

α e il selenio biradiale, seguito dalla rotazione veloce attorno al legame semplice e dall'espulsione del catalizzatore.

Istituto Dipartimentale di Chimica e Chimica industriale dell'Università, Catania.

F. RUSSO, M. SANTAGATI, A. SANTAGATI: Sintesi di derivati dell'1,3,4-tiadiazolo [3,2-a]1,3,5-triazina-5,7-dione.

Nel quadro di precedenti ricerche su composti eterociclici azotati (¹⁻³) è stata presa in esame la preparazione di alcuni composti del 6-fenil-1,3,4-tiadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazina-5,7-dione per essere sottoposti alla sperimentazione farmacologica.

Lo schema di sintesi consiste nel far reagire il 2-ammino-1,3,4-tiadiazolo-5-sostituito con un eccesso di fenilissocianato (1:3).

(¹) F. Russo, M. Santagati, *Farmaco (Pavia)*, Ed. Sci. 31, 41 (1976).

(²) F. Russo, M. Santagati, *ibidem* 30, 1031 (1975).

(³) F. Russo, M. Santagati, A. Santagati, *ibidem*, in corso di stampa.

Divisioni

Divisione di Chimica Organica

Minisimposio su « Cicloaddizioni e reazioni collegate »

Nei giorni 27 e 28 ottobre 1978, presso l'Istituto di Chimica organica dell'Università di Firenze si è svolto un minisimposio su « Cicloaddizioni e reazioni collegate ».

Durante il convegno, che ha visto la partecipazione attenta e vivace della maggior parte dei ricercatori italiani impegnati in questo settore, sono stati esposti i risultati recenti e i problemi derivanti dalle ricerche tuttora in corso. È stato dato rilievo, in maniera equilibrata, tanto ai risultati sperimentali che alla loro interpretazione teorica.

In una rassegna su processi di cicloaddizione del diazometano è stata discussa la regiochimica dell'attacco sul dicianometilendifenilciclopropene e su dieni coniugati polisostituiti; è stato anche illustrato l'uso del diazometano per l'omologazione di ciclochetoni e il comportamento dei cicloaddotti fra diazometano e olefine alogenate. Un esempio di induzione asimmetrica è offerto dalla doppia cicloaddizione di diazometano su un diene coniugato polisostituito (R. Carrié). Nella cicloaddizione fra tiochetoni e chetenimmine

le chetenimmine C-monosostituite e quelle C-disostituite formano addotti 1:1 a quattro termini (2-imminotietani) per addizione sul C=C, mentre i derivati C-disostituiti, in cui all'azoto è legato un fenile *meta* o *para* sostituito, formano addotti 1:1 a sei termini (benzotiazene) per addizione sul C=N e sul C=C dell'anello aromatico. Lo studio cinetico delle cicloaddizioni 2+2 e 4+2 fra chetenimmine e tiochetoni ha fornito buone indicazioni sulla natura concertata di questi processi e sui fattori che ne controllano la stereochimica (A. Dondoni, A. Battaglia).

Il tetracetilene offre notevoli possibilità sintetiche, anche in reazioni di cicloaddizione: si comporta infatti da alchene attivato con diazometano, da eterodiene con etilvinilene, da dienofilo con cicloaddizione; da quest'ultima reazione si ottiene una serie di prodotti di riassetamento (M. Scotton).

È stato discusso il possibile meccanismo della fotossidazione sensibilizzata del 2-metil-4,5-difenil-imidazolo sulla base di intermedi isolati o evidenziati e dei risultati della reazione dei sistemi ossazolico e furanico con ossigeno singoletto. Questo studio è in relazione con l'osservata distruzione di anelli imidazolici e la conseguente inattivazione di alcuni enzimi nei processi fotossidativi (M.L. Graziano, M.R. Iesce).

Cicloaddizioni intramolecolari sono possibili quando il dipolo (nitrilimmina) reca su una catena in *orto* un gruppo dipolarofilo C≡C, C=C, C=N): è stato messo in rilievo l'effetto della distanza fra i gruppi interagenti sul risultato della reazione (L. Garanti, G. Zecchi).

Una serie di ricerche è stata poi dedicata alla regiochimica delle cicloaddizioni. I risultati sperimentali sono in generale riferiti alle interazioni fra gli orbitali di frontiera.

Un'elevata regiospecificità è stata osservata nell'addizione di nitrilimmine a derivati etilenici 1,2-disostituiti: il sostituito fenilsolfonile dell'etilenderivato va sempre in 4 nel sistema pirazolinico risultante (P. Dalla Croce, S. Maiorana).

Come prodotti di reazione fra etilvinilene ed eterodieni del tipo 3-ossindolidenico sono stati ottenuti, a seconda dei sostituenti (X,X) sul C esociclico, diidropirani (X=COOEt, CF₃) o ciclobutani (X=CN, COPh): l'interazione HOMO vinilene-LUMO eterodiene è dominante (G. De Simoni, P.P. Righetti, G. Tacconi).

Nella reazione del benzonitrilossido con furano e tiofene si nota una reattività decrescente e inferiore a quella

con cicloaddizione, oltre a una notevole selettività; il monocicloaddotto può isomerizzarsi a ossima, a differenza dei cicloaddotti con i benzoderivati corrispondenti. L'inversione di regio-selettività osservata con il mesitonitrilossido è spiegata con l'aumento di energia sia dell'HOMO che del LUMO (P. Caramella, F. Marinone Albini).

Azaeptafulveni e tropone danno con dieni solo addotti ($\pi^6 + \pi^4$), azaeptafulveni danno con benzonitrilossido e difenilnitrilimmina addizione regiospecifica al C=N, il tropone con gli stessi dipoli dà addotti ($\pi^4 + \pi^2$), addotti ($\pi^6 + \pi^4$) e, per il solo benzonitrilossido, addotti al C=O. Il metodo degli orbitali di frontiera spiega solo in parte questi risultati (R. Gandolfi, C. De Micheli, L. Toma). Dipoli 1,3 danno, con ciclobuteni *cis* 3,4-disostituiti, addizione *sin* con sostituenti OH, OAc, Cl; *anti* con sostituenti COOMe, OCO-O, CO-O-CO.

Nelle cicloaddizioni su policloronorbordadieni è determinante la presenza di Cl in 7 (ponte metilenico) agli effetti stereochimici (C. De Micheli, R. Gandolfi).

L'attacco della trimetilammina, ai nitrilossidi, che è Z-stereospecifico e porta, per i termini alifatici, a oligomeri ciclici, può costituire un modello per cicloaddizioni non concertate (F. De Sarlo, A. Guarna).

Microsimposio su « Chimica e fisiologia delle fitotossine »

La Divisione di Chimica Organica della Società Chimica Italiana e la Società Italiana di Fisiologia Vegetale hanno organizzato nei giorni 19 e 20 ottobre 1978, a Pallanza, un convegno su « Chimica e fisiologia delle fitotossine ». Il convegno è stato tenuto grazie alla squisita ospitalità della prof.ssa Livia Tonolli, nella sede dell'Istituto Italiano di Idrobiologia M. De Marchi. Al convegno hanno preso parte 55 persone, di cui una ventina chimici organici, praticamente tutti coloro che al momento sono attivi in Italia in questo campo.

L'affluenza sarebbe certo stata maggiore se lo spazio disponibile l'avesse permesso. Comunque tutte le specialità, dal cristallografo al chimico delle sostanze naturali, al biochimico, al fisiologo vegetale, al citologo, al fitopatologo, erano rappresentate e nonostante ciò il dialogo è apparso possibile, anche facile, sia pure condito da qualche scherzosa polemica tra chimici e biologi.

Sono state tenute una serie di relazioni generali, Tavole rotonde e comuni-