et al.).

Lo studio dei solfossidi ha ricevuto particolare attenzione in questi ultimi tempi, specie per quanto riguarda l'indagine condotta con i metodi spettroscopici. In particolare, è noto come il gruppo SO possa comportarsi da centro di asimmetria in una molecola e come questo fatto sia stato messo in evidenza con tecniche tradizionali e recentemente con la risonanza nucleare magnetica^(1,2,3,4).

Si è da qualche tempo intrapresa una ricerca sulla perturbazione indotta dal gruppo SO sui protoni alchilici di dialchil-solfossidi e fenil-alchil-solfossidi utilizzando in particolar modo la tecnica P.M.R. Con questa tecnica è possibile, infatti, analizzare la perturbazione indotta da sostituenti in catene alchiliche ottenendosi anche informazioni riguardanti gli equilibri conformazionali di questi sistemi: le ricerche già attuate⁽⁵⁾ hanno permesso oltre che di analizzare il tipo di perturbazione indotta dall'SO sui protoni alchilici, di mettere in evidenza come la particolare struttura asimmetrica dello stesso gruppo solfossidico produca effetti di non-equivalenza magnetica sui protoni di determinati raggruppamenti alifatici; i risultati riportati nelle Tabelle 1 e 2 (chemical shifts in c/s a 56.4 Mc/s dal tetrametilsilano) indicano, infatti, che i protoni del gruppo etile ed i metili iso-propilici, rispettivamente, dell'etil- ed iso-propil-fenil-solfossido non sono fra di loro equivalenti.

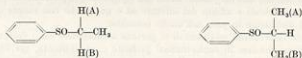


TABELLA I.

CHEMICAL SHIFTS IN c/s A 56.4 Mc/s PER GLI ETIL-FENIL-SOLFOSIDI PARA-SOSTITUITI, RIFERITI AL T.M.S.

Sostituto	ν (A)	ν (B)	σ (AB)	ν (CH ₃)
OCH ₃	— 153.9	— 145.1	8.8	— 62.6
Cl	— 160.3	— 147.2	13.0	— 64.3
H	— 158.9	— 146.2	12.7	— 63.7
NO ₂	— 162.4	— 147.4	15.0	— 67.7

ν (A) e ν (B) si riferiscono ai protoni metilenici non equivalenti; σ (AB) è la differenza fra i chemical shifts dei protoni non equivalenti.

(¹) T. D. COYLE e F. G. A. STONE, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4138 (1961).

(²) F. TADDEI, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind., Bologna **23**, 273 (1965).

(³) K. MISLOW, A. L. TERNAY JR. e T. J. MELILLO, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2329 (1963).

(⁴) A. RAUK, E. BUNCEL, R. Y. MOIR e S. WOLFE, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5498 (1965).

TABELLA 2.

CHEMICAL SHIFTS IN ν/s A 56.4 Mc/s PER GLI ISO-PROPILO-FENIL-SOLFOSIDI PARA-SOSTITUITI, RIFERITI AL T.M.S.

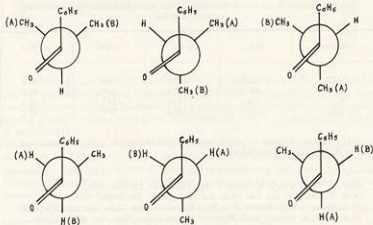
Sostituente	ν (A)	ν (B)	σ (AB)	ν (CH)
OCH ₃	-66.0	-58.7	7.3	-146.6
Cl	-70.5	-58.1	12.4	-151.1
H	-70.5	-58.7	11.8	-151.1
NO ₂	-76.1	-58.1	18.0	-155.1

ν (A) e ν (B) si riferiscono ai metili non equivalenti; σ (A B) è la differenza fra i chemical shifts dei metili non equivalenti.

Dalle tabelle precedenti è anche possibile vedere come uno solo dei protoni e dei metili non-equivalenti, rispettivamente, negli etil- e iso-propil-derivati risente dell'effetto della sostituzione.

D'altra parte, quando si esamina il comportamento di questi solfossidi in presenza di acido trifluoroacetico in cui il gruppo SO si associa con il protone acido, si osserva che uno solo dei protoni metili non equivalenti, rispettivamente, negli etil- ed iso-propil-derivati è affetto dal solvente ed è quello che non risente della presenza del sostituente in para nell'anello benzenico.

Queste osservazioni sperimentali ci portano a concludere che i derivati esaminati debbono risiedere in conformazioni preferite e precisamente, per l'iso-propil-fenil-solfossido la conformazione II deve essere quella più popolata, mentre per l'etil-fenil-solfossido si dovrebbe avere un maggior peso delle strutture I e II rispetto alla III.



Sono state eseguite anche indagini preliminari su disolfossidi alchil-arilici, onde estendere le attuali interpretazioni dei fenomeni di non equivalenza magnetica ai sistemi contenenti due centri di asimmetria. In questo caso il problema riveste importanza pratica per il riconoscimento diretto per via P.M.R. della forma *meso* e *racemo*.

Si è infatti visto che il composto $C_{12}H_{16}SOCH_2CH_2SOC_6H_5$ è in pratica una miscela di due specie chimiche aventi la stessa struttura, isolabili in due solidi cristallini con p.f. 166 e 123: questi prodotti rappresentano le forme *meso* e *racemo* del derivato in esame, peraltro, non ancora attribuite.

Il comportamento spettrale di questi due prodotti è notevolmente differente: la forma a p.f. 166 dà per i quattro protoni metilenici una sola banda, mentre l'altra presenta per questi protoni un multipletto di tipo AA' BB': inoltre la banda del prodotto a p.f. 166 cade in corrispondenza del baricentro dello spettro dell'altro isomero.

Per il momento è stata attribuita la forma *meso* al prodotto a p.f. 166 e di conseguenza quella *racemo* all'altro composto, sulla base degli spettri P.M.R., anche se sono necessarie ulteriori conferme.

Il fatto osservato, che è chiaramente imputabile alla presenza di due centri asimmetrici e ad una particolare situazione rotazionale interna, è attualmente soggetto alla nostra indagine, anche al fine di condurre l'analisi conformazionale di questi derivati.

f) *Spettri U.V. di solfossidi aromatici* (A. MANGINI et al.).

In continuazione alle precedenti ricerche sull'assorbimento che nel vicino U.V. presentano i solfossidi (¹), ed essenzialmente per avere maggiori informazioni sull'origine di tale assorbimento, sono stati registrati gli spettri (soluzione in cicloesano o n-esano ed etanolo) di una numerosa serie di fenil-metil-solfossidi, assieme ad alcuni naftil-derivati.

Le principali conclusioni che si possono dedurre dalla ricerca possono essere riassunte come segue:

- 1) Negli aril-solfossidi la coniugazione funzionale, se formalmente possibile come nei derivati p-fenil-sostituiti, è troppo modesta per tradursi in una pratica efficienza e ciò sia nello stato fondamentale che nello stato foto-eccitato.
- 2) Le direzioni dei momenti delle transizioni del gruppo solfossidico (locale), da una parte, e benzenica B_{2u} , dall'altra, appaiono essere differenti, con il risultato che un accoppiamento delle stesse transizioni è comunque molto debole.

(¹) MANGINI et al., *Sec.* 1957, 1386.

- 3) La transizione che i solfosfidi presentano nella media regione dello spettro (fenil-metil-solfossido : regione 250 m μ in cicloesano, 235-240m μ in etanolo), appare localizzata sul gruppo SO ed è molto probabilmente del tipo $n - \pi$ (¹), coinvolgente uno degli elettroni dell'ossigeno : ciò è consistente con l'effetto solvente e con altri caratteri degli spettri U.V.

Il lavoro è in elaborazione per la stampa.

2. — DERIVATI ETEROCICLICI.

- a) *Spettro elettronico del tiofene e di alcuni suoi derivati deuterati in fase vapore*
(DI LONARDO, ZAULI).

Negli ultimi anni è apparso un vasto numero di lavori riguardanti gli spettri I.R. e di microonde degli eterociclici pentatomici. In particolare una vasta bibliografia esiste per il tiofene di cui oggi si conoscono con esattezza le frequenze fondamentali e tutti i parametri fisici dello stato fondamentale. D'altro canto, però, non altrettanto chiara è la situazione dei suoi livelli elettronicamente eccitati per cui esistono solo quattro pubblicazioni (GODART, PRICE e WALSH, MILAZZO, ZAULI).

È stata, perciò, ripresa l'indagine sullo spettro U.V. del tiofene e di alcuni suoi derivati (fase vapore) : in particolare sono stati registrati finora gli spettri del 2-d-tiofene e del 2,5-d-tiofene. Purtroppo le già diffuse bande vibroniche del tiofene diventano ancora più larghe e sfumate nei derivati deuterati tanto che la progressione di 960 cm⁻¹ del tiofene non è più osservabile nei suoi derivati deuterati oltre il primo *quanto*.

Comunque, dopo una prima osservazione dei dati fin qui a nostra disposizione si è potuto stabilire quanto segue :

i) la presenza di una transizione a debole intensità a partire da 2070 Å e non da 2290 Å ;

ii) non esiste traccia nella transizione 1860-1650 Å della frequenza di 540 cm⁻¹ trovata da PRICE e WALSH, mentre si osserva una progressione di circa 1240 cm⁻¹ fino a circa il 4° *quanto*.

- b) *Derivati benzoeterociclici : spettri del benzossazolo e di cianine da benzo-X-diazoli.*

- i) *Spettro U.V. del benzossazolo in fase vapore* (DI LONARDO, TROMBETTI, ZAULI).

In un recente lavoro condotto in questo Centro di Spettroscopia molecolare (²), sono stati riportati e discussi gli spettri in fase vapore del benzotiazolo e di alcuni suoi derivati in posizione 2. Dallo studio delle bande vibroniche, che cadono nella

(¹) JAFFÉ ORCHIN - *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* - Wiley and Sons-New York (1962).

(²) P. E. TODESCO, A. TROMBETTI e P. VIVARELLI, *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna* **23**, 79 (1965).

regione 2200-3000 Å, gli A. concludono che la transizione è localizzata nel nucleo e che perciò il benzotiazolo può essere considerato dal punto di vista spettroscopico, come un benzene sostituito. D'altra parte ELLIS e GRIFFITHS⁽¹⁾, dall'analisi di spettri in soluzione, giungono alla conclusione che essi sono simili a quelle che si osservano nella naftalina. Poiché è noto che l'ossigeno, in una catena laterale, perturba i primi stati eccitati di un sistema aromatico molto meno dello zolfo, è stato esaminato lo spettro elettronico del benzossazolo nel vicino U.V.

In questa zona esso presenta due distinte zone di assorbimento: la prima cade a 2800-2500 Å e mostra struttura vibrazionale, la seconda si presenta come un continuo a 2500-2100 Å.

Nella prima transizione sono state osservate alcune progressioni per lo stato eccitato e altre due che sono in buon accordo con i dati I.R. e Raman per lo stato fondamentale.

Dallo shift di frequenza della ν_{10} del benzossazolo e di quella del benzene e dal confronto delle frequenze ricavate in questo lavoro con quelle dei benzeni monosostituiti, si deduce che la prima transizione è da ricondurre alla $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ del benzene, come già trovato per il benzotiazolo ed in accordo con i risultati di MANGINI e Coll., per altri benzo-eterociclici⁽²⁾.

ii) Spettri di cianine da benzo-X-diazoli (DAL MONTE, SANDRI).

Una serie di nuove basi per cianine derivate dalla fusione lineare ed angolare del nucleo tiadiazolico con il benzossazolo, con il benzotiazolo, con il benzimidazolo e la chinolina e le trimetincianine simmetriche, asimmetriche e gli stirilderivati da esse ottenuti, sono state sottoposte ad indagini spettrofotometrica.

Nelle basi si osserva che la condensazione con i vari eterociclici, eccezion fatta per la chinolina, non comporta sensibili variazioni nel sistema di assorbimento del 2-1-3-benzotiadiazolo, che comunque risulta più o meno modificato in senso batocromo; si osserva, inoltre, che la modificazione è maggiore, a causa della maggior simmetria del sistema, nelle basi in cui il nucleo tiadiazolico risulta fuso linearmente.

Per quanto riguarda le cianine simmetriche, si rileva che — a parità di posizione di condensazione — l'effetto di incupimento del colore provocato dal tiadiazolo varia al variare del nucleo eterociclico cui è condensato: così, per la condensazione lineare ed angolare si hanno, rispettivamente, le sequenze: benzimidazolo < chinolina < benzossazolo < benzotiazolo, e benzotiazolo << benzimidazolo.

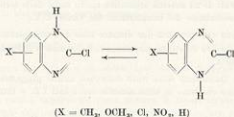
I dati spettroscopici relativi agli stiril-derivati ed alle cianine simmetriche sono stati pure utilizzati per il calcolo della « deviazione » di BROOKER.

(¹) B. ELLIS e P. J. F. GRIFFITHS, Spectr. Acta 21, 1881 (1965).

(²) A. MANGINI e Coll., Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna 9, 1; Gazz. Chim. Ital. 85, 840 (1955); Gazz. Chim. Ital. 85, 709 (1955); Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna 14, 36 (1956).

e) *Tautomeria nel sistema benzimidazolico* (VIVARELLI, TADDEI).

Un'indagine P.M.R. era stata già intrapresa sui derivati del benzimidazolo allo scopo di ottenere informazioni riguardanti l'influenza del sostituente in benzo sull'equilibrio tautomerico :



L'indagine tendeva pure a conoscere le caratteristiche spettroscopiche, a bassa temperatura, dei due isomeri geometrici.

I primi risultati non sono stati completamente positivi, a causa della scarsa solubilità di questi derivati in solventi apolari, mentre le informazioni che si ottengono in solventi polari sono inutilizzabili a questo scopo per la forte associazione del protone dell'N—H con questi solventi.

Il problema su esposto è stato aggirato studiando le reazioni di metilazione dell'azoto imminico dei 2-cloro-benzimidazoli 5 (6) e 4 (7) benzo-sostituiti, allo scopo di rilevare le percentuali relative degli isomeri posizionali ottenuti.

L'analisi quantitativa P.M.R. eseguita sulle miscele di metilazione per le coppie di isomeri 4,7 e 5,6 può fornire indirettamente utili indicazioni circa l'effetto sterico ed elettronico dei sostituenti in benzo sull'equilibrio tautomerico su visto.

I prodotti fino ad ora esaminati sono quelli derivanti dalla N-metilazione del 2-cloro-4(7)-cloro- e del 2-cloro-4-(7)-metil-benzimidazolo: le percentuali degli isomeri ottenuti sono le seguenti :

2-cloro-N-metil-4-cloro-benzimidazolo	58.1%
2-cloro-N-metil-7-cloro-benzimidazolo	41.9%
2-cloro-N-metil-4-metil-benzimidazolo	69.4%
2-cloro-N-metil-7-metil-benzimidazolo	30.6%

I risultati fino ad ora conseguiti possono indicare che l'interazione reciproca tra i sostituenti nelle posizioni 4 e 7 dell'anello benzocondensato del benzimidazolo ed il gruppo CH₃ legato all'azoto imminico dell'eterociclo è responsabile della percentuale relativa dei due isomeri ottenuti dalla N-metilazione.

La mancanza dei dati relativi agli isomeri 5 e 6, al momento in corso di elaborazione, non consente alcuna conclusione riguardo l'importanza degli effetti elet-

tronici e sterici dei sostituenti sulla formazione degli isomeri 4,7 e 5,6 nella reazione di metilazione diretta dei benzimidazoli. Allo stato attuale delle ricerche, quindi, non è possibile fornire indicazioni del tutto indicative circa l'influenza dei sostituenti in benzo del benzimidazolo sull'equilibrio tautomerico.

d) *Cationi etero-aromatici e radicali da essi risultanti.*

i) *Equilibri catione pseudo-base (DEGANI, FOCHI, SPUNTA),*

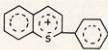
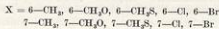
In prosecuzione delle precedenti ricerche sui cationi eteroaromatici, sono stati studiati gli equilibri catione/pseudobase dei derivati del perclorato di cromilio (I) e di tiacromilio (II) e di alcuni fenil-derivati di quest'ultimo (III, IV, V):



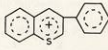
(I)



(II)



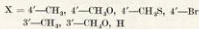
(III)



(IV)



(V)



Sono stati determinati, in particolare, i pK_B⁺ dei diversi cationi.

Con riferimento ai cationi (I) e (II), analizzando i risultati in relazione all'effetto dell'etero-atomo, va rilevato che i termini ossigenati presentano dei pK_B⁺ notevolmente più bassi (di circa cinque unità) dei corrispondenti termini solforati (cfr. Tab. 1) e sono pertanto notevolmente meno stabili: ciò presumibilmente per la maggiore elettronegatività dell'ossigeno.

Form. I - X =	pK_{R^+}	Form. II - X =	pK_{R^+}
H	-1.96	H	3.15
6-CH ₃	-1.03	6-CH ₃	4.09
7-CH ₃	-0.73	7-CH ₃	4.09
6-CH ₃ O	-0.65	6-CH ₃ O	4.39
7-CH ₃ O	-	7-CH ₃ O	4.95
6-CH ₃ S	-1.97	6-CH ₃ S	3.40
7-CH ₃ S	-0.68	7-CH ₃ S	4.16
6-Cl	-3.44	6-Cl	1.95
7-Cl	-3.24	7-Cl	1.86
6-Br	-3.38	6-Br	1.74
7-Br	-3.31	7-Br	1.66

In relazione all'effetto dei sostituenti in benzo, si può osservare che i pK_{R^+} dei cationi (I) e (II) non sono globalmente inquadrabili in equazioni di HAMMETT ad un termine o in equazioni di HAMMETT-JAFFÉ a due termini. Sono state trovate, invece, due correlazioni lineari tra i pK_{R^+} del 6- o, rispettivamente del 7-derivati (eccezione fatta per i sostituenti 7-CH₃O e 7-CH₃S) ed i σ_p di HAMMETT. I risultati sono interpretabili ammettendo che l'effetto del sostituente sia trasmesso direttamente attraverso l'anello benzenico, ed assimilando le posizioni 6 e 7 ad una posizione benzenica para.

Gli scarti relativi ai 7-metossi- e 7-tiometossi-derivati, potrebbero invece essere interpretati nel senso di una « certa » coniugazione fra sostituenti e centro di reazione, secondo VI:



(VI)

Y = O, S

X = CH₃O, CH₃S

In relazione ai cationi (III), (IV) e (V) i risultati ottenuti indicano che, rispetto al termine non sostituito (I, X = H), il fenile in posizione 2 provoca una forte stabilizzazione del sistema cationico ($pK_{R^+} = 5.94$) a causa di una forte delocalizzazione della carica positiva; il fenile in posizione 3, invece, dove soltanto un effetto di tipo induttivo può essere operante, « destabilizza » il sistema ($pK_{R^+} = 2.36$); il fenile in posizione 4, infine, provoca una debole stabilizzazione ($pK_{R^+} = 3.54$), la delocalizzazione della carica positiva risentendo dell'impedimento sterico dell'idrogeno in peri. Quest'ultimo punto sembra comprovato dall'esistenza di una re-

lazione lineare fra i pK_a dei derivati (V) e i σ di HAMMETT: in assenza di impedimento sterico erano da attendersi, infatti, notevoli scarti dalla linearità causati dalla coniugazione sostituente/centro di reazione, così come è stato verificato per altri sistemi cationici.

ii) Spettri N.M.R. (DEGANI, TADDEI).

Questa ricerca sui cationi etero-aromatici ha lo scopo di studiare la perturbazione indotta dalla presenza della carica formale positiva sulla distribuzione di carica π .

I derivati esaminati, formula (I) e (II) sono stati analizzati come perclorati:



(I)

X = O, S, Se



(II)

Y = S

Per quanto riguarda i derivati di tipo (I), i risultati sono già stati pubblicati⁽¹⁾: i chemical shifts, in unità τ , per i derivati (II) sono riportati nella tabella seguente (gli spettri sono stati registrati in soluzione di aceto-nitrile contenente l'1% di $HClO_4$).

I chemical shifts osservati mostrano che la più forte deshermatura si ha per il protone in posizione 2, seguito da quello in 4, rispetto alla posizione 3 ed a tutte quelle dell'anello benzenico: in linea di massima la molecola sembra, però, preservare, per quanto riguarda i protoni dell'anello benzenico, la simmetria della naltalina [chemical shift: $\tau(H_2) = 2.31$; $\tau(H_3) = 2.65$; valori misurati in soluzione di CCl_4], in quanto si osserva circa lo stesso shift per le coppie di protoni 5,8 e 6,7.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ DEL TIACROMILLO E DEI SUOI MONOMETIL-DERIVATI.

Sost.	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	CH ₃
H	-0.49	1.15	0.36	1.24	1.63	1.57	1.19	—
2-CH ₃	—	1.43	0.59	1.35	1.71	1.71	1.40	6.70
3-CH ₃	-0.24	—	0.55	1.28	1.71	1.77	1.41	7.08
4-CH ₃	-0.30	1.25	—	1.24	1.63	1.55	1.10	6.73
5-CH ₃	-0.45	1.20	0.20	—	1.76	1.81	1.28	7.05
6-CH ₃	-0.49	1.25	0.50	1.48	—	1.78	1.30	7.28
7-CH ₃	-0.36	1.27	0.46	1.35	1.86	—	1.37	7.25
8-CH ₃	-0.51	1.16	0.35	1.39	1.77	1.77	—	7.03

(¹) DEGANI, TADDEI e VINCENZI - Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 25 61 (1967).

I chemical shifts del tiacromilio sono comunque a campo magnetico più basso, rispetto ai protoni naftalinici, causa la presenza della carica formale positiva sull'anello eterociclico, che agirebbe così sui protoni in benzo come un sostituito con effetto elettrone-attrattore. La deschermatura maggiore per il protone in posizione 2 è d'altra parte attesa sulla base di quanto è stato osservato per il tiapirillo⁽¹⁾: in tale composto i chemical shifts sembrano indicare una forte localizzazione della carica positiva sull'atomo di zolfo e pertanto il protone in 2, essendo il più vicino, è quello più positivizzato.

Nel caso del tiacromilio si osserva che il protone in posizione 4 cade a campo magnetico più basso rispetto a quello in 3 di 0.79 p.p.m., mentre nel tiapirillo questi due protoni hanno circa lo stesso chemical shift. Un paragone diretto fra i chemical shifts del tiacromilio e tiapirillo non è possibile, a causa del fatto che i protoni del tiacromilio sono influenzati anche dalle correnti di anello del nucleo benzenico: d'altra parte, una stima, anche approssimata, di un tale effetto nel sistema in esame è difficilmente realizzabile. Ciò nonostante lo shift paramagnetico per il protone in 4 potrebbe essere correlato a quanto si riscontra nell'analoga posizione α della naftalina, il cui chemical shift protonico è a campo magnetico più basso di quello della posizione β , per l'effetto risultante delle correnti di anello circolanti nei due nuclei benzenici condensati⁽²⁾.

La stessa situazione per la posizione 4 si riscontra nei corrispondenti ioni cromilio e selenacromilio qui sotto riportati.

$$\text{Cromilio : } \tau(\text{H}-2) = -0.11 ; \tau(\text{H}-3) = 1.52 ; \tau(\text{H}-4) = 0.23$$

$$\text{Selenacromilio : } \tau(\text{H}-2) = -1.49 ; \tau(\text{H}-3) = 1.22 ; \tau(\text{H}-4) = 0.36$$

La maggiore deschermatura dei protoni in 5 e in 8, relativamente a quelli in 6 e 7, potrebbe essere interpretata in maniera analoga. In quanto all'effetto esercitato dal metile come sostituito sullo shift dei protoni, esso negativizza sempre il nucleo cui è direttamente legato, come del resto avviene per il benzene stesso⁽³⁾. Più interessante, invece, agli effetti di eventuali trasferimenti di carica fra il nucleo eterociclico e quello benzenico (stato fondamentale) è l'effetto esercitato dal metile sui protoni dell'anello a cui non è direttamente legato.

Per quanto riguarda il chemical shift dei metili, si può osservare che essi cadono a campo magnetico più basso del metile toluenico ($\tau = 7.66$) e che seguono, a parità di posizione nell'anello, lo stesso andamento degli shifts protonici: la correlazione si può ritenere pressoché lineare, meno che nel caso della posizione 2, presumibilmente per il forte effetto elettrostatico esercitato dall'eteroatomo⁽⁴⁾. Per le altre posizioni si può ritenere invece che sul protone e sul corrispondente metile agiscano effetti fra di loro proporzionali.

(1) DEGANI, TADDEI e VINCENZI, *Boll. sci. fac. chim. ind.*, Bologna 25, 61 (1967).

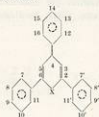
(2) FOPPEL, SCHNEIDER e BERNSTEIN, « High Resolution Nuclear Magnetic Resonance », McGraw-Hill Book Company, 1959, pp. 251.

(3) T. K. WU e DARLEY, *J. Chem. Phys.*, 41, 2796 (1964).

iii) Spettri E.P.R. (DEGANI, LUNAZZI, PEDULLI).

Sono stati ottenuti gli spettri E.S.R. ben risolti dei radicali 2,4,6-trifenil-pirile (I) e 2,4,6-trifenil-tiapirile (II) prodotti mediante riduzione con polvere di zinco dei corrispondenti perclorati in cicloesano.

- I) X = O
II) X = S



L'analisi spettrale è stata fatta con l'aiuto di alcuni deutero-derivati: le costanti d'accoppiamento sperimentali sono riportate nella tabella seguente. Allo scopo di ottenere alcune informazioni sull'orientazione dei fenili rispetto all'anello eterociclico, è stata calcolata la distribuzione di spin usando il metodo di McLACHLAN (*) (la più semplice teoria di HUCKEL fu trovata inadeguata). Un buon accordo fra le costanti di accoppiamento iperfine e la densità di spin è stato trovato in ambedue i radicali, se i fenili vengono considerati ruotati rispetto all'anello eterociclico (cfr. Tabella). Per ciò che riguarda il radicale (II: derivato solforato), si può vedere che sia usando il modello *p* sia il *d* si ottengono buoni risultati: comunque, poiché il modello *p* dà una buona descrizione della distribuzione di spin in questo radicale, non appare utile chiamare in causa la partecipazione degli orbitali *d* dello zolfo.

CONSTANTI DI ACCOPIAMENTO IPERFINE CALCOLATE E SPERIMENTALI.

Posizione	2,4,6-trifenil-pirile		2,4,6-trifenil-tiapirile		
	sperim. (*)	calc. (a)	sperim. (*)	calc. (b) (*)	calc. (c)
H _{1a}	2.52	2.48	1.69	1.69	1.61
H _{1b} , H _{1c}	2.10	2.19	1.47	1.52	1.57
H _{2a} , H ₂	1.68	-1.68	1.90	-1.99	-2.60
H _{2b} , H ₂	1.26	1.35	1.05	1.11	1.07
H _{2c} , H ₂ , H ₁₁ , H ₁₁	1.26	1.19	1.05	1.00	1.05
H _{2d} , H _{2d}	0.84	-0.73	0.63	-0.52	-0.53
H _{2e} , H _{2e} , H ₁₀ , H ₁₀	0.42	-0.40	0.42	-0.36	-0.37

(*) Calcolate usando la relazione di MCCONNELL $a_{H} = Q_{CH} \rho_{e} \pi$ usando il miglior valore di Q_{CH} .

(a) $Q_{CH} = 33.0$, configurazione ruotata di $29^{\circ} \rho_{2m(4)}$ e $42^{\circ} \rho_{2m(2,6)}$.

(b) $Q_{CH} = 33.0$, configurazione ruotata di $41^{\circ} \rho_{2m(4)}$ e $47^{\circ} \rho_{2m(2,6)}$ mod. *p*.

(c) $Q_{CH} = 29.5$, configurazione ruotata di $34^{\circ} \rho_{2m(4)}$ e $44^{\circ} \rho_{2m(2,6)}$ mod. *d*.

(*) A. D. McLACHLAN, Mol. Phys., 3, 233 (1960).

e) *Isotogeni.*

i) Spettri E.P.R. (LUNAZZI, MACCAGNANI, MANGINI, PEDULLI et al.).

Sono stati messi in evidenza i radicali ottenuti dal 2- carbometossi — (I) e dal 2-fenil-isotogeno — (II), ottenuti per riscaldamento in solventi polari e in solventi protici non polari (toluene, xilene, mesitilene).



I) X = —COOMe
II) X = —C₆H₅

Tutti gli spettri ottenuti in soluzione di idrocarburi mostrano la presenza di un extra-idrogeno, per cui si può postulare che la formazione del radicale avvenga per estrazione di un protone dal solvente. Delle due strutture che possono essere assegnate al radicale, chetonica (III: R = H) ed enolica (IV), la prima è stata scartata sia sulla base di considerazioni teoriche (valore della costante d'accoppiamento dell'extra-idrogeno) sia registrando gli spettri in acido acetico, ove si osserva scambio protonico.



(III)



(IV)

Gli spettri ottenuti in soluzione alcalina mostrano chiaramente che la natura del radicale è diversa: il radicale in questo caso si formerebbe per attacco di un gruppo —OH e la struttura cui dà luogo è chetonica. (III: R = OH).

Si potrebbe concludere che la formazione del radicale si inizia con la rottura del doppio legame N=C: il carbonio reattivo nella posizione 2 sottrarrebbe quindi un idrogeno o un ossidrilico dal solvente, per fornire il composto a struttura chetonica (III: R = H, OH).

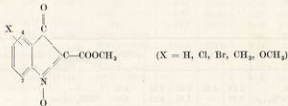
In solventi organici la molecola radicalica subisce un riassetamento mediante trasferimento di un idrogeno all'ossigeno chetonico, mentre in soluzione alcalina l'intermedio (struttura chetonica) rimane inalterato.

I tempi di vita per quest'ultima forma sono assai più brevi che per la forma enolica.

Il lavoro è stato pubblicato (1).

ii) Spettri P.M.R. (DANELI, MACCAGNANI, MANGINI, TADDEI et al.).

Sono stati registrati gli spettri P.M.R. (in CDCl_3) di alcuni derivati del 2-carbometossi-isatogeno



Lo studio aveva essenzialmente lo scopo di indagare la perturbazione provocata dal ciclo pentatomico sul sistema benzenoide: i sostituenti X sono stati scelti in modo da aversi una discreta variazione delle loro proprietà elettroniche.

Gli spettri sono stati registrati in soluzione di CDCl_3 , ove la solubilità lo permetteva o di CF_3COOH .

I valori dei chemical shifts dei derivati esaminati sono riportati nelle Tab. 1 e 2.

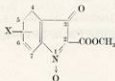
Si nota, innanzi tutto, come i protoni aromatici del 2-carbometossi-isatogeno diano una sola banda, indicando che i gruppi C=O ed N—O hanno lo stesso effetto perturbativo sullo shift di questi protoni; inoltre, l'effetto dei sostituenti in questo sistema è molto simile a quello riscontrato in altri benzeni sostituiti. Infatti le differenze fra i chemical shifts protonici degli isatogeni sostituiti e quello del termine non sostituito, riportati in Tab. 3, mostrano che in linea di massima i sostituenti nel sistema isatogenico hanno lo stesso effetto perturbativo osservato nei benzeni monosostituiti. Solo per le posizioni 4 e 7 si nota talvolta una leggera deviazione, dovuta senz'altro alla particolare situazione dei protoni in questa posizione, che hanno già in orto un altro sostituito (C=O ed N—O rispettivamente). Si può ancora osservare che i sostituenti in benzo non alterano la frequenza di risonanza del gruppo $-\text{COOCH}_3$, entro gli errori sperimentali: questo potrebbe significare che eventuali effetti elettronici, o di altro tipo, da parte dei sostituenti non vengono trasmessi dal gruppo eteroatomico dell'isatogeno.

I chemical shifts protonici dei derivati esaminati in CH_3COOH risultano a campo magnetico più basso di circa 0.1 p.p.m., rispetto a quelli in CDCl_3 , per tutte le posizioni dell'anello: queste variazioni invero molto modeste, presuppongono che non avvengano particolari modificazioni della molecola ad opera del solvente come formazione di sali o legami idrogenici, ma che esso agisce, in questo caso, unicamente come mezzo a diversa costante dielettrica.

(1) Tetrahedron Letters 1966, 5807; J. Chem. Soc. B, 1967, 1072.

TABELLA 1.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ DI ESTERI ISATOGENICI VARIAMENTE SOSTITUITI,
REGISTRATI IN DEUTERIOCLOROFORMIO.



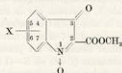
Sost. X	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_{COOCH_3}	altri gruppi	J_{45}	J_{56}	J_{67}	J_{47}	J_{46}
H	2.23	2.23	2.23	2.23	6.02	—	—	—	—	—	—
5-OCH ₃ (\neq)	2.75	—	2.75	2.75	6.04	OCH ₃ -6.04	—	—	—	—	—
4-Cl	—	2.30	2.30	2.30	6.01	—	—	—	—	—	—
5-Cl	2.25	—	2.25	2.25	6.02	—	—	—	—	—	—
6-Cl (*)	2.28	2.28	—	2.28	6.02	—	—	—	—	—	—
4-Br	—	2.23	2.15	2.15	6.01	—	—	—	7.9	—	8.3
5-Br	2.17	—	2.33	2.33	6.02	—	—	1.6	—	—	8.3
6-Br	2.37	2.09	—	2.06	6.01	—	7.9	—	—	1.7	—
6-CH ₃	2.41	2.41	—	2.41	6.00	CH ₃ -7.43	—	—	—	—	—

(\neq) Spettro scarsamente risolto.

(*) Leggero accenno a struttura fine.

TABELLA 2.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ DI ESTERI ISATOGENICI VARIAMENTE SOSTITUITI
REGISTRATI IN ACIDO TRIFLUOROACETICO.



Sost. X	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_{COOCH_3}	altri gruppi	J_{45}	J_{56}	J_{67}	J_{47}	J_{46}
H	2.11	2.11	2.11	2.11	5.90	—	—	—	—	—	—
5-OCH ₃	2.62	—	2.60	2.24	5.92	OCH ₃ -5.96	—	2.38	—	—	8.95
4-Cl	—	2.20	2.20	2.20	5.91	—	—	—	—	—	—
5-Cl	2.17	—	2.17	2.17	5.90	—	—	—	—	—	—
6-Cl	2.20	2.20	—	2.20	5.92	—	—	—	—	—	—
4-Br	—	2.19	2.28	2.08	5.91	—	—	—	9.1	0.7	8.3
5-Br	2.04	—	1.93	2.29	5.92	—	—	1.9	—	—	8.2
6-Br	2.32	1.98	—	1.95	5.95	—	8.4	—	—	1.4	—
6-CH ₃	2.32	2.32	—	2.32	5.91	CH ₃ -7.40	—	—	—	—	—

TABELLA 3.

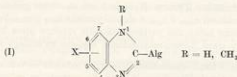
DIFFERENZE Δ IN P.P.M. FRA I CHEMICAL SHIFTS DEGLI ISOTOPI MONOSOSTITUITI E QUELLI DEL TERMINE NON SOSTITUITO (I VALORI FRA PARENTESI SONO RIFERITI AI BENZENI MONOSOSTITUITI).

Sostit.	Δ (4)	Δ (5)	Δ (6)	Δ (7)
5-OCH ₃	0.52 (0.48)	—	0.52 (0.48)	0.52 (0.11)
4-Cl	—	0.07 (0.00)	0.07 (0.06)	0.07 (0.16)
5-Cl	0.02 (0.00)	—	0.02 (0.00)	0.02 (0.06)
6-Cl	0.05 (0.06)	0.05 (0.00)	—	0.05 (0.00)
4-Br	—	0.00 (-0.16)	0.14 (0.13)	-0.08 (0.07)
5-Br	-0.06 (-0.16)	—	-0.16 (-0.16)	0.10 (0.13)
6-Br	0.14 (0.13)	-0.14 (-0.16)	—	-0.17 (-0.16)
6-CH ₃	0.18 (0.11)	0.18 (0.18)	—	0.18 (0.18)

f) Benzimidazoli: sostituzioni nucleofile.

ò) Alogeno-benzimidazoli: reattività nucleofila (Rac-
CI, VIVARELLI).

In precedenti ricerche sono stati messi in luce alcuni aspetti della reattività nucleofila di alcuni 2-alogeno-benzimidazoli benzo-sostituiti (I) con il metilato sodico e la piperidina.



Nei casi su esposti si è potuto mettere in evidenza che si tratta di una normale reazione di sostituzione nucleofila; in tali ricerche si è rilevato inoltre la notevole sensibilità del sistema in esame agli effetti dei sostituenti in benzo del benzimidazolo.

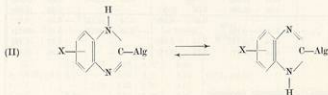
Più in particolare, si è osservato che passando dal 2-cloro-benzimidazolo ai 2-cloro-benzimidazoli benzo-sostituiti, la costante cinetica di reattività nucleofila con la piperidina passa da $6.2 \cdot 10^{-3}$ a valori inferiori quando il sostituente in benzo è il metile ($2,5 - 3,9 \cdot 10^{-3}$) o il metossile ($2,7 - 3,5 \cdot 10^{-3}$).

D'altronde la costante cinetica aumenta quando il sostituente in benzo è il cloro ($25,8 - 34,8 \cdot 10^{-3}$), oppure, molto di più, il nitro-gruppo ($103 - 224 \cdot 10^{-3}$). Tali variazioni hanno andamento simile a quello riscontrato per le analoghe reazioni dei 2-cloro-N-metil-benzimidazoli.

Lo studio della reattività nucleofila del sistema benzimidazolico si è poi rivolto a caratterizzare le modalità di trasmissione degli effetti dei sostituenti dall'anello

banzo-condensato al centro di reazione ed i risultati conseguiti si possono riassumere come segue:

1) L'equilibrio tautomerico (II) nei 2-cloro-benzimidazoli benzo-sostituiti rende equivalenti le posizioni 5,6 e 4,7 rispettivamente e tale equivalenza non permette di valutare se la trasmissione degli effetti elettronici dei sostituenti attraverso l'eterociclo venga effettuata dall'uno o dall'altro azoto in modo prevalente o se piuttosto risulti da un bilancio delle due possibilità.



Tuttavia l'effetto dei sostituenti sulla reattività del sistema considerato è inquadrabile in una equazione di HAMMETT del tipo (III): $\log k/k^0 = \rho \sigma$ in cui la costante del sostituito assume valori uguali a 1/2 ($\sigma_{para} + \sigma_{meta}$) per i sostituenti nella posizione 5 (6) e di 1/2 ($\sigma_{orto} + \sigma_{meta}$) per i sostituenti in 4 (7).

Il significato empirico della buona correlazione ottenuta è che i sostituenti in 5 (6) e 4 (7) influenzano il centro di reazione con un effetto globale proporzionale alla media dei parametri σ_{meta} e σ_{para} e rispettivamente σ_{orto} e σ_{meta} benzenici.

Tale correlazione non è una particolarità della reazione presa in esame perché anche i pKa degli stessi 2-cloro-benzimidazoli seguono un'analoga relazione.

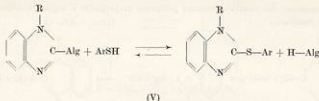
2) I 2-cloro-N-metil-benzimidazoli, essendo bloccata la tautomeria notoriamente presente nei benzimidazoli non N-sostituiti, permettono un'analisi più dettagliata del modo di trasmissione degli effetti dei sostituenti al centro di reazione.

I dati cinetici ottenuti per le reazioni tra gli N-metil-benzimidazoli ed i reattivi nucleofili utilizzati (piperidina, CH_3O^-) sono inquadrabili in una equazione di HAMMETT-JAFFÈ a due termini del tipo (IV), che tiene conto della partecipazione di entrambe le « branche » dell'eterociclo alla trasmissione degli effetti elettronici dei sostituenti alla posizione 2:

$$(IV) \quad \log k/k^0 = \rho_1 \sigma_{meta} + \rho_2 \sigma_{para}$$

Il complesso dei risultati ottenuti permette di concludere che nei 2-cloro-N-metil-benzimidazoli la trasmissione degli effetti dei sostituenti in benzo al centro di reazione, se procede via N-piridinico, avviene in modo non trascurabile anche attraverso l'N- CH_3 . Inoltre, si è rilevato che la partecipazione di questa via « secondaria » alla trasmissione degli effetti varia al variare dello specifico reattivo utilizzato.

Nel corso di questi studi si è osservato anche che non solo lo ione tioenato, ma il tioenolo come tale, dà reazione di sostituzione nucleofila con i 2-alogeno-benzimidazoli, portando ai corrispondenti 2-fenil-mercapto-derivati secondo l'equazione stechiometrica (V).



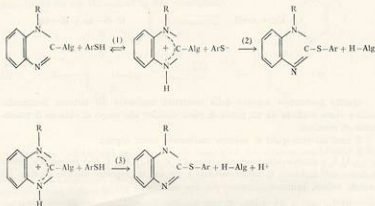
Questo particolare aspetto della reattività nucleofila del sistema benzimidazolico è stato studiato da un punto di vista cinetico allo scopo di chiarire il meccanismo di reazione.

I risultati conseguiti si possono riassumere come segue:

- 1) I 2-alogeno-benzimidazoli (tipo I: R=H, CH₃, C₆H₅) reagiscono, come su detto, con tioenolo in alcool metilico a 40° con un regolare decorso cinetico del secondo ordine, primo in ciascuno dei due reattivi.
- 2) La natura del residuo R non modifica sostanzialmente tale reattività pur osservandosi reazioni più veloci nel caso di R=CH₃, C₆H₅ (33,9 — 9,13 · 10⁻⁴) rispetto al termine non sostituito (2,32 · 10⁻⁴).
- 3) La reattività del sistema in esame non viene influenzata dalla natura dell'alogeno in posizione 2 (Alg=Cl: 2,32 · 10⁻⁴; Alg=Br: 4,70 · 10⁻⁴) indicando che la natura del legame C—Alg non influenza il « rate determining step » della reazione.
- 4) Le reazioni dei 2-alogeno-benzimidazoli con tioenolo sono molto più veloci di quelle dei medesimi substrati con tioenossione.
- 5) La reazione tra i 2-alogeno-benzimidazoli ed il tioenolo risente fortemente della natura del solvente in cui si opera: infatti, passando dal metanolo al cloroformio, la velocità specifica di reazione passa da 3,4 · 10⁻³ a 6,4 · 10⁻⁶ mol⁻¹ sec⁻¹.
- 6) I sostituenti nel fenile del tiolo hanno una notevole influenza sulla velocità della reazione studiata osservandosi però che i dati cinetici non sono inquadabili in una equazione di HAMMETT.
- 7) Le reazioni considerate sono caratterizzate da una scarsa sensibilità agli acidi ed alle basi.
- 8) I sostituenti nell'anello benzenico del benzimidazolo non influenzano in maniera sensibile la velocità della reazione qui sotto indagine, a differenza di quanto osservato nella reazione dei medesimi benzimidazoli con gli usuali nucleofili (am-

mine, CH_3O^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$). Da ultimo si è osservato che i sostituenti in benzo del benzimidazolo protonato influenzano la reattività considerata nel senso atteso e cioè sostituenti elettrone-attrattori accelerano la reazione mentre sostituenti elettrone-donatori la rallentano.

Il complesso dei risultati ottenuti permette di proporre il seguente schema generale di reazione



L'equazione cinetica della reazione studiata assume quindi la forma:

$$v = k_2 [\text{BH}^+] [\text{ArS}^-] + k_3 [\text{BH}^+] [\text{ArSH}]$$

ove $[\text{BH}^+]$ è la concentrazione del benzimidazolo protonato.

Il modo anomalo in cui le variazioni strutturali in tienofenolo modificano la velocità della reazione in esame anche in ambiente acido, può dipendere dal modo in cui decorre la reazione fra il tienofenolo ed il benzimidazolo protonato ed in particolare, dal « timing » di formazione e di rottura di legame.

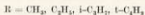
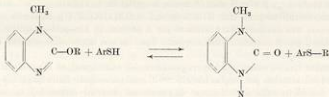
Per caratterizzare questo particolare aspetto della reazione del benzimidazolo con tienofenolo è stato sintetizzato il perclorato di 2-cloro-N,N'-dimetil-benzimidazolo.

Questo sale reagisce con tienofenolo per dare quantitativamente il perclorato del 2-fenil-mercapto-N,N'-dimetil-benzimidazolo. Tale reazione è stata studiata per via cinetica in ambiente acido sia in solvente metanolico che in dicloroetano contenente quantità note e controllate di metanolo. I risultati fino ad ora conseguiti indicano che la reattività in esame è fortemente influenzata dal metanolo presente.

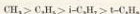
ii) **Alcoossi-benzimidazoli: reagibilità nucleofila con tienofenoli (RICCI, VIVARELLA).**

Un altro aspetto delle caratteristiche reattive del sistema benzimidazolico è rappresentato dalla reazione del 2-alcoossi-N-metil-benzimidazoli con tienofenolo: tale

reazione porta — con rese praticamente quantitative — al corrispondente *N*-metilbenzimidazolone secondo l'equazione stechiometrica seguente:



La reattività del sistema considerato è fortemente influenzata dalla natura del residuo R: così andando da 2-metossi- al 2-etossi-derivato la costante cinetica si abbassa da $7,6 \cdot 10^{-3}$ a $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: tale effetto è ancora più rilevante per R = *i*-C₃H₇, o *t*-C₄H₉, avendosi la serie di reattività:



La reazione in esame, inoltre, non mostra una particolare sensibilità al cambio di solvente.

g) *Chinoline e isochinoline e loro radicali anioni.*

i) Spettri N.M.R. di metil-chinoline (BIONDI, BROCOLI, MANGINI, TADDEI).

Lo studio in risonanza protonica della chinolina, isochinolina e loro metil-derivati è in relazione all'indagine sui radicali anioni di questi composti (1).

Questa ricerca, che mira a far luce sulla natura della perturbazione esercitata dall'azoto nell'anello chinolinico e isochinolinico ed a studiarne l'aromaticità, si varrà dell'ausilio del calcolo di densità di carica, ordini di legame, etc., onde poter discernere fra i vari effetti che l'eteroatomo può esplicare in questi sistemi.

Sono stati finora analizzati con la tecnica iterativa (2), al fine di ricavare tutte le costanti di accoppiamento ed i chemical shifts protonici, i derivati metilici riportati in tabella.

I primi risultati ottenuti mostrano che i protoni in 2 ed in 8 della chinolina sono quelli più deschermati, seguiti da quello in posizione 4.



(1) LUNAZZI, MANGINI e TADDEI, *Tetrahedron Letters*. In corso di stampa.

(2) CASTELLANO e WAUGH, *J. Chem. Phys.*, **34**, 295 (1961).

Senza dubbio l'anisotropia magnetica e l'effetto elettrico esercitato dalla coppia elettronica dell'azoto chinolinico devono essere responsabili della forte deschermatura del protone in 2 e in 8 relativamente a quello in 4. Infatti, già nel sistema piridinico, calcoli eseguiti con il metodo L.C.A.O.M.O.S.C.F. (1), mostrano come l'azoto operi una deschermatura similare per il protone in 2 rispetto a quello in 4.

I calcoli per il sistema chinolinico sono stati da noi impostati e qualche risultato già ottenuto.

Saranno inoltre esaminati i corrispondenti sali (cloridrati) ed N-ossidi di chinolina ed isochinolina per meglio identificare il ruolo esercitato dalla struttura elettronica dell'azoto sulla distribuzione di carica nei derivati eterociclici in esame.

CHEMICAL SHIFTS E COSTANTI DI ACCOPIAMENTO IN c/s DELLE METIL-CHINOLINE
FINORA ANALIZZATE (a 56,4 Mc/s, riferiti al T.M.S.).

	ν (2)	ν (3)	ν (4)	ν (5)	ν (6)	ν (7)	ν (8)
5-CH ₃	497.3	410.4	447.1	—	409.6	422.7	460.4
6-CH ₃	494.1	409.0	446.4	429.2	—	419.1	448.3
7-CH ₃	495.6	405.4	450.3	427.2	409.0	—	454.8
8-CH ₃	499.8	411.0	451.8	427.2	419.0	415.0	—

	J ₂₃	J ₂₄	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₄	J ₃₅	J ₃₆	J ₄₇	J ₄₈	J ₇₈
5-CH ₃	0.8	4.1	1.5	7.7	—	—	—	6.9	1.1	8.8
6-CH ₃	—	4.2	1.6	8.6	—	1.2	0.3	—	—	7.0
7-CH ₃	—	4.2	2.0	8.3	8.3	—	0.3	—	2.3	—
8-CH ₃	—	4.0	1.7	8.3	8.3	1.8	—	6.0	—	—

I chemical shifts sono a campo magnetico basso relativamente al tetrametilsilano.

Per la 8-metil-chinolina i chemical shifts e le costanti di accoppiamento relativi ai protoni in 5,6,7,8 non sono definitivi.

(1) GIL e MURRELL, Trans. Farad. Soc. **60**, 248 (1964).

ii) Radicali-anioni (LUNAZZI, MANGINI, PEDULLI, TADDEI).

Sono stati ottenuti i radicali-anioni della chinolina e isochinolina mediante riduzione con potassio metallico in soluzione di tetraidrofurfano ed in assoluta assenza di ossigeno. L'analisi dei loro spettri E.S.R. ci ha permesso di ricavare le costanti d'accoppiamento protoniche e quella dovuta all'¹⁴N.

L'attribuzione delle costanti agli idrogeni nelle diverse posizioni della chinolina (Tab. 1) è stata fatta per la chinolina sulla base degli spettri E.S.R. dei radicali delle sette mono-metil-chinoline isomere: poiché, tuttavia, l'introduzione del gruppo metilico dà origine ad una lieve perturbazione del sistema, l'assegnazione delle costanti molto vicine tra loro non può essere fatta su questa base.

È stata, perciò, calcolata la distribuzione di spin usando il metodo di McLACRAN: è stato rilevato un buon accordo tra le costanti d'accoppiamento calcolate e quelle attribuite dall'esame dei derivati metilati, cosicché sembra ragionevole tentare di completare l'assegnazione sulla base dei risultati teorici, come riportato in Tabella 2.

Per quanto riguarda l'isochinolina l'assegnazione non è ancora stata completa (i valori delle costanti di accoppiamento iperfine sono: 0.11 - 0.11 - 2.23 (N) - 2.48 - 4.12 - 4.12 - 5.06 - 7.02).

TABELLA 1.
ATTRIBUZIONE DELLE COSTANTI D'ACCOPIAMENTO IPERFINE AGLI IDROGENI
DEL RADICALE-ANIONE DELLA CHINOLINA.

Valori sperimentali per la chinolina	a_H calcolata dai derivati metilati	posizione
0.60 - 0.80	0.8 - 0.8	3 - 6
2.28 - 2.50	2.2 - 3.0	7 - 8
3.88 - 4.22	3.8 - 4.2	5 - 2
8.92 -	8.3 -	4 -

TABELLA 2.
DENSITÀ DI SPIN CALCOLATE E COSTANTI D'ACCOPIAMENTO
DEL RADICALE ANIONE DELLA CHINOLINA.

Posizione	densità di spin calcolate	a_H calcolate (*)	a_H sperimentali
1 (N)	0.1559	3.87	3.60
2	0.1570	3.85	3.88
3	0.0163	0.40	0.60
4	0.3029	7.42	8.92
5	0.1804	4.42	4.22
6	0.0214	0.52	0.80
7	0.0745	1.83	2.28
8	0.1344	3.29	2.50

(*) Valori calcolati servendosi della relazione di McDONNELL: $a_H = 24.5 \delta_C$ per i protoni e della relazione di CARRINGTON: $a_N = 25 \delta_N$ per l'azoto.

h) *Fenil-tiofeni* (LUNAZZI, TADDEI, TUNDO).

Segnali E.S.R. sono stati ottenuti ad una temperatura tra -80° e -110° , trattando con potassio in tetraidrofurano il tetrafenil-tiofene ed i quattro difenil-tiofeni isomeri.

Gli spettri così ottenuti sono tuttavia molto complessi e non è stato ancora possibile stabilire a quali radicali appartengono. Si è osservato che la stessa specie si ottiene sia partendo dal 3,4-difenil-tiofene che dal 2,3-difenil-tiofene; si è inoltre rilevato che il 2,5-difenil-tiofene dà origine a due diversi tipi di radicali.

i) *N-ossidi piridinici* (MANGINI et al.).

Questa ricerca che si riallaccia a precedenti indagini è praticamente compiuta ed i dati sono in elaborazione per la stampa.

i) Spettri I.R.

Gli spettri I.R. degli N-ossidi della piridina e di alcuni suoi derivati ($X-C_5H_4NO$: $X=H, Cl, Br, I, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3-C_2H_5$) sono stati registrati in soluzione di solfuro di carbonio: la ricerca tende a portare un contributo per l'assegnamento della vibrazione di stretching del gruppo N—O.

Il forte assorbimento che gli N-ossidi mostrano nella regione $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ è stato appunto attribuito a queste vibrazioni sulla base dei seguenti risultati.

a) Nel campo $700-1700\text{ cm}^{-1}$ soltanto l'assorbimento intorno a 1250 cm^{-1} risente fortemente del solvente ossidrilato (CH_3OH) ed una nuova banda appare a frequenze più basse.

b) La banda a 1250 cm^{-1} viene spostata a 1222 cm^{-1} passando dallo N-ossido di piridina alla piridina totalmente deuterata: questo esclude la possibilità che l'assorbimento a 1250 cm^{-1} possa essere attribuita al «C—H in plane bending».

c) Esiste una relazione lineare fra la frequenza del gruppo N—O (circa 1250 cm^{-1}) e la corrispondente frequenza del gruppo solfossidico in 14 differenti solventi: ciò rappresenta una ulteriore indicazione che la banda a 1250 cm^{-1} ha il carattere di stretching dell'N—O.

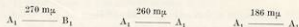
ii) Spettri elettronici.

È noto che lo spettro dell'N-ossido di piridina presenta un forte assorbimento nelle regioni 220 e $280\text{ m}\mu$, assieme ad una banda di bassa intensità vicino a $330\text{ m}\mu$ (¹): le prime sono state assegnate a transizioni del tipo $\pi-\pi$, l'ultima ad una transizione $n-\pi$.

Allo scopo di avere qualche base teorica per confermare questo assegnamento e particolarmente per investigare l'effetto spettrale dei sostituenti nell'anello piridinico, noi abbiamo calcolato l'energia dei livelli elettronici degli N-ossidi piridinici.

(¹) A. MANGINI, F. MONTANARI - In A. MANGINI "Advances in Molecular Spectroscopy", vol. I pag. 458 Pergamon Press - London (1962).

ITO e MIZUSHIMA⁽¹⁾ calcolarono i livelli energetici dello N-ossido di piridina usando il metodo di HÜCKEL. Recentemente SAISON e JAFFÉ⁽²⁾, seguendo il metodo P.P.P., calcolarono per la stessa molecola tre transizioni aventi le seguenti simmetrie:



Impiegando la « tecnica ω »⁽³⁾ e sulla base dei seguenti parametri di partenza (***) hetero-atom model):

$$\begin{array}{lll}
 h_N = 2.7 & k_{CN} = 1 & \omega = 1.4 \\
 h_O = 1.4 & k_{SO} = 0.7 & \\
 h_{CH_2} = 3 \text{ (}^4\text{)} & k_{C-CH_2} = 0.7 \text{ (}^4\text{)} &
 \end{array}$$

furono ottenuti i seguenti risultati (solo in parte riportati).

Per l'energia delle transizioni $\pi - \pi$, il miglior valore di β corrisponde a -2.37 e.v.; l'energia di transizione $n - \pi$ fu valutata prendendo come livello energetico degli elettroni non leganti dell'ossigeno p^2 il valore dell'integrale coulombiano self consistent, pari a $\beta = -2.10$ e.v.

Composto	Simm.	transiz. n- π		transiz. n- π	
		max (cm ⁻¹)		max (cm ⁻¹)	
		calc.	sper.	calc.	sper.
Piridina N-ossido	A ₁ → B ₁	36700	35300	(35700) ⁽¹⁾	
	A ₁ → A ₁	37700		(38500) ⁽²⁾	
	A ₁ → A ₁	45400	45200	(48500) ⁽²⁾	29600
	A ₁ → B ₁	46400			(A ₁ → B ₂)
4-Metil- piridina N-ossido	A ₁ → B ₁	37200	35000		
	A ₁ → A ₁	37700		30000	
	A ₁ → A ₁	45400			28900
	A ₁ → A ₁	45900			(A ₁ → B ₂)
2,6-dimetil- piridina N-ossido	A ₁ → B ₁	34400	36500		
	A ₁ → A ₁	38600		30800	
	A ₁ → A ₁	44200	44400, 44800		31000
	A ₁ → B ₁	47200			(A ₁ → B ₂)
2,4,6-tri- metil-pi- ridina N-ossido	A ₁ → B ₁	36000	36500		
	A ₁ → A ₁	38600		31000	
	A ₁ → A ₁	44200	44800		30500
	A ₁ → B ₁	46800			(A ₁ → B ₂)

⁽¹⁾ ITO, MIZUSHIMA - J. Chem. Phys. 24 495 (1956).

⁽²⁾ SAISON, JAFFÉ - Compt. Rend. 257 (3) 6778 (1963).

⁽³⁾ A. STREITWIESER JR. - Molecular Orbital Theory - J. Wiley and Sons - London (1961).

⁽⁴⁾ ITO, HAYA, cfr. bibl. cui a (1) della pag. precedente.

⁽⁵⁾ SAISON, JAFFÉ, cfr. bibl. a cui a (2).

Tutti gli altri dati non contrassegnati sono presi dal lavoro di MANGINI et al. cui a bibl. (1) della pag. preced.

iii) Legami idrogenici.

Sono state anche valutate per via spettroscopica, le proprietà termodinamiche del legame idrogeno :



(i valori asteriscati sono stati dedotti per via U.V. ; tutti gli altri per via I.R.):

N-ossido	$-\Delta H$ (Kcal/mol. \pm 0.2)	$\Delta \nu_{OH}$ ($\text{cm}^{-1} \pm 6 \text{ cm}^{-1}$)
2-cloro-piridina	4.6	225
3-cloro-piridina	4.9	259
4-cloro-piridina	5.4	277
3-metil-piridina	5.5	279
2-benzil-piridina	5.7	285
3-5-dimetil-piridina	5.7	285
2-4-dimetil-piridina	6.3	313
4-metil-piridina	6.6	315
4-etil-piridina	6.7	307
4-isopropil-piridina	6.8	305
3-4-dimetil-piridina	5.2	317
3-4-dimetil-piridina	5.2 (*)	
3-iodio-piridina	4.4 (*)	
2-cian-piridina	6.6 (*)	

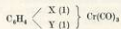
3. — AREN-CROMO-CARBONILL.

Questa ricerca concerne alcuni derivati benzenici mono- e bisostituiti e derivati tiofenici.

a) Derivati benzenici (BROCOLI, MANGINI, TADDEI).

È stato continuato lo studio in risonanza protonica di complessi zerovalenti del cromo-tricarbonile con molecole aromatiche, essendo scopo della ricerca quella di indagare qualitativamente e quantitativamente la perturbazione indotta dal gruppo $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sulla nuvola di carica π del legante organico.

I derivati da noi esaminati sono i seguenti :



X = H, CH_3

Y = H, CH_3 , COOCH_3 , SCH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, COCH_3 , COOH

Essi sono stati preparati per scambio dal benzene-tricarbonile secondo la nota reazione (1):



operando in tubo chiuso a 200-220° in eccesso di Ar'.

I chemical shift dei derivati esaminati, registrati in soluzione di CCl_4 , sono riportati nelle Tab. 1 e 2 (le posizioni orto, meta, para sono riferite al sostituente Y; i valori fra parentesi si riferiscono al legante libero); nei casi in cui i risultati sono già riportati in letteratura (2,3) è stato riscontrato un buon accordo con quelli da noi misurati.

Tenendo presente che la risonanza dei protoni aromatici è normalmente compresa fra 1.5 e 3 τ , si osserva negli aren-cromo-tricarbonili uno spostamento della risonanza del protone verso un campo magnetico più alto di circa 2 p.p.m.; questo spostamento è d'altronde molto grande per essere addebitato solamente ad una localizzazione della carica π nell'anello aromatico ad opera del metallo, onde si può ragionevolmente ammettere che si abbia uno spostamento del baricentro della nuvola di carica π dal piano dell'anello verso l'atomo di cromo (4).

Gli spettri dei benzen-cromo-tricarbonili sono stati registrati anche in soluzione di acetone: i risultati sono riportati nelle Tab. 3 e 4. Si nota un forte effetto solvente per i protoni dei benzeni complessati, che risultano spostati verso campo magnetico più basso relativamente a quelli ottenuti in CCl_4 ; i dati sono in elaborazione, ma si può pensare che la tendenza ad associarsi del protone degli aren-cromo-tricarbonili possa essere relata ad una maggiore ionicità del legame C—H prodotta dalla complessazione. La preparazione e le proprietà fisiche del tiofene-cromotri-carbonile sono state riportate in precedenza da FISCHER (5); recentemente (6) è stata anche riportata la struttura completa della molecola eseguita con i raggi X.

È opinione generale che il tiofene si leghi al cromo con tutta la nuvola di carica π dell'anello come avviene per il benzene, anche se la struttura sembra parzialmente distorta: si ha, infatti, una distanza di legame più corta fra cromo e zolfo delle posizioni α del tiofene di quanto non si verifichi per le posizioni β .

I risultati ottenuti dall'analisi dei chemical shifts di questi derivati sembrano confermare che effettivamente il legame più forte avviene con lo zolfo, o comunque con la parte di molecola più prossima ad esso, in quanto i protoni in α del tiofene-cromotri-carbonile sono quelli più perturbati rispetto a quelli del tiofene libero.

D'altronde anche i protoni in β sono notevolmente perturbati per effetto della complessazione, mentre nei corrispondenti complessi piridinici $[(C_5H_5N)_2Cr(CO)_3]$ e $(C_5H_5N)Cr(CO)_3$, ove solo l'azoto è legato al cromo (anche gli spettri di questi de-

(1) Cfr. ad esempio la larga bibliografia citata da: P. MINOXE, Rend. Acc. Naz. Lincei, VIII, 35, 530 (1963).

(2) M. ITO e N. HATA, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 260 (1955); T. KUROTA, Bull. Pharm. Soc. Japan, 77, 785 (1957); DAL MONTE, A. MANGINI et al., Gazz. Chim. Ital., 88, 1035 (1958).

(3) J. Chem. Phys., 24, 495 (1956).

(4) Compt. Rend., 257, 677 (1963).

(5) A. STRUBWIESER JR. e P. M. NAIR, Tetrahedron, 5, 149 (1959).

(6) M. F. BAILLY, L. F. DAHL - Inorg. Chem. 4 1306 (1965).

rivati sono stati da noi eseguiti)] i protoni piridinici non subiscono un'apprezzabile shift (zona fra 1.4 e 2.8 τ).

Gli spettri P.M.R. del tiofene-cromo-tricarbonile e dei suoi monometil-derivati sono stati registrati anche in soluzione di acetone e si è riscontrato — come nel caso dei complessi con il benzolo — un forte effetto solvente: in Tab. 5 sono riportati i chemical shifts dei tiofeni-cromo-tricarbonili in questo solvente. Si nota come i protoni tiofenici siano molto più perturbati dall'effetto solvente nel complesso rispetto al legante libero.

Altre esperienze sono in corso.

TABELLA 1.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ PER I BENZENI-CROMO-TRICARBONILI MONOSOSTITUITI, MISURATI IN CCl_4 (I VALORI FRA PARENTESI SI RIFERISCONO AL LEGANTE LIBERO).

X	Y	τ (orto)	τ (meta)	τ (para)
H	N(CH ₃) ₂ (*)	5.28 (3.23)	4.54 (2.93)	4.60 (3.23)
H	OCH ₃	4.94 (3.21)	4.59 (2.84)	5.20 (3.14)
H	CH ₃	5.00 (2.91)	4.91 (2.84)	4.62 (2.89)
H	SCH ₃	4.75 (2.84)	4.75 (2.84)	4.75 (2.84)
H	H	4.77 (2.73)	4.77 (2.73)	4.77 (2.73)
H	COCH ₃	4.02 (2.10)	4.81 (2.53)	4.59 (2.46)
H	COOCH ₃	3.98 (1.89)	4.80 (2.53)	4.58 (2.46)

(*) Questo composto è poco solubile, pertanto i chemical shifts relativi possono essere incorretti

TABELLA 2.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ , PER I BENZENI-CROMO-TRICARBONILI PARA-BISOSTITUITI, MISURATI IN CCl_4 (I VALORI FRA PARENTESI SI RIFERISCONO AL LEGANTE LIBERO).

X	Y	τ (orto)	τ (meta)	$J_{p,m}$	τ (CH ₃)
CH ₃	N(CH ₃) ₂	5.25 (3.46)	4.63 (3.10)	7.2 (8.4)	7.91 (7.79)
CH ₃	OCH ₃	4.92 (3.20)	4.70 (2.95)	6.4 (8.3)	7.91 (7.75)
CH ₃	CH ₃	4.84 (3.02)	4.84 (3.02)	6.9 (7.2) (*)	7.86 (7.70)
CH ₃	SCH ₃	4.87 (2.94)	4.64 (2.94)	6.6 (—)	7.84 (7.72)
CH ₃	H	4.91 (2.84)	5.00 (2.91)	—	7.80 (7.66)
CH ₃	COCH ₃	3.97 (2.24)	4.92 (2.85)	6.50 (8.0)	7.71 (7.67)
CH ₃	COOCH ₃	3.91 (2.13)	4.96 (2.84)	6.3 (7.7)	7.74 (7.63)

(*) Ottenuto dalle bande satelliti del C¹³.

TABELLA 3.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ PER I BENZENE-CROMO-TRICARBONILI MONOSOSTITUITI, MISURATI IN ACETONE (I VALORI FRA PARENTESI SI RIFERISCONO AL LEGANTE LIBERO).

X	Y	τ (orto)	τ (meta)	τ (para)
H	N(CH ₃) ₂	4.90 (3.32)	4.22 (3.86)	4.97 (3.37)
H	OCH ₃	4.86 (3.10)	4.15 (2.70)	4.55 (3.07)
H	CH ₃	4.56 (2.77)	4.51 (2.77)	4.28 (2.77)
H	SCH ₃	4.37 (2.72)	4.37 (2.82)	4.37 (2.78)
H	H	4.37 (2.65)	4.37 (2.65)	4.37 (2.65)
H	COCH ₃	3.65 (2.91)	4.32 (2.54)	3.99 (2.41)
H	COOCH ₃	3.74 (1.93)	4.35 (2.50)	4.09 (2.39)

TABELLA 4.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ PER I BENZENE-CROMO-TRICARBONILI PARA-RISOSTITUITI, MISURATI IN ACETONE (I VALORI FRA PARENTESI SI RIFERISCONO AL LEGANTE LIBERO).

X	Y	τ (orto)	τ (meta)	J_{ortho}	τ (CH ₃) (*)
CH ₃	N(CH ₃) ₂	4.91 (3.32)	4.28 (2.99)	7.3 (8.5)	—
CH ₃	OCH ₃	4.53 (3.17)	4.26 (2.91)	6.9 (8.7)	—
CH ₃	CH ₃	4.44 (2.95)	4.44 (2.95)	6.9 (—) (\neq)	—
CH ₃	SCH ₃	4.39 (2.82)	4.21 (2.82)	6.8 (—)	—
CH ₃	H	4.51 (2.77)	4.56 (2.77)	—	—
CH ₃	COCH ₃	3.61 (2.12)	4.45 (2.70)	6.8 (8.6)	—
CH ₃	COOCH ₃	3.67 (2.08)	4.48 (2.69)	7.1 (8.5)	—

(*) Il segnale del CH₃ cade sotto la banda del solvente.

(\neq) Misurato dalle bande satelliti del C₁₀.

TABELLA 5.

CHEMICAL SHIFTS IN UNITÀ τ PER IL TIOFENE-CROMO-TRICARBONILE E SUOI METIL-DERIVATI, MISURATI IN SOLUZIONE ACETONICA (I NUMERI FRA PARENTESI SI RIFERISCONO AL LEGANTE LIBERO).

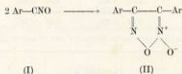
R	τ (2)	τ (3)	τ (4)	τ (5)
H	4.07 (2.52)	4.07 (2.86)	4.07 (2.86)	4.07 (2.54)
2-CH ₃	—	4.24 (3.20)	4.24 (3.09)	4.24 (2.84)
3-CH ₃	4.24 (2.99)	—	4.24 (3.07)	4.08 (2.69)

4. — MECCANISMI DI REAZIONE STUDIATI CON TECNICHE SPETTROSCOPICHE.

Nell'ambito dello studio del meccanismo di alcune reazioni dei benzonitrilossidi, è stata intrapresa una ricerca sistematica sul piano cinetico della reazione di dimerizzazione a furoxani e della cicloaddizione a fenilacetileni e a stireni.

a) *Dimerizzazione degli aril-nitrilossidi a furoxani* (BATTAGLIA, DONDONI, MANGINI et al.).

La reazione di dimerizzazione di benzonitrilossidi (I) a diarilfuroxani (II) è stata esaminata in diversi solventi (CCl_4 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3)



È stata messa a punto una tecnica spettrofotometrica per seguire il decorso della reazione, consistente nella misura in I.R. della intensità della banda $\text{C}=\text{N}$ ($\sim 2290 \text{ cm}^{-1}$) del benzonitrilossido. Poiché esperienze preliminari avevano dimostrato l'esistenza di una relazione lineare fra la densità ottica di questa banda e la concentrazione del nitrilossido in esame, le costanti di velocità sono state valutate per via grafica dalla pendenza della retta dell'opportuna funzione della D.O. rispetto al tempo.

In tutti i solventi esaminati la reazione, seguita per un largo intervallo del suo decorso, ubbidisce ad una legge cinetica del secondo ordine.

La velocità di reazione è influenzata dal sostituente presente nell'anello aromatico del benzonitrilossido secondo l'ordine:



Nella Tabella 1 sono riportati i dati di velocità, correlabili con una relazione di tipo HAMMETT ($\rho = +0.86$).

TABELLA 1.

CONSTANTI SPECIFICHE PER LA DIMERIZZAZIONE DI $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CNO}$ IN CCl_4 A $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

X	$k \cdot 10^6$ (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)	σ
p-OCH ₃	2.37 ± 0.1	-0.27
p-CH ₃	3.06 ± 0.1	-0.17
H	4.12 ± 0.2	0.00
p-Cl	6.78 ± 0.4	+0.23
m-Cl	8.53 ± 0.3	+0.37

Come è messo in evidenza dai valori riportati in Tabella 2, l'indagine dell'effetto del mezzo sulla velocità di reazione ha rivelato la seguente sequenza di reattività:

$$k(\text{CCl}_4) > k(1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4) > k(\text{CHCl}_3)$$

TABELLA 2.

EFFETTO SOLVENTE NELLA REAZIONE DI DIMERIZZAZIONE
DI $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CNO}$ A $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Solvente	$k \cdot 10^3$ (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)
CCl ₄	6.68
1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	0.85
CHCl ₃	0.72

La valutazione dei parametri termodinamici in CCl₄ ed in 1,2-Cl₂C₆H₄ ha fornito valori dell'energia e dell'entropia di attivazione diversi da quelli riscontrati per altre reazioni dei benzonitrilossidi quali la cicloaddizione a fenilacetilene e a stireni. Nella Tab. 3 oltre ai valori relativi alla reazione in esame sono riportati per confronto anche quelli di altre reazioni da noi esaminate.

TABELLA 3.

PARAMETRI DI ATTIVAZIONE PER ALCUNE REAZIONI DEL $p\text{-CLORO-BENZONITRILOSSIDO}$.

Tipo di reazione	solvente	E (Kcal. mole ⁻¹)	ΔS (u.e.)
dimerizzazione a furoxano	CCl ₄	16.6	-17.6
	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	17.7	-18.1
cicloaddizione con fenilacetilene	CCl ₄	14	-24
	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	15.3	-23
cicloaddizione con stirene	CCl ₄	12.5	-27

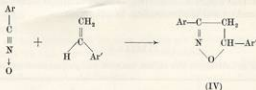
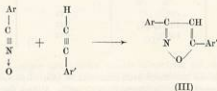
La reazione non sembra inoltre essere sensibile a catalisi basica (ad esempio trietilammina).

Sulla base dei risultati ottenuti (effetto sostituente, effetto solvente, parametri termodinamici, assenza di catalisi basica), sembra plausibile prendere in considerazione un meccanismo a due stadi in cui il «rate determining step» sia l'attacco

dell'ossigeno di una molecola di nitrilossido sull'azoto di un'altra molecola: tale ipotesi che peraltro richiede ulteriori giustificazioni, si mostra come alternativa ragionevole a quella proposta da HUISGEN, con scarse evidenze sperimentali, coinvolgente l'interazione iniziale di due strutture carbeniche del benzonitrilossido con formazione di un dinitrosoetilene come intermedio di reazione.

b) *Cicloaddizione dei nitrilossidi a fenilacetileni e stireni* (BATTAGLIA, DONDONI).

La reazione di cicloaddizione di benzonitrilossidi con fenilacetileni e stireni, scoperta da A. QUILICO e Coll., porta alla formazione di 3,5-diaril-isossazoli (III) e di 3,5-diaril-2-isossazoline (IV):



Le reazioni, seguite con la tecnica spettroscopica precedentemente descritta (v. parte a), ubbidiscono ad una regolare cinetica del secondo ordine, primo in entrambi i reattivi. Le costanti specifiche sono state valutate tenendo conto della parallela reazione di dimerizzazione del benzonitrilossido.

Nei tre solventi esaminati (CCl_4 , 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$, CHCl_3) gli stireni reagiscono più velocemente dei fenilacetileni per un fattore di circa 6 con benzonitrilossidi non aventi gruppi in orto al CNO, ma il rapporto di reattività si riduce a circa 1 se il confronto viene riferito al 2,4,6-trimetilbenzonitrilossido.

Per entrambe le reazioni è stato trovato un chiaro effetto sostituente, quando questo è presente nell'anello aromatico del benzonitrilossido. L'ordine di reattività (Tab. 4) è il seguente:

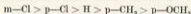


TABELLA 4.

COSTANTI SPECIFICHE DEL SECONDO ORDINE PER LA CICLOADDIZIONE DI BENZONITRILLOSSIDI A FENILACETILENE E A STIRENE IN CCl_4 A $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

X	$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CNO} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$ k. 10^4 (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)	$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CNO} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ k. 10^4 (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)
m-Cl	3.02	2.20
p-Cl	2.63	1.66
H	1.78	1.10
p-CH ₃	1.50	0.855
p-OCH ₃	1.29	0.731

Una relazione del tipo di HAMMETT è stata trovata valida per entrambe le reazioni esaminate.

Al contrario, sia sostituenti elettron-accettori che elettron-datori presenti nell'anello aromatico del derivato insaturo, aumentano la velocità di reazione rispetto al termine non sostituito (Tab. 5).

TABELLA 5.

COSTANTI SPECIFICHE PER LA CICLOADDIZIONE DI BENZONITRILLOSSIDI A FENILACETILENI E STIRENI IN CCl_4 A $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

X	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CNO} + X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{CH}$ k. 10^4 (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)	$2,4,6 - (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 - \text{CNO} + X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ k. 10^4 (l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)
p-NO ₂	4.29	8.38
m-NO ₂	3.26	—
m-Cl	—	3.80
m-Br	1.91	—
p-Cl	2.23	3.97
H	1.78	2.92
p-CH ₃	1.87	3.18
p-OCH ₃	2.24	3.28

Anche in questo caso le variazioni di velocità sono piccole e quindi non si mostrano tali da essere prese come base per una dettagliata discussione.

Anche le variazioni di velocità con un aumento di polarità del solvente sono piccole e comunque caratterizzate da una leggera diminuzione passando dal CCl_4 all' $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_2\text{H}_2$ ed al CHCl_3 . Le costanti di velocità misurate sono riportate nella Tab. 6.

TABELLA 6.

EFFETTO DEL SOLVENTE SULLA VELOCITÀ DI CICLOADDIZIONE DEL p-Cl-C₆H₄-CNO
A FENILACETILENE E STIRENE A 25 ± 0.1°C.

Solvente	10 ⁴ · k ₁ C ₆ H ₅ -C≡CH	10 ⁴ · k ₂ C ₆ H ₅ -CH=CH ₂
CCl ₄	2.63	1.66
1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄	1.18	1.31
CHCl ₃	1.09	0.93

I parametri di attivazione, per le reazioni studiate sono all'incirca uguali nei tre solventi esaminati (CCl₄, 1,2-Cl₂-C₆H₄, CHCl₃) e sono caratterizzati da un piccolo valore del fattore entropico. In CCl₄, nel caso della reazione del p-clorobenzonitrilossido con fenilacetilene, è stato trovato E = 14.0 Kcal/mole e ΔS = -24 u.e.; per la reazione dello stesso nitrilossido con stirene è E = 12.4 Kcal/mole e ΔS = -27 u.s.

L'effetto del gruppo direttamente legato al centro insaturo è stato valutato esaminando composti del tipo R-C≡CH prendendo il p-clorobenzonitrilossido come reattivo di confronto.

In CCl₄ a 25° C si è trovata la seguente sequenza di reattività:

R =	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
k · 10 ³ =	20.1	2.65	1.39
(l. mole ⁻¹ sec ⁻¹)			

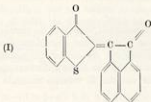
Dal quadro dei risultati ottenuti (piccolo effetto sostituente e solvente, elevati e negativi fattori entropici) sembra probabile che entrambe le reazioni decorrano con un meccanismo «concertato» ad un unico stadio come proposto da R. Huisgen per le cicloaddizioni 1,3-dipolari.

5. — ARGOMENTI VARI.

a) Radicali da indogenidi (LUNAZZI, MANGINI, PEDULLI, TADDEI).

Un radicale analogo a quelli chinonici è stato ottenuto in ambiente alcalino dal composto (I).

La risoluzione dello spettro E.S.R. risulta migliorata abbassando la temperatura intorno ai -60° C; in questo modo si è messa in evidenza la struttura fine dovuta alla delocalizzazione dell'elettrone spaiato su entrambi i sistemi aromatici.



b) Associazioni molecolari (LUNAZZI, TADDEI).

Allo scopo di mettere in evidenza le interazioni che vengono esercitate da solventi a caratteristiche basiche su protoni capaci di associarsi, è stato misurato il chemical shift del protono del cloroformio (bassamente auto-associato) in presenza di una vasta gamma di molecole organiche del tipo RX e R_2X ($X = Cl, Br, I, S, O, CO, NR, NH, NH_2, SO$; $R = -CH_2, -C_2H_5, i-C_3H_7$).

Gli shifts di associazione $\Delta \nu$ in presenza di queste « basi » mostrano che la loro sequenza proton-acceptrice segue l'ordine:



Si nota inoltre (Tab. 1) una marcata influenza delle dimensioni del gruppo alifatico sull'entità dell'associazione cloroformio-base specie nel caso delle ammine, in cui i $\Delta \nu$ seguono grosso modo l'ordine dei pK_a di queste basi (Tab. 2).

Questi risultati sono stati anche confrontati con gli shifts di associazione del deuterochloroformio in presenza delle stesse basi ottenute per via I.R. e si è avuto buon parallelismo fra i responsi delle due tecniche e con i parametri sterici di TAPP.

TABELLA 1.

SHIFTS DI ASSOCIAZIONE DEL CLOROFORMIO CON BASI ORGANICHE DI TIPO EX E R_2X , RIFERITI AL CLOROFORMIO MONOMERO ($\tau = 2.92$ IN CICLOESANO A DILUIZIONE INFINITA).

X/R	CH_2 (a)	C_2H_5 (b)	$i-C_3H_7$ (c)
-Cl	0.27	0.29	0.32
-Br	0.30	0.34	0.35
-I	0.32	0.35	0.40
-S-	0.57	0.61	0.64
-O-	0.62	0.72	0.74
-CO-	0.93	0.97	0.94
-N-	1.22-(1.21)	1.19-(1.06)	0.65
-NH-	1.63	1.58-(1.46)	1.35-(1.24)
-NH ₂ -	1.74	1.72	1.67
-SO-	1.20	1.39	1.46

TABELLA 2.

	pK_a	δ $CHCl_3$ ppm
$(CH_3)_3N$	9.80	1.22
$(C_2H_5)_3N$	10.72	1.19
$i-C_3H_7-NH_2$	10.63	1.67
CH_2-NH_2	10.64	1.74
$C_2H_5-NH_2$	10.67	1.72
$(CH_3)_2NH$	10.70	1.63
$(C_2H_5)_2NH$	11.00	1.58

c) *Analisi delle J_{C-H} in metani sostituiti (LUNAZZI, TADDEI).*

È stato portato a termine uno studio sulle costanti di accoppiamento J_{C-H} in metani mono- e poli-sostituiti (CH_3X , CH_2X_2 e CHX_3).

Si è trovato che per i primi, queste costanti sono linearmente correlate all'elettronegatività del sostituente X attraverso la distanza di legame C—X, mentre per i secondi si riscontra una relazione additiva dell'effetto dei sostituenti.

Alternativamente all'interpretazione delle J_{C-H} riportate in letteratura che prevede un cambio di ibridizzazione al carbonio in funzione del sostituente, si è proposto che sia il parametro esponenziale delle funzioni d'onda del carbonio e dell'idrogeno a variare mantenendosi costante in questi derivati l'ibridizzazione al carbonio (sp^3). In base a questa ipotesi si è formulata una espressione per il calcolo delle J_{C-H} .

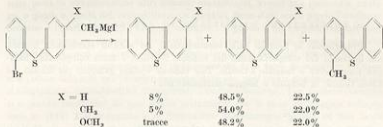
VALORI SPERIMENTALI E CALCOLATI DELLE COSTANTI DI ACCOPIAMENTO J_{C-H} (c/s)
PER METANI-POLISOSTITUITI

Derivati	$J_{C-H}^{(exp)}$	$J_{C-H}^{(cal)}$	Δ	$J_{C-H}^{(lit)}$	Δ
CH_3F	148	150	+ 2	150	+ 2
CH_2F_2	185	201	+ 16	189	+ 4
CHF_3	238	255	+ 17	231	- 7
CH_3OCH_3	140	141	+ 1	141	+ 1
$CH_2(OCH_3)_2$	162	187	+ 25	164	+ 2
$CH(OCH_3)_3$	186	233	+ 47	187	+ 1
CH_3Cl	150	149	- 1	149	- 1
CH_2Cl_2	178	204	+ 26	179	+ 1
$CHCl_3$	209	258	+ 49	209	0
CH_2Br_2	152	150	- 2	150	- 2
$CHBr_3$	179	204	+ 26	175	- 4
$CHBr_4$	206	259	+ 47	202	- 4
CHI_4	151	151	0	151	0
CH_2I_2	173	205	+ 32	174	+ 1
CHI_3	188	260	+ 72	197	+ 9
CH_3SCH_3	138	140	+ 2	140	+ 2
$CH_2(SCH_2CH_3)_2$	151	185	+ 34	151	0
$CH(SC_2H_5)_3$	161	230	+ 69	162	+ 1
$(CH_3)_3N$	132	130	- 2	130	- 2
$CH_2(CH_3)_2N_1$	136	165	+ 29	130	- 6

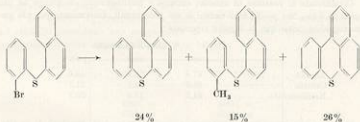
d) *Reazioni omolitiche (TIECCO et al.).*

Il sistema costituito dai sali di GRIGNARD, cloruro di cobalto e o-bromo-cis-stilbeni ha recentemente permesso la sintesi di numerosi derivati fenantrenici con buone rese.

Questo sistema è stato ora applicato agli *o*-bromo-aril-solfuri. Tale reazione conduce solo a piccole quantità di prodotti di ciclizzazione, essendo i diaril-solfuri e gli *o*-metil-aril-solfuri i prodotti principali della reazione:

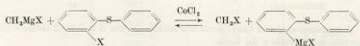


Nel caso dell'*o*-bromo-2-naftil-solfuro, in cui sono possibili due modi di ciclizzazione con formazione di anelli a 5 o 6 atomi a seconda che l'attacco del radicale arilico avvenga nella posizione 5 o nella posizione 10 rispettivamente, il prodotto ciclizzato che si isola con rese del 26% è l'1-10-benzo-5-tiaxantene



Uno dei prodotti fondamentali in tutti i casi presi in esame risulta essere il prodotto di dealogenazione: questi composti, molto probabilmente, prendono origine dal radicale intermedio attraverso una reazione di idrogeno estrazione da una molecola di solvente.

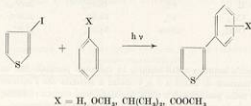
Il prodotto di metilazione si forma dall'accoppiamento di una molecola di ioduro di metilmagnesio ed una di sale di GRIGNARD dell'*o*-bromo-difenil-solfuro, il quale si genera dal seguente equilibrio:



L'ipotesi che nelle condizioni sperimentali impiegate il cloruro di cobalto promuova l'equilibrio sopra schematizzato trova conferma nella formazione dell'acido o-fenil-tio-benzoico che si isola decomponendo la miscela di reazione con anidride carbonica.

ii) Sostituzioni omolitiche in eterociclici.

Proseguendo le ricerche sulle caratteristiche dei radicali eterociclici, iniziate con lo studio del comportamento del radicale 2-tienile, è stata completata l'indagine concernente il radicale 3-tienile. Tale radicale è stato generato per fotolisi del 3-iodo-tiufene in benzolo e benzoli monosostituiti:



Conducendo la reazione in anisolo, cumene e metilbenzoato, si giunge ad una miscela di 3-(o-, m-, p-X)-fenil-tiofeni le cui percentuali, determinate per via gascromatografica, sono qui di seguito riportate:

	% dei 3-X-fenil-tiofeni		
	orto	meta	para
Anisolo	67,8	15,6	16,6
Cumene	39,8	39,1	21,1
Metilbenzoato	64,7	15,0	20,3

Questi valori presentano l'andamento caratteristico delle reazioni di sostituzione omolitica aromatica e confermano la esistenza del radicale 3-tienile come intermedio di reazione; mediante l'impiego del metodo competitivo, sono state anche determinate le velocità relative di 3-tienilazione degli stessi derivati benzenici monosostituiti: esse vengono qui riportate assieme ai corrispondenti valori di fenilazione e di 2-tienilazione determinati precedentemente:

	Velocità relative di arilazione con i radicali		
	2-tienile	3-tienile	fenile
Anisolo	2,83	1,90	1,82
Cumene	1,20	0,94	0,84
Metilbenzoato	0,88	1,75	2,40

Il confronto di questi valori porta alla conclusione che il radicale 2-tienile è più elettrofilo del 3-tienile e del fenile.

e) *Spettroscopia in luce polarizzate di monocristalli.*

Allo scopo di raccogliere ulteriori informazioni riguardanti la anisotropia di assorbimento osservata nel caso dell'esametilbenzene lungo il piano molecolare, si sono presi in considerazione altri benzeni esasostituiti, aventi una geometria analoga, o quasi, a quella dell'esametilbenzene cristallo. Sono stati scelti perciò l'esafuorobenzene e l'esaclorobenzene, oltre al coronene: il primo è un esagono regolare perfettamente planare (gruppo di simmetria D_{6h}), come il coronene, il secondo possiede simmetria D_{3d} con gli atomi di cloro alternativamente fuori dal piano di circa 12° .

Lo studio al microscopio per il riconoscimento delle facce di maggiore sviluppo si è potuto fare solo per l'esaclorobenzene, dato che non erano disponibili i dati cristallografici e cristallografici riguardanti l'esafuorobenzene. Per l'esaclorobenzene si è potuto constatare da uno studio preliminare che le facce di maggior sviluppo sono la (010) non frequente e di dimensioni estremamente ridotte ad una faccia (hkl) di notevole superficie. Per il coronene la prima indagine riguarda particolarmente la faccia (001).

i) *Esaclorobenzene (MANGINI, STREMMENOS, ZAULI).*

Gli spettri registrati in luce polarizzata della faccia (hkl) dell'esaclorobenzene nell'intervallo 31.000 fino a 37.000 cm^{-1} si presentano a temperatura ambiente con i massimi vibroelettronici molto diffusi: tale inconveniente si elimina operando a temperature più basse, fino a -181°C .

I due spettri registrati lungo le direzioni di vibrazione del vettore luminoso del cristallo presentano una progressione di massimi aventi frequenze tra di loro corrispondenti come appare nella seguente tabella:

cm^{-1} lenta	cm^{-1} veloce
32697 m	32697 m
33044 m	33084 m
33432 i	—
33486 m	33486 m
33796 i	—
33858 m	—
33905 i	33905 m
34202 m	33237 m
34574 m	34574 i
34610 i	34632 m
34939 m	—
—	35106 m
35393 m	35393 m
—	35452 i
35752 m	35752 i
35790 i	35816 i
36127 m	36166 m
36563 m	36576 m
36927 m	36927 m

m = massimo.
i = inflessione.

In un'altra progressione si nota l'esistenza di un probabile Davydov splitting dell'ordine di 40 cm^{-1} , ed infine si avverte nella direzione in cui vibra il vettore luminoso lento, l'esistenza di massimi che sono assenti nella direzione in cui vibra il vettore luminoso veloce.

La frequenza $\Delta \nu$ dello stato eccitato è dell'ordine di 400 cm^{-1} . La ripartizione dell'intensità di questa faccia (hkl) dell'esaclorobenzene espressa in forza dell'oscillatore a 27°C è dell'ordine di 0.52. Tale rapporto non rimane costante, ma decresce con l'aumentare della temperatura: es.

+ 27°C	$\frac{I_v}{I_l}$	0.52
— 75°C	"	0.61
— 112°C	"	0.74
— 181°C	"	0.76

ii) Esaffluorobenzene (MANGINI, STREMMENOS, ZAULI)

Per un esame preliminare sono stati registrati gli spettri a temperatura ambiente dell'esaffluorobenzene in fase vapore: risulta che i contorni dei massimi vibrazionali si presentano assai diffusi.

Si è cercato di aumentare la risoluzione operando in fase cristallina ed a bassa temperatura, con scarso successo, peggiorando la risoluzione o meglio ottenendo uno spettro continuo nell'intervallo $2500 \text{ \AA} - 2200 \text{ \AA}$.

Da qui si potrebbe desumere una probabile dissociazione della molecola allo stato cristallino.

iii) Coronene (STREMMENOS, MANGINI, ZAULI).

Il coronene, in fase cristallina, presenta la stessa simmetria D_{6h} del benzene.

Un primo esame dello spettro di assorbimento in luce polarizzata, relativo alla faccia (001), a temperatura ambiente, mette in evidenza una ripartizione di intensità pressoché costante nei tre sistemi di assorbimento osservati.

Il sistema vibroelettronico a 23100 cm^{-1} si potrebbe far corrispondere a quello a 2600 \AA del benzene.

Nell'intervallo $29000-33000 \text{ cm}^{-1}$ cadono due sistemi vibroelettronici molto più intensi del precedente, che potrebbero presumibilmente farsi corrispondere ai sistemi a 2000 e 1800 \AA del benzene.

I dati, comunque, sono in elaborazione ed altre ricerche sono in corso.

f) Benzonitrilossidi: spettri elettronici (DI LEONARDO, DONDONI, MANGINI).

In relazione alle ricerche relative allo studio del meccanismo di alcune reazioni dei benzonitrilossidi, ne è stato studiato il comportamento spettroscopico nel vicino U.V., prendendo in considerazione il p- CH_3 , p- Cl , p- OCH_3 , m- Cl ed il mesitil-nitrilossido.

La tecnica a bassa temperatura si è resa necessaria in quanto gli spettri a temperatura ambiente presentavano in generale un solo continuo di assorbimento da circa 2900 Å fino a 2200 Å: non è stata possibile la registrazione in fase vapore, trattandosi di prodotti solidi e facilmente decomponibili con la temperatura. Gli spettri a bassa temperatura, sia in solvente apolare (pentano/metilcicloesano 4:1), che polare (etanolo/metanolo 3:1) hanno mostrato due zone di assorbimento; una a più bassa energia a circa 2900-2700 Å (ϵ media circa 3.2), composta da una serie di bande sovrapposte al continuo della seconda transizione, che cade a 2700-2200 Å (ϵ media circa 4.5), provvista anch'essa di una diffusa struttura vibrazionale.

Poiché nessuno spostamento importante delle frequenze è stato misurato tra gli spettri registrati in solventi polari ed apolari, ambedue le transizioni sarebbero da attribuire al tipo $\pi \rightarrow \pi^*$: in particolare, la prima potrebbe essere ricondotta alla transizione $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ del benzene, mentre la seconda potrebbe essere riferibile a quella dei benzeni monosostituiti.

Verranno descritti prossimamente in dettaglio gli effetti del sostituente sul nucleo aromatico del benzonitrilossido; si cercherà, inoltre, di registrare lo spettro in fase vapore del mesitilnitrilossido (il più stabile alla temperatura fra tutti i derivati) in modo che dall'attribuzione delle bande vibroniche si possa confermare la natura delle transizioni effettuate per mezzo dell'effetto solvente.

g) *Pirolisi dell'ossalato di calcio* (PREVIDI, ZAULI).

Mediante la tecnica spettroscopica I.R. proposta da HISATSUNE e SUAREZ, è stata studiata la decomposizione del CaC_2O_4 , disperso in pastiche di KBr. La possibilità di uno studio quantitativo è stata confermata riportando in grafico l'assorbimento della banda a 782 cm^{-1} del CaC_2O_4 , in funzione della concentrazione, essendo rispettata la legge di LAMBERT e BEER (sono state impiegate pastiche dello stesso peso e di spessore uniforme aventi una concentrazione in ossalato compresa tra 0 e 1 mg/gr.).

Sono state determinate le costanti cinetiche della reazione $\text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ a due diverse temperature, riportando in grafico il logaritmo della densità ottica delle bande a 782 cm^{-1} del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ed a 872 cm^{-1} del CO_3^{2-} , in funzione del tempo.

I valori ottenuti sono i seguenti:

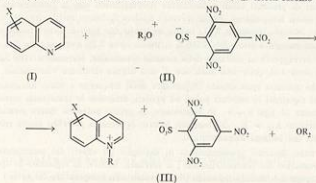
$$\begin{array}{ll} T = 450 \pm 8 & K = 10 \pm 1.10^{-3} \text{ min}^{-1} \\ T = 470 \pm 8 & K = 15 \pm 2.10^{-3} \text{ min}^{-1} \end{array}$$

Si è pure determinato l'ordine di reazione, che è risultato pari a 0.8.

I valori ottenuti per le costanti cinetiche sono diversi da quelli determinati, per lo stesso composto ed a temperature di poco superiori, da K.O. HARTMANN: la discrepanza si può forse ascrivere alla influenza della pressione sul valore della costante cinetica.

h) *N*-alchilazione di chinoline con sali di ossonio (A. DONDONI).

È stata eseguita la *N*-alchilazione della chinolina e di alcune alogeno- e metil-chinoline (I) con trinitro-benzensulfonato di trimetil- e di trietil-ossonio (II).



In nitrometano a temperatura ambiente la reazione avviene in pochi minuti e porta alla formazione dei sali di chinolinio (III) con rese elevate.

I composti esaminati, le caratteristiche e le rese dei prodotti di reazione sono elencati nella tabella seguente.

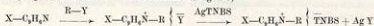
PRODOTTI DI ALCHILAZIONE (III) DI CHINOLINE (X-Qy)
CON TRIALCHILOSSONIO-2, 4, 6-TRINITRO-BENZENSOLFONATO (TNBS⁺OR₃).

X	R	Rese %	Solv. crist.	p.f. °C
H	CH ₃	81	NT/E	241.2
H	C ₂ H ₅	78	NT/E	229.30
3-Br	C ₂ H ₅	62	NT	220.1
4-Cl	C ₂ H ₅	94	NT/E	272.3
5-Cl	C ₂ H ₅	76	NT/E	265.6
7-Cl	C ₂ H ₅	76	NT/E	242.3
8-Cl	C ₂ H ₅	80	NT/E	260.1
4-CH ₃	C ₂ H ₅	82	NT	161.2
6-CH ₃	C ₂ H ₅	97	NT	214.5
7-CH ₃	C ₂ H ₅	87	NT	253.4
8-CH ₃	C ₂ H ₅	96	NT/E	272.3

NT = nitrometano

E = etere etilico.

La struttura dei prodotti (III) è stata verificata sia dall'esame degli spettri I.R., sia per confronto, in alcuni casi, di campioni preparati per altra via secondo il seguente schema (X-C₆H₄N = derivato chinolinico; R-Y = Alogenuro alchilico; AgTNBS = trinitrobenzensulfonato d'argento)



ELENCO LAVORI PUBBLICATI
DAL GRUPPO DI LAVORO DELLO
ISTITUTO DI CHIMICA ORGANICA E INDUSTRIALE,
DEL CENTRO DI SPETTROSCOPIA MOLECOLARE DEL C.N.R.
E DEL LABORATORIO DEI COMPOSTI ORGANICI CONTENENTI ETERO-ATOMI

PERIODO 1967/68 (31 Maggio)

Direttore dell'Istituto Prof. ANGELO MANGINI

- 1) J. DEGANI, F. TADDEI e C. VINCENZI, Studio in risonanza protonica del pirillo, tiapirillo, selenapirillo e dei loro metil-derivati. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 61 (1967).
- 2) J. DEGANI e C. VINCENZI, Spettri E.S.R. dei radicali 2,4,6-trifenil-pirile, 2,4,6-trifenil-tiapirile e di alcuni loro destero derivati. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 77 (1967).
- 3) J. DEGANI e C. VINCENZI, Cationi etero-aromatici Nota IX - sintesi di alcuni perlorati di pirillo, tiapirillo e selenapirillo monoalchil sostituiti. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 51 (1967).
- 4) D. DAL MONTE, E. SANDRI e P. MARZARACCHIO, Coloranti cianinici: effetto importato dalla fusione del nucleo 1-2-5 tiadiazolico. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 3 (1967).
- 5) A. DONDONI e F. TADDEI, Spettri P.M.R. di alcune 3,5-diaryl-2-isossanzoline. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 145 (1967).
- 6) A. DONDONI, N-alkylation of quinolines by oxonium salts. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **25**, 111 (1967).
- 7) J. DEGANI, R. FOCHI e G. SPUNTA, Cationi etero-aromatici Nota VII. Idrolisi di alcuni derivati del perlorato di tiacromilolo. *Gazzetta Chimica Italiana*, **97** (1967).
- 8) J. DEGANI, R. FOCHI e G. SPUNTA, Cationi etero-aromatici. Nota VII. Idrolisi di alcuni derivati del perlorato di tiacromilolo. *Gaz. chim. Ital.*, **97** (1967).
- 9) J. DEGANI, R. FOCHI e C. VINCENZI, Cationi etero-aromatici. Nota VIII. Proprietà chimiche dei sali di tiapirillo. *Gazz. Chim. Ital.*, **97** (1967).
- 10) G. CANALENI, J. DEGANI, R. FOCHI e G. SPUNTA, Cationi etero-aromatici. Nota X. Idrolisi di alcuni derivati del perlorato di cromilolo. *Ann. di chim.*, **57** (1957).
- 11) A. RICCI e P. VIVARELLI, Ricerche sui benzimidazolli. Nota II. Effetto del sostituente nel nucleo benzenico sulla reattività nucleofila di alcuni 2-cloro-benzimidazolli. *Gazz. chim. ital.*, **97** (1967).
- 12) A. RICCI e P. VIVARELLI, Ricerche sui benzimidazolli. Nota III. Effetto dei sostituenti nel nucleo benzenico sulla reattività di alcuni 2-cloro-N-metil-benzimidazolli. *Gazz. chim. ital.*, **97** (1967).
- 13) A. RICCI e P. VIVARELLI, Reattività nucleofila del 2-cloro-benzimidazollo e del 2-cloro-N-metil-benzimidazollo. *Gazz. chim. ital.*, **97** (1967).
- 14) L. LUNAZZI e F. TADDEI, PMR study of H_{13C-2} coupling constants in polysubstituted methanes. *Spectrochimica Acta*, (1967) **23 A**, 841.
- 15) A. DONDONI, Substituent effect on the reaction of benzonitrile N-oxides with arylacetylenes. *Tetrahedron Letters*, **25**, 2397-2399 (1967).
- 16) J. DEGANI, A. MANGINI, A. TROMBETTI e C. ZAULI, Electronic effects of sulphur in the first few excited states of aromatic sulphides. *Spectrochimica Acta* (1967), **23 A**, 1351-1372.
- 17) F. TADDEI, Asimmetria molecolare e non equivalenza magnetica di gruppi alifatici in solfosidi organici. C.N.R. (1967).
- 18) L. LUNAZZI, G. P. PEDULLI, G. MACCAGNANI e A. MANGINI, Electron Spin Resonance Study of Free Radicals Thermally Generated from Isotogen Derivatives. *J. Chem. Soc. B*, **1967**, 1072.

- 19) A. MANGINI, A. TROMBETTI e C. ZAULI, Vapour Phase Spectra in the Near-ultraviolet of Some Monosubstituted Benzenes. *The Chemical Society* (1967).
- 20) G. MACCAGNANI e F. TADDEI, Stereochimica di vinil carbanioni. Nota I: Carbanioni arilmercapto-vinilici. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **26**, 71 (1968).
- 21) G. MACCAGNANI e F. TADDEI, Stereochimica di vinil carbanioni. Nota II: Arilsolfonil- e arilsolfoni-carbanioni vinilici. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **26**, 83 (1968).
- 22) F. TADDEI, Equilibri conformazionali in β -disolfossidi organici. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **26**, 107 (1968).
- 23) R. DANIELI, G. MACCAGNANI e F. TADDEI, Ricerche sugli isotogeni. Nota III: Sintesi, riduzione e spettri P.M.R. di esteri isotogenici. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **26**, 45 (1968).
- 24) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. F. FREDULLI e F. TADDEI, Radical anions from isoquinoline and its methyl derivatives. *Boll. sci. fac. chim. ind., Bologna*, **26**, 117 (1968).
- 25) F. TADDEI, Solvent effect on aliphatic groups of alkyl phenyl sulphoxides by P.M.R. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **26** 19 (1968).
- 26) P. SPAGNOLO e M. TIRCO, Vinyl radicals homolytic aromatic substitution with 1-cyclohex-1-enyl radicals. *Tetrahedron Letters*, **19**, 2313-2315 (1968).