ATTI

DELLA

SOCIETÀ TOSCANA

DI

SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXVII - ANNO 1970

PROCESSI VERBALI 1970

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1970

INDICE

MEMORIE

BOTTARI F., MACCHIA B. - Stereochimica delle reazioni con acido tricloroacetico e acido cloridrico di alcuni ossidi di stilbene sostituiti . . Pag. 1

LARDICCI L., MENICAGLI R. - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butanolo e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica . . . . » 25

CECCANTI G. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - Su alcuni composti organometallici otticamente attivi contenenti gruppi fenilici . . . . . » 40

DI FRAIA T. - Resti di un villaggio della cultura tipo Serra d'Alto a Saldone presso Metaponto (Lucania) . . . . . » 54

GRIFONI CREMONESI R. - I materiali preistorici della Toscana esistenti al Museo Civico di Grosseto . . . . . » 78

RAU A., TONGIORGI M. - Tane ad U fossili del «genere» *Corophioides* negli «Scisti verdi» (Carnico inferiore) dei Monti Pisani . . . . . » 92

RAMA S., PAGGI A. - Sulla utilità dell'impiego di lasers nello studio di fumi da combustione . . . . . » 102

MENCHETTI S. - Sulla arsenpolibasite del Canale dell'Angina (Alpi Apuane) » 111

BONATTI S., FRANZINI M., SCHIAFFINO L. - The Bagnone meteorite . . . » 123

CAPEDRI S. - Le geminazioni dei plagioclasi in relazione all'origine delle ofioliti appenniniche ad albite . . . . . » 134

BRONDI A., GHEZZO C., GUASPARRI G., RICCI C. A., SABATINI G. - Le vulcaniti paleozoiche nell'area settentrionale del Complesso effusivo atesino. Nota I - Successione stratigrafica, assetto strutturale e vulcanologico nella Val Sarentina . . . . . » 155

GRAZZINI M. - Idrogranati nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze) » 201

MORI G., TOZZI C. - Resti di un insediamento piceno al Colle del Telegrafo a Pescara . . . . . » 217

FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Osservazioni micromorfologiche e sedimentologiche su alcuni paleosuoli dei dintorni di Grosseto . . » 231

FONDI R. - *Prolagus sardus* WAGNER (*ochotonidae, lagomorpha, mammalia*) da una breccia ossifera della Montagnola senese . . . . . » 260

DI FRAIA T. - Tracce di uno stanziamento neolitico all'aperto presso Paterno (L'Aquila) . . . . . » 289

BRANDI G. P., CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., GIANNELLI L., MONTEFORTI B., SALVATORINI G. - Il Pliocene del bacino del Tevere fra Celleno (Terni) e Civita Castellana (Viterbo). Stratigrafia ed evoluzione tettonica . . . . . Pag. 308

SIGHINOLFI G. P. - Investigations into the deep levels of the continental crust: petrology and chemistry of the granulite facies terrains of Bahia (Brazil) . . . . . » 327

RIVALENTI G. - Genetical problems of banded amphibolites in the Frederikshåb district, South West Greenland . . . . . » 342

RIVALENTI G., SIGHINOLFI G. P. - Geochemistry and differentiation phenomena in basic dikes of the Frederikshåb district, South West Greenland » 358

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 15 gennaio 1970 . . . . . Pag. 381

Adunanza del 12 marzo 1970 . . . . . » 383

Adunanza del 14 maggio 1970 . . . . . » 385

Adunanza del 9 luglio 1970 . . . . . » 385

Adunanza del 12 novembre 1970 . . . . . » 386

Adunanza straordinaria del 10 dicembre 1970 . . . . . » 387

Statuto . . . . . » 389

Regolamento . . . . . » 395

Elenco dei soci per l'anno 1970 . . . . . » 399

Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A, **77** (1970),
pagg. 1-24.

F. BOTTARI, B. MACCHIA *

STEREOCHIMICA DELLE REAZIONI CON ACIDO TRICLOROACETICO E ACIDO CLORIDRICO DI ALCUNI OSSIDI DI STILBENE SOSTITUITI **

Riassunto — E' stata studiata la stereochimica dell'apertura degli ossidi di *p*-nitrostilbene cis e trans e di quelli di *p*-metossistilbene e *p*-nitro-*p'*-metossistilbene trans con acido tricloroacetico e acido cloridrico. I risultati, confrontati con quelli delle analoghe reazioni degli ossidi di stilbene, hanno mostrato alcune differenze che sono interpretabili sulla base delle proprietà dei gruppi sostituenti l'anello benzenico.

Summary — The stereochemistry of the ring opening of cis and trans-*p*-nitrostilbene oxides and of trans-*p*-methoxystilbene oxide and of trans-*p*-nitro-*p'*-methoxystilbene oxide with hydrochloric and trichloroacetic acids has been investigated and compared with that of the similar reactions of the stilbene oxides. Some differences that have been observed are explainable on the basis of the properties of the substituents on the aromatic ring.

Lo studio delle reazioni di epossidi aril-sostituiti in ambiente acido, già da tempo in corso (G. BERTI et Al. [1965, 1968]), viene esteso in questo lavoro ad ossidi stilbenici sostituiti sull'anello benzenico allo scopo di poter stabilire l'effetto di tali sostituenti sullo orientamento e sulla stereochimica dell'apertura dell'anello epossidico. Sono stati così presi in esame gli ossidi di *p*-nitrostilbene cis e trans e quelli di *p*-metossistilbene e di *p*-nitro-*p'*-metossistilbene trans e ne sono state studiate le reazioni con gli acidi tricloroacetico e cloridrico, per un confronto con le reazioni analoghe degli ossidi di stilbene (G. BERTI et Al. [1960, 1965]) e di stirene (G. BERTI et Al. [1962, 1965]).

---

* Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università, Pisa.
** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R..

Risultati

Per trattamento dell'ossido di trans-*p*-nitrostilbene (V) con acido tricloroacetico in benzene (Schema I) è stato ottenuto un mono (tricloroacetato) che non è stato isolato e che, per blanda saponificazione, ha dato un solo glicol che è risultato essere quello treo (II), in quanto è stato ottenuto anche per cis-diidrossilazione con tetrossido di osmio del trans-*p*-nitrostilbene (I). L'analoga reazione dell'epossido cis (VII) porta invece ad una miscela costituita dal 65% del glicol eritro (III) e dal 35% del diastereoisomero treo (II) (IR); da questa miscela, III è ottenibile allo stato puro per cristallizzazione frazionata.

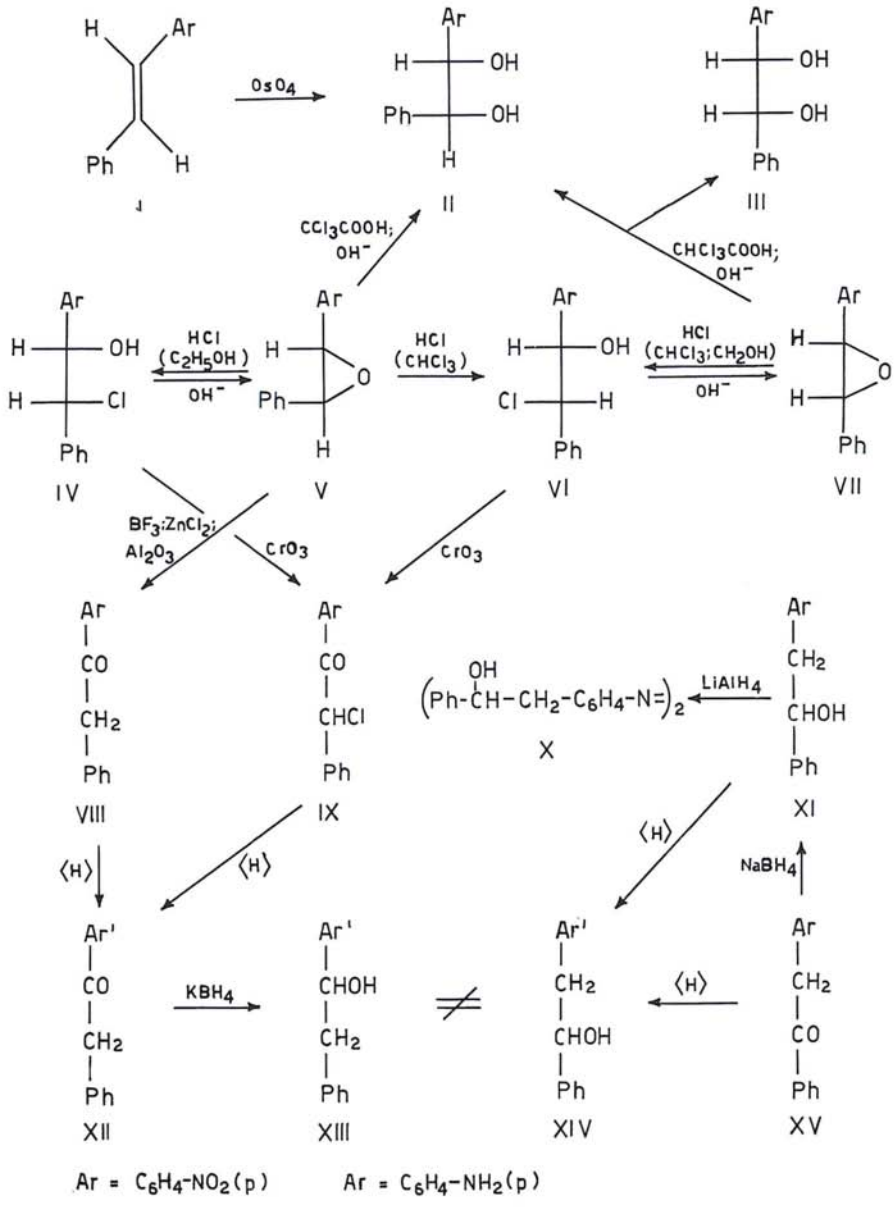
Anche l'ossido di trans-*p*-metossistilbene (XVIII) reagisce con acido tricloroacetico (Schema II) in maniera totalmente cis-stereospecifica, essendo l'unico prodotto il glicol treo (XVII) già preparato da D. Y. Curtin et Al. [1956] per reazione del trans-*p*-metossistilbene con tetrossido d'osmio. Il glicol eritro (XVII) è stato preparato per idrolisi completamente trans-stereospecifica di XVIII con idrossido di potassio in dimetilsolfossido (DMSO) (G. Berti et Al. [1965]).

La reazione dell'ossido di trans-*p*-nitro-*p'*-metossistilbene (XXXI) con acido tricloroacetico (Schema III) è meno stereospecifica: ha dato infatti un prodotto grezzo costituito oltre che dal diolo treo (XXIX) anche da una piccola quantità (10-15%) del diastereoisomero eritro (XXX) (IR). XXIX è stato preparato puro per reazione di XXVIII con tetrossido d'osmio.

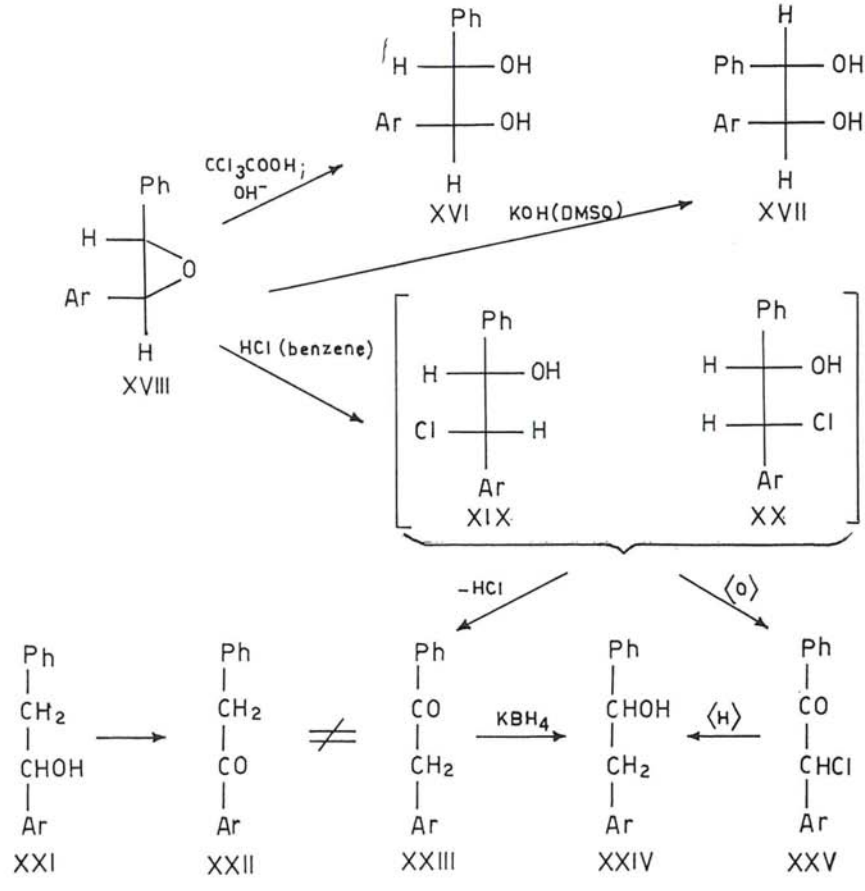
La reazione dell'ossido di trans-*p*-nitrostilbene (V) con acido cloridrico gassoso in cloroformio (Schema I) porta alla formazione esclusiva della cloridrina treo (VI); quando invece l'addizione dell'acido cloridrico allo stesso epossido (V) viene condotta in soluzione etanolica, si ottiene solo la cloridrina eritro (IV). L'ossido di cis-*p*-nitrostilbene (VII) addiziona invece l'acido cloridrico, sia in cloroformio che in etanolo, per dare sempre la cloridrina treo (VI).

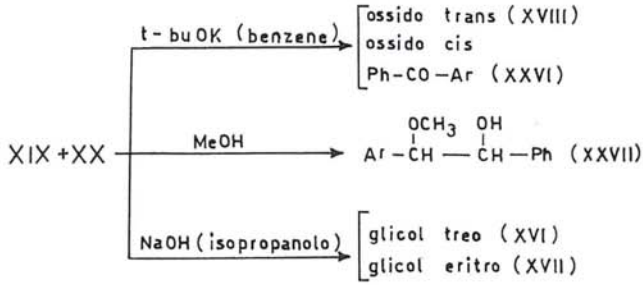
La configurazione delle due cloridrine IV e VI è stata dimostrata dalla loro trasformazione quantitativa per trattamento con idrossido di sodio in metanolo rispettivamente nell'epossido trans (V) e nell'epossido cis (VII). Com'è noto (E. S. Gould [1959]), la conversione delle 1,2-aloidrine ad epossidi avviene sempre con inversione: si può quindi assegnare la configurazione eritro alla aloi-

SCHEMA I


OsO4
CCl3COOH; OH⁻
CHCl3COOH; OH⁻
HCl (C2H5OH)
OH⁻
HCl (CHCl3)
HCl (CHCl3; CH2OH)
OH⁻
BF3; ZnCl2; Al2O3
CrO3
CrO3
LiAlH4
NaBH4
⟨H⟩
⟨H⟩
⟨H⟩
KBH4
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
Ar = C6H4-NO2(p)
Ar = C6H4-NH2(p)

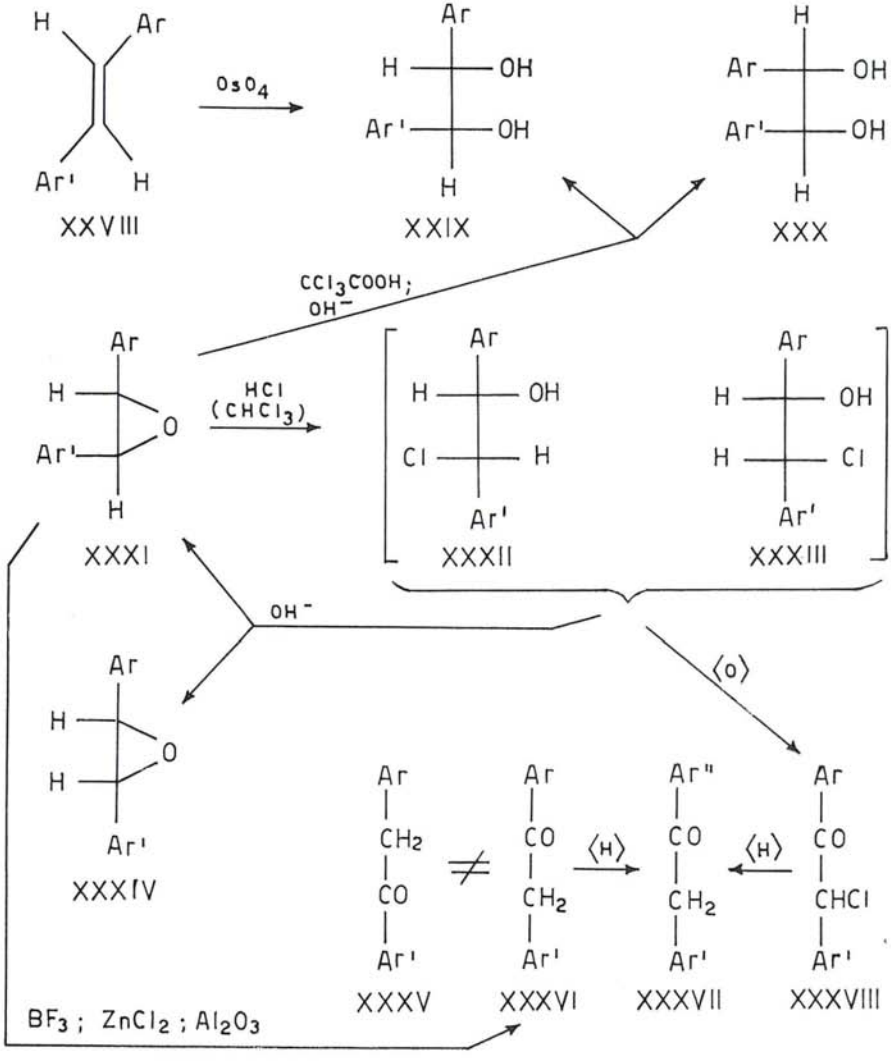
SCHEMA II





Ar = C_6H_4 - OCH_3 (p)

SCHEMA III



Ar = C_6H_4–NO_2 (p) Ar' = C_6H_4–OCH_3 (p) Ar" = C_6H_4–NH_2 (p)

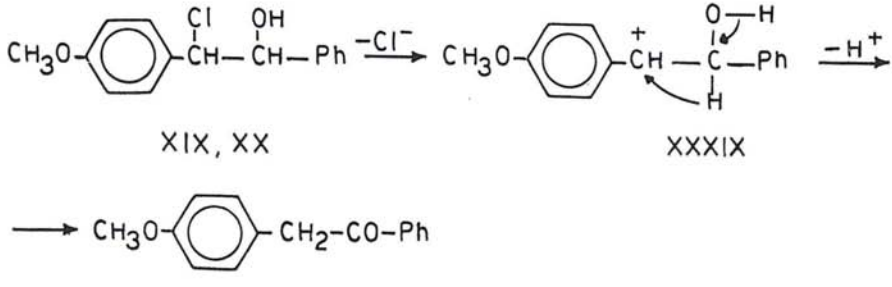
drina che dà l'epossido trans e la treo a quella che invece porta all'epossido cis. Il fatto che la cloridrina VI reagisca con idrossido di sodio più lentamente di quella IV è una conferma dell'assegnamento configurazionale, giustificabile in base a considerazioni conformazionali (G. BERTI et Al. [1964]).

La struttura di IV e VI è stata provata dal fatto che per ossidazione con il reattivo di Jones danno ambedue il clorochetone IX; per idrogenazione catalitica IX si trasforma nell'amminochetone XII che, per riduzione con boroidruro di sodio, dà a sua volta l'alcool XIII. L'isomero strutturale di questo (XIV) è stato preparato per riduzione catalitica sia dell'alcool XI (G. BERTI e A. MARSILI [1961]) che del chetone XV (E. B. WOMACK et Al. [1938]). XII è stato anche ottenuto per riduzione catalitica di VIII, preparato in bassa resa isomerizzando l'ossido V per riscaldamento alla temperatura di fusione con cloruro di zinco, per trattamento con eterato di trifluoruro di boro in benzene ed anche per semplice cromatografia su allumina acida. Nel trattamento di V con trifluoruro di boro sono state isolate oltre a VIII anche sensibili quantità di *p*-nitrobenzofenone (XLII).

Per riduzione di XI con idruro di litio e alluminio è stato ottenuto l'azocomposto X.

Dalla reazione dell'ossido di trans-*p*-metossistilbene (XVIII) con acido cloridrico gassoso in benzene (Schema II) si ottiene una miscela di due cloridrine diastereoisomere (XIX e XX) che non sono state separate. La struttura di questi due composti è stata dimostrata dal fatto che la loro miscela si trasforma spontaneamente e completamente, con svolgimento di acido cloridrico, nel chetone XXIII; l'isomero strutturale di quest'ultimo (XXII) è stato preparato per il confronto, per ossidazione dell'alcool XXI (A. ORECHOV e M. TIFFENEAU [1925]).

La spontanea trasformazione di XIX e XX nel chetone XXIII, senza catalisi acida esterna, viene spiegata dalla particolare tendenza alla ionizzazione sul carbonio in α all'anisile secondo il meccanismo XIX, XX $\rightarrow$ XXXIX $\rightarrow$ XXIII.



XIX, XX XXXIX XXIII

La miscela di XIX e XX dà per ossidazione con il reattivo di Jones il chetone XXV, che per riduzione catalitica si trasforma nell'alcool XXIV (S. S. JENKINS [1932]) identico a quello ottenuto per riduzione del chetone XXIII con boroidruro di potassio.

Che nella miscella delle cloridrine XIX e XX predomini nettamente la seconda può essere dedotto in base al trattamento del prodotto grezzo della reazione con *t*-butossido di potassio in benzene. Si forma una miscela di prodotti da cui, dopo separazione dell'ossido trans (XVIII) per cristallizzazione (50% rispetto all'epossido di partenza), per trattamento del residuo con acido tricloroacetico in benzene e successiva saponificazione, si ottiene una miscela di glicol treo (XVI), di glicol eritro (XVII) e di *p*-metossibenzofenone (XXVI), con una resa di circa il 18, 10 e 16% rispetto all'epossido di partenza: il chetone XXVI doveva essere già presente prima del trattamento con acido tricloroacetico in quanto il grezzo della reazione di XVIII con lo stesso acido è privo di prodotti carbonilici. La formazione dei due glicoli XVI e XVII prova inoltre l'esistenza nella miscela di reazione di un'ulteriore quantità di ossido trans (XVIII) da cui può essersi formato solo diolo treo (XVI) (quest'ultimo è infatti l'unico prodotto della reazione di XVIII con acido tricloroacetico) e dell'ossido di cis-*p*-metossistilbene che deve aver dato luogo al diolo eritro (XVII).

La presenza del *p*-metossibenzofenone (XXVI) fra i prodotti ottenuti nel trattamento con *t*-butossido di potassio può essere spiegata ammettendo che, durante il trattamento stesso, avvenga una isomerizzazione catalizzata dalla base (A. ROSOWSKY [1964]) di un epossido inizialmente formatosi (cis o trans) a *p*-metossidifenilacetaldeide e che questa si trasformi successivamente in XXVI attraverso un processo di autossidazione che, nel caso in esame, può essere facilitato dall'ambiente basico. E' probabile che l'epossido che subisce la trasformazione sia l'ossido trans (XVIII): è infatti riportato (A. C. COPE et Al. [1958]) che l'ossido di trans-stilbene si trasforma in presenza di litio-dietilammide a difenilacetaldeide, mentre l'isomero cis, nelle stesse condizioni, dà la desossibenzoina. Se XXVI deriva dall'ossido trans XVIII, questo porterebbe a circa 8:1 il rapporto fra la quantità di cloridrina eritro (XX) e treo (XIX) formatesi nella reazione di XVIII con acido cloridrico.

Per titolazione della miscela di XIX e XX in 2-propanolo con idrossido di sodio 0,1M acquoso si ottiene una miscela costituita

dall'80% di XVI e dal 20% di XVII. Effettuando la medesima titolazione in soluzione metanolica si ottiene con una resa di circa il 50% un monoetere metilico, probabilmente una delle due forme diasteroisomere di XXVII. Si ha evidentemente una sostituzione intermolecolare con inversione, facilitata dalla reattività del cloro legato al carbonio in α all'anisile; la reazione condotta nell'alcool meno impedito porta ad una notevole quantità del monoetere, probabilmente anche in questo caso con inversione.

Anche la reazione dell'epossido di *p*-nitro-*p'*metossistilbene (XXXI) con acido cloridrico gassoso in cloroformio (Schema III) porta ad una miscela di due cloridrine diasteroisomere (XXXII e XXXIII) che non è stato possibile separare. La loro struttura è stata provata dall'ossidazione al clorochetone XXXVIII che, per riduzione catalitica, ha dato l'amminochetone XXXVII ottenuto anche per idrogenazione del chetone XXXVI, già noto (A. MELZER e E. F. JENNY [1968]); quest'ultimo è stato preparato dall'epossido XXXI con gli stessi metodi usati per l'isomerizzazione dell'ossido di trans-*p*-nistrostilbene (IV). Mentre però nella cromatografia di IV su allumina si recupera in gran parte l'epossido inalterato e solo nelle ultime frazioni si ottengono piccole quantità di XII, in quella di XXXI la resa del prodotto di isomerizzazione è piuttosto elevata e nelle ultime frazioni sono presenti piccole quantità di *p*-nitro-*p'*metossibenzofenone (XLIII).

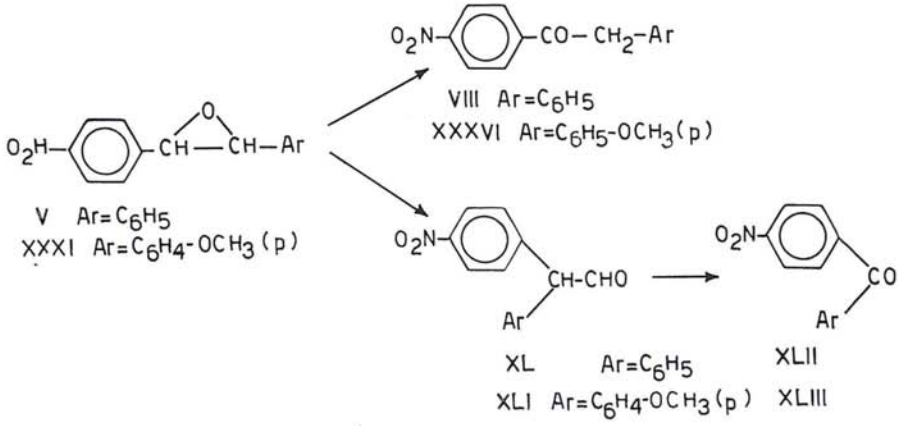
Le configurazioni di XXXII e XXXIII sono state dimostrate anche in questo caso attraverso la loro deidroalogenazione che porta infatti ad un grezzo costituito prevalentemente dall'epossido cis (XXXIV) impuro per l'ossido trans (XXXI). Perciò nella miscela delle cloridrine XXXII e XXXIII predomina nettamente la prima.

DISCUSSIONE

La direzione dell'apertura degli epossidi a cloridrine nelle reazioni con acido cloridrico è in accordo con l'andamento normale delle reazioni degli epossidi aril-sostituiti con acidi (G. BERTI et Al. [1965, 1968]; E. E. PARKER e N. S. ISAACS [1959]), nelle quali la facilità della rottura del legame carbonio-ossigeno determina lo orientamento dell'apertura stessa. L'agente nucleofilo (Cl^-) si attacca infatti, dopo la protonazione dell'ossigeno epossidico, sull'atomo di carbonio sul quale la carica positiva può essere stabilizzata

maggiormente, cioè sul carbonio in α al fenile nel caso degli epossidi V e VII e su quello in α all'anisile nel caso degli epossidi XVIII e XXXI; ciò è in accordo con l'ordine di stabilità dei carbocationi: *p*-metossibenzilico > benzilico > *p*-nitrobenzilico.

Anche l'orientamento nelle reazioni di trasposizione è evidentemente regolato dagli stessi fattori: esse sono iniziate dall'attacco di un acido sull'ossigeno ossiranico, ma il successivo attacco nucleofilo non viene portato da un reagente esterno, bensì da un gruppo sostituente dell'anello epossidico stesso. Anche in questo caso perciò si rompe il legame C-O più debole ed il chetone che si forma ha il carbonile in α all'arile meno elettron donatore (VIII, XXIII e XXXVI). L'ottenimento dalle reazioni di trasposizione degli epossidi V e XXXI, oltre che dei chetoni VIII e XXXVI rispettivamente di *p*-nitrobenzofenone (XLII) e di *p*-nitro-*p'*-metossibenzofenone (XLIII), può essere spiegato mediante una autossidazione delle aldeidi XL e XLI, derivabili da una trasposizione con migrazione dell'arile. E' riportato infatti che la difenilacetaldeide può autossidarsi facilmente a benzofenone (J. W. HUFFMAN e R. P. ELLIOTT [1965]).

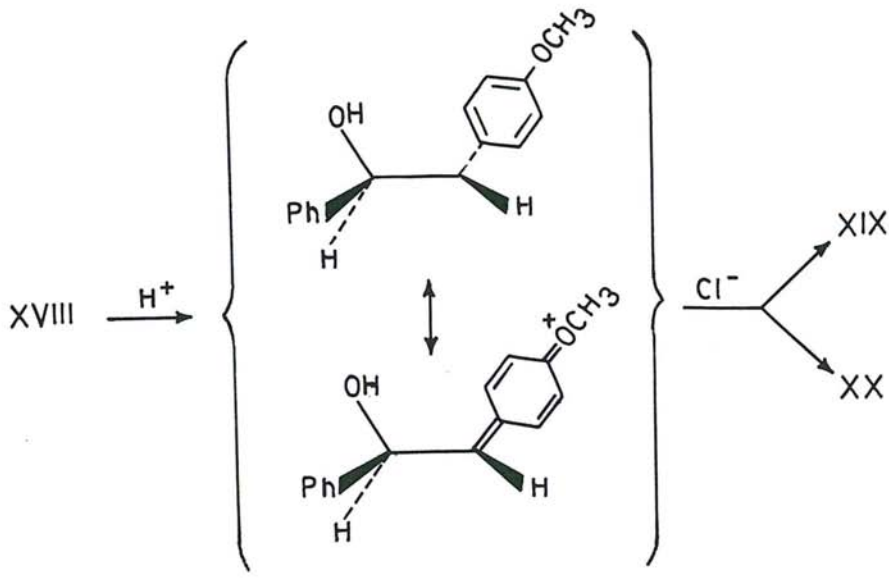


L'esclusiva, o prevalente apertura in cis degli epossidi V, VII, XVIII e XXXI con acido tricloroacetico è in accordo con quanto già trovato per altri epossidi aril-sostituiti (G. BERTI et Al. [1965, 1968]; E. E. PARKER e N. S. ISAACS [1959]) e può essere interpretata in base alla geometria di una coppia ionica intermedia protetta da una «gabbia» del solvente non polare. La minore stereospecificità che si riscontra nella reazione dell'ossido di cis-*p*-nitrostilbene (V) ri-

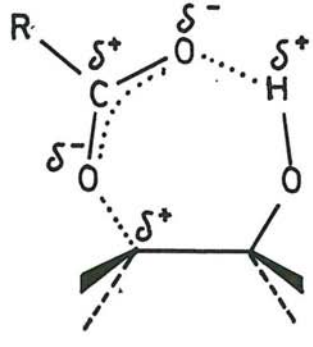
spetto a quella notata nella reazione dell'ossido di cis-stilbene (G. BERTI et Al. [1960]), che si apre esclusivamente in cis, potrebbe essere spiegata in base ad un minore carattere cationoide dello stato di transizione causato sia dall'effetto induttivo del gruppo *p*-nitrofenilico, sia da una minore delocalizzazione della carica positiva dovuta alla non coplanarità dei due gruppi arilici in cis: si potrebbe quindi avere una certa partecipazione di un meccanismo di tipo più vicino a quello S_N2, che porterebbe all'apertura con inversione.

La reazione degli eposidi V e VII con acido cloridrico in cloroformio è stereoselettiva, ma non stereospecifica in quanto entrambi danno come unico prodotto la cloridrina treo (VI), che non dovrebbe essere, fra l'altro, la forma termodinamicamente più stabile. Un analogo comportamento era stato osservato nel caso della reazione degli ossidi di cis e trans-stilbene (G. BERTI et Al. [1965]), salvo che l'ossido cis dava, oltre alla cloridrina treo, una piccola quantità di quella eritro. Rimandiamo alla nota precedente (G. BERTI et Al. [1965]) per l'interpretazione di questi risultati basata sulla maggiore stabilità del carbocatione transoide. La completa stereospecificità trans osservata nelle reazioni di V e di VII con acido cloridrico in etanolo può essere dovuta ad una minore tendenza a formare coppie ioniche nel solvente più polare e probabilmente anche a una solvatazione del catione da parte del solvente stesso, come già ammesso per l'analoga reazione dell'ossido di 1-fenilcicloesene (G. BERTI et Al. [1966]). La notevole percentuale di apertura trans che si verifica nella reazione con acido cloridrico in benzene dell'epossido VIII potrebbe essere imputata alla maggiore stabilità del carbocatione che si forma dopo la protonazione dell'epossido e ad una differente geometria della coppia ionica, in cui l'anione è più lontano dal carbonio in α, a causa della delocalizzazione della carica positiva, causata dalla presenza del gruppo metossilico. La reazione avrà quindi un maggiore carattere S_N1 ed il Cl^- entrerà di preferenza in trans rispetto all'ossidrile con formazione di un eccesso della cloridrina invertita.

L'andamento stereochimico dell'addizione di acido cloridrico in cloroformio all'epossido XXXI è intermedio fra quelli delle analoghe reazioni di V e XVIII. Ciò è in accordo col fatto che, pure essendo presente un gruppo anisilico come in XVIII, la contemporanea presenza del *p*-nitrofenile si contrappone in parte col suo effetto induttivo alla delocalizzazione della carica positiva verso il metossile.



Il fatto che in alcune delle reazioni sopra riportate l'acido tricloroacetico dia una maggiore percentuale di apertura cis rispetto all'acido cloridrico, del resto già riscontrato in altri casi (G. BERTI et Al. [1965, 1968]), può essere spiegato con la maggiore nucleofilicità dell'anione CCl_3COO^- rispetto a quello Cl^- che rende più veloce l'attacco dell'anione sul catione della coppia ionica e quindi può impedire in parte l'isomerizzazione al catione più stabile. Inoltre, l'anione carbossilico «bidentato» potrebbe stabilizzare, come mostrato in XLIV, un intermedio cisoide meglio di uno alogenuro.



XLIV

PARTE SPERIMENTALE

I punti di fusione sono stati determinati al microscopio su apparecchio di Kofler.

Gli spettri IR sono stati eseguiti, se non indicato diversamente, in olio di paraffina con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Infracord. Mod. 137.

Gli spettri ultravioletti sono stati determinati in etanolo con uno spettrofotometro Beckman Mod. DU.

Tutti i confronti fra i prodotti descritti e quelli preparati secondo i dati della letteratura, sono stati fatti sulla base degli spettri IR.

L'etere di petrolio usato, se non diversamente specificato, è la frazione a p.eb. 50-70°; la benzina quella a p.eb. 80-100°.

Ossido di trans-p-nitrostilbene (*V*). - Ad una sospensione di 10,0 g di acido *p*-nitroperossibenzoico all'80% (Prolabo) (48 mmoli) in 150 ml di cloroformio si aggiunge una soluzione di 9,0 g (40 mmoli) di trans-*p*-nitrostilbene (I) (G. RIESEBOS e F. HAVINGA [1961]) in 100 ml di cloroformio. Dopo 2 giorni si lava con Na_2CO_3 al 10%, con acqua e si secca su $MgSO_4$. Evaporando il solvente si ottiene un residuo che, cristallizzato da etanolo, dà 8,2 g di V a p.f. 125-127°. Riportato: p.f. 125-126° (F. BERGMANN e J. HERVEY [1929]).

treo-2-Cloro-2-fenil-1-(p-nitrofenil)etanolo (VI). - a) in una soluzione di 2,4 g di V in 150 ml di cloroformio anidro, si fa gorgogliare una corrente di HCl gassoso fino a saturazione e si lascia 30 min. a temp. ambiente; si lava quindi con soluzione satura di $NaHCO_3$ e con acqua. Per evaporazione a secchezza della soluzione cloroformica rimane un olio che cristallizza spontaneamente (2,5 g), costituito da VI a p.f. 70-73°, λ_{OH} 2,78 μ. Dopo ricristallizzazione da etere di petrolio, VI si presenta in prismi a p.f. 73-75° Analisi: trov.: C 60,56; H 4,30. Per $C_{14}H_{12}ClNO_3$ calc.: C 60,55; H 4,36%.

b) Una soluzione di 0,5 g di ossido di cis-*p*-nitrostilbene (VII) (vedi dopo) in 40 ml di cloroformio anidro viene trattata come descritto in a). Per evaporazione della soluzione cloroformica si hanno 0,52 g di VI, che, ricristallizzato da etere di petrolio, ha p.f. 73-75°.

c) Una soluzione di 0,5 g di VII in 60 ml di etanolo si aggiunge

a 30 ml di soluzione satura di HCl gassoso in etanolo raffreddata in ghiaccio. Dopo 15 min. a temp. ambiente, si evapora la quasi totalità del solvente a p.r. e temp. ambiente ed il residuo viene ripreso con etere. Dalla soluzione eterea, lavata con soluzione satura di $NaHCO_3$, con acqua e seccata su $MgSO_4$, si ottengono 0,39 g di VI che, ricristallizzato, ha p.f. 73-75°.

Ossido di cis-p-nitrostilbene (*VII*). - Ad una soluzione di 1,50 g (5,4 mmoli) di VI in 15 ml di metanolo si aggiungono agitando 5,3 ml di NaOH 1N (si opera in presenza di fenoftaleina attendendo, dopo l'aggiunta di ogni goccia, che questa sia scolorata): la reazione è completa dopo 40 min.. Si diluisce con acqua e si estrae con etere. Per evaporazione dell'estratto etereo, seccato su $MgSO_4$, si ottiene un residuo solido (1,25 g) costituito da VII a p.f. 77-78°. Dopo ricristallizzazione da etere di petrolio, VII ha p.f. 78-79°. Riportato: p.f. 74-76° (E. KLENCKER [1929]).

eritro-2-Cloro-2-fenil-1-(p-nitrofenil)etanolo (*IV*). - Una soluzione di 1,0 g di V in 120 ml di etanolo si aggiunge a 60 ml di soluzione satura di HCl gassoso in etanolo, raffreddata in ghiaccio. Proseguendo come descritto per la preparazione di VI secondo il metodo c), si ottengono g 1,0 di IV che, dopo cristallizzazione da etere di petrolio, si presenta in prismi a p.f. 132-133°, λ_{OH} 2,88 μ. Analisi: trov.: C 60,32; H 4,56. Per $C_{14}H_{12}ClNO_3$ calc.: C 60,55; H 4,36%.

Una soluzione di 0,30 g (1,08 mmoli) di IV in 15 ml di metanolo viene trattata con 1,05 ml di NaOH 1N, come descritto per la preparazione di VII: la reazione è completa in 15 min.. Si diluisce quindi con acqua; per filtrazione si ottengono 0,23 g di ossido di trans-*p*-nitrostilbene (V) a p.f. 125-127°.

(*p-Nitrofenil*)*benzilchetone* (*VIII*). - a) Grammi 0,5 di V vengono mescolati con 0,1 g di $ZnCl_2$ fuso polverizzato e riscaldati a 120° per 10 min.. Dopo raffreddamento si estrae più volte con benzina ottenendo 0,12 g di un solido appiccicoso costituito da VIII, λ_{CO} 5,91 μ, che cristallizzato da etanolo, sublimato a 140°/2 mm e ricristallizzato dallo stesso solvente, ha p.f. 159-161°. Riportato: p.f. 156-157,5° (F. KRÖHMKE [1954]).

b) Grammi 1,4 di V in 50 ml di benzene anidro vengono agitati a temp. ambiente per 1 ora con 3 ml di eterato di trifluoruro di

boro. Si versa quindi in acqua e si lava tre volte con Na_2CO_3 al 10%. Evaporando la soluzione benzenica a p.r. si ottiene un residuo che, ripreso con etere, dà 0,17 g di VIII a p.f. 155-160°. Evaporando poi completamente l'etere, rimane un residuo resinoso che, ripreso con etanolo, dà 0,20 g di *p-nitrobenzofenone* (XLII), λ_{CO} 6,09 μ, che ricristallizzato dallo stesso solvente, ha p.f. 135,5-138°, [riportato: p.f. 138° (A. BLASER [1883])], ed è identico ad un campione autentico preparato secondo G. SCHROETER [1909].

c) Grammi 1,0 di V disciolti in 30 ml di benzene vengono cromatografati su una colonna (1,2 x 36 cm) di Al_2O_3 acida attività I (Fluka AG), eluendo con benzene e raccogliendo frazioni di 30 ml. Mentre dalle prime frazioni si recuperano 0,78 g di V, nella 4ª, 5ª e 6ª sono presenti piccole quantità di VIII, nel cui spettro IR si nota una banda estranea a 6,09 μ.

(p-Nitrofenil)-(α-clorobenzil)chetone (IX). - a) Ad una soluzione di 0,50 g (1,8 mmoli) di VI in 10 ml di acetone, si aggiungono goccia a goccia 0,46 ml di una soluzione 8N di CrO_3 in H_2SO_4 acq. (R. G. CURTIS et Al. [1953]). Dopo 10 min. si diluisce con acqua: precipita un olio che solidifica per sfregamento. Per filtrazione si ottengono 0,45 g di IX, che viene ricristallizzato da etere di petrolio. Questo prodotto cristallizza in aghi a p.f. 62-63° o in prismi a p.f. 82-83°; la modificazione a p.f. 62-63°, dopo fusione, solidifica per poi fondere nuovamente a 82-83°. Gli spettri IR delle due forme cristalline mostrano alcune differenze allo stato solido, ma sono identici in soluzione cloroformica (λ_{CO} 5,85 μ). Analisi: trov.: C 60,86; H 3,63. Per $C_{14}H_{10}ClNO_3$ calc.: C 60,99; H 3,66%.

b) Per trattamento di una soluzione di 0,50 g di IV in 10 ml di acetone, come sopra descritto, si ottengono 0,41 g di IX che, ricristallizzato da etere di petrolio, ha p.f. 82-83°.

(p-Amminofenil)benzilchetone (XII). - Una soluzione di 0,76 g di IX si idrogena a temp. ambiente in presenza di 0,6 g di palladio su $CaCO_3$ al 5% (M. BUSCH e H. STÖVE [1916]). Terminato l'assorbimento, si filtra dal catalizzatore; evaporando a secchezza la soluzione etanolica, si ottiene un residuo solido, da cui, per cristallizzazione da benzene-etere di petrolio, si hanno 0,40 g di XII in aghi

a p.f. 145-146°. Analisi: trov.: C 79,52; H 6,15. Per $C_{14}H_{13}NO$ calc.: C 79,59; H 6,20%.

b) Una soluzione di 0,10 g di VIII in 25 ml di etanolo viene agitata con idrogeno in presenza di 0,1 g di palladio su $CaCO_3$ al 5%. Filtrando dal catalizzatore ed evaporando la soluzione etanolica a secchezza, si ottiene un residuo solido (0,08 g) da cui, per cristallizzazione da benzene-etere di petrolio, si ottengono 0,07 g di XII a p.f. 145-146°.

1-(p-Amminofenil)-2-feniletanolo (*XIII*). - A 0,21 (1 mmole) di XII in 10 ml di etanolo si aggiunge una soluzione di 0,12 g di KBH_4 in 2 ml di acqua e 2 gocce di NaOH 2N. Si lascia a se per una notte, si decompone con H_2SO_4 dil., si alcalinizza con ammoniaca e si estrae con etere. L'estratto etereo, seccato con $MgSO_4$ e portato a secchezza, lascia un residuo solido di XIII a p.f. 76-80° che, per cristallizzazione da benzene-etere di petrolio, dà 0,14 g di XIII in aghetti a p.f. 78-80°. Analisi: trov.: C 78,97; H 7,23. Per $C_{14}H_{15}NO$ calc.: C 78,84; H 7,09%.

1-Fenil-2-(p-nitrofenil)etanolo (*XI*). E' stato preparato (G. Berti e A. Marsili [1961]) per riduzione con $NaBH_4$ di XV (E. B. Womack et Al. [1938]): p.f. 91-92°. Riportato (G. Berti e A. Marsili [1961]): p.f. 91-92°.

1-Fenil-2-(p-amminofenil)etanolo (*XIV*). - a) Una soluzione di 0,07 g di XV in 15 ml di etanolo si idrogena a temp. e pressione ambiente, in presenza di 0,1 g di palladio su $CaCO_3$ al 5%. Si filtra dal catalizzatore; per cristallizzazione da benzina del residuo ottenuto evaporando a pressione ridotta la soluzione etanolica, si ottengono 0,04 g di XIV in lamine a p.f. 117-118°, λ_{OH} 3,05 μ. Analisi: trov.: C 79,09; H 7,12. Per $C_{14}H_{15}NO$ calc.: C 78,84; H 7,09%.

b) Una soluzione di 0,14 g di XI in 15 ml di etanolo viene idrogenata come descritto in a). Si ottengono 0,12 g di XIV che, ricristallizzato da etanolo, ha p.f. 117-118°.

4,4'-(2-Fenil-idrossietil)azobenzene (*X*). - Si aggiungono 0,10 g di $LiAlH_4$ ad una soluzione di 0,14 g di (XI in 20 ml di etere anidro. Si lascia 15 min. a temp. ambiente e si fa quindi rifluire per 30 min..

Dopo raffreddamento si idrolizza con 0,2 ml di acqua e 0,2 ml di NaOH 2N. Per evaporazione della soluzione, seccata su $MgSO_4$, si ottiene un residuo solido da cui, per cristallizzazione da etanolo, si ottengono 0,04 g di X, λ_{OH} 2,97 μ, in scagliette gialle a p.f. 195-197°. Analisi: trov.: C 79,48; H 6,22. Per $C_{28}H_{26}O_2N_2$ calc.: C 79,59; H 6,20%.

treo-1-Fenil-2-(p-nitrofenil)-1,2-etandiolo (*II*). - a) Ad una soluzione di 0,36 g (1,5 mmoli) di V in 20 ml di benzene si aggiungono 2,2 ml di soluzione 0,815M di acido tricloroacetico in benzene. Dopo una notte, si lava con soluzione satura di $NaHCO_3$, con acqua e si porta a secchezza a p.r.. Il residuo oleoso ottenuto viene lasciato in contatto per 2 ore con 2,5 ml di una soluzione etanolica 1N di KOH, si diluisce con acqua e si estrae con etere. Per evaporazione della soluzione eterea, seccata su $MgSO_4$, si ottiene un residuo costituito da II, impuro per la presenza di un composto carbonilico (λ_{CO} 5,88 μ). Per cristallizzazione da benzene-benzina, II si presenta in aghi a p.f. 124-125° (0,19 g). Analisi: trov.: C 64,76; H 5,08. Per $C_{14}H_{13}NO_4$ calc.: C 64,86; H 5,05%.

b) Una soluzione di 0,068 g (0,3 mmoli) di I e di 0,2 ml di piridina in 3 ml di etere anidro si tratta con una soluzione di 0,075 g (0,3 mmoli) di OsO_4 in 3 ml di etere. Si forma quasi subito un precipitato bruno che dopo 5 giorni viene raccolto, lavato con etere, disciolto in 8 ml di diclorometano e trattato con una soluzione di 0,2 g di NaOH e 0,5 g di mannite in 8 ml di acqua. Si agita fortemente fino a decolorazione parziale e si separa lo strato organico che viene di nuovo trattato (due volte) come sopra, fino a completo scoloramento. Dalla soluzione in diclorometano, seccata su $MgSO_4$, si ottengono, per evaporazione del solvente, 0,056 g di II che, ricristallizzato da benzene-benzina, ha p.f. 124-125°.

eritro-1-Fenil-2-(p-nitrofenil)-1,2-etandiolo (*III*). - Ad una soluzione di 0,20 g (0,83 mmoli) di VII in 15 ml di benzene si aggiungono 1,3 ml di soluzione 0,815M di acido tricloroacetico in benzene. Dopo una notte si lava con soluzione satura di $NaHCO_3$, con acqua e si porta a secchezza a p.r.. Il solido bianco ottenuto, che presenta una banda carbonilica a 5,69 μ tipica di un estere tricloroacetico, viene lasciato in contatto per due ore con 2,2 ml di una soluzione etanolica di KOH 1N; si diluisce quindi con acqua e si estrae con

etere. Per evaporazione della soluzione eterea seccata su $MgSO_4$, si ottiene un solido, leggermente impuro per la presnza di un composto carbonilico (λ_{CO} 5,90 μ), costituito da III contenente il 35% dell'isomero treo II. (IR; calcolato in base al confronto con miscele artificiali, basandosi sulle bande a 9,35, 12,05, 13,81 μ caratteristiche di II). Per ripetute cristallizzazioni da benzina si ottengono 0,08 g di III puro in prismi a p.f. 136-137°. Analisi: trov.: C 65,09; H 5,12. Per $C_{14}H_{13}NO_4$ calc.: C 64,86; H 5,05%.

Ossido di trans-p-metossistilbene (*XVIII*). - E' stato preparato (D. Y. CURTIN et Al. [1956]) per trattamento dell'eritro-1,2-dibromo-1-fenil-2-(*p*-metossifenil) etano (A. ORECHOV e M. TIFFENEAU [1925]) in acetone con Na_2CO_3: p.f. 81-83°. Riportato: 82-83° (D. Y. CURTIN et Al. [1956]).

(*p-Metossifenil*)*benzilchetone* (*XXII*). - Ad una soluzione di 10,0 g (44 mmoli) di 1-(*p*-metossifenil)-2-feniletanolo (XXI) (A. ORECHOV e M. TIFFENEAU [1925]) in 200 ml di acetone, si aggiungono goccia a goccia 11,0 ml di reattivo di Jones (R. G. CURTIS et Al. [1953]). Diluendo con acqua si forma un solido bianco che viene raccolto: 8,5 g di prodotto da cui, per cristallizzazione da metanolo, si hanno 6,24 g di XXII a p.f. 73-75°, λ_{CO} 5,97 μ. Riportato: p.f. 76° (E. NEY [1888]).

treo-1-Fenil-2-(p-metossifenil)-1,2-etandiolo (*XVI*). - Ad una soluzione di 0,20 g (0,88 mmoli) di XVIII in 10 ml di benzene si aggiungono 1,4 ml di soluzione 0,815M di acido tricloroacetico in benzene. Dopo 6 ore, si lava con Na_2CO_3 al 10% con acqua e si porta a secchezza. Il residuo oleoso ottenuto (0,31 g), λ_{CO} 5,69 μ, viene disciolto in 5 ml di KOH etanolico al 5% e riscaldato per 15 min. su b.m.; si diluisce quindi con acqua e si estrae con etere. Per evaporazione della soluzione eterea, seccata su $MgSO_4$, si ottengono 0,20 g di XVI, che, dopo cristallizzazione da benzina, ha p.f. 116-118°. Lo spettro IR del prodotto grezzo è completamente privo di bande carboniliche. Riportato: p.f. 120-121° (D. Y. CURTIN et Al. [1956]).

eritro-1-Fenil-2-(p-metossifenil)-1,2-etandiolo (*XVII*). - E' stato preparato (G. BERTI et Al. [1965]) riscaldando a 100° per 7 ore una soluzione di 0,41 g (1,8 mmoli) di XVIII in 34 ml di dimetilsolfossido (DMSO) con 6 ml di KOH 2N. Diluendo quindi con acqua,

estraendo con etere ed evaporando a secchezza gli estratti eterei, lavati due volte con acqua e seccati su $MgSO_4$, si ottengono 0,30 g di XVII che, ricristallizzato da benzina, ha p.f. 129-131°. Riportato: p.f. 134-135° (D. Y. CURTIN et Al. [1956]).

Reazione dell'ossido di trans-p-metossistilbene (XVIII) con HCl gassoso in benzene. - a) Ad una soluzione di 0,30 g (1,32 mmoli) di XVIII in 15 ml di benzene si aggiungono 5,0 ml di una soluzione 0,35N di HCl gassoso in benzene e si lascia a se per 40 min.. Si lava quindi con soluzione satura di $NaHCO_3$, con acqua, si filtra e si porta a secchezza a p.r.. L'olio residuo (0,34 g) mostra nell'IR (sostanza pura) una larga banda ossidrilica a 2,95 μ e, lasciato a temp. ambiente, svolge lentamente HCl: dopo 15 giorni si è trasformato pressoché quantitativamente in (*p*-metossibenzil)fenilchetone (XXIII) (0,26 g), λ_{CO} 5,93 μ, che, ricristallizzato da etanolo, ha p.f. 93-96°. Riportato: p.f. 94-95° (D. Y. CURTIN e M. C. CREW [1954]).

b) Ad una soluzione di 1,18 g (5,22 mmoli) di XVIII in 40 ml di benzene si aggiungono 14 ml di HCl gassoso in benzene 0,47N e si lascia a se per 40 min.. Si aggiungono quindi a piccole porzioni ed agitando, durante 1 ora, 1,2 g di *t*-butossido di potassio e si agita ancora per 1 ora. Si ripete l'aggiunta agitando poi per altre 3 ore. Si lava più volte con acqua, si filtra e si porta a secchezza a p.r.: dal residuo oleoso, il cui spettro IR (sostanza pura) presenta una banda a 6,08 μ e non mostra alcuna banda ossidrilica, si separano per cristallizzazione da etere di petrolio (p.eb. 30-50°), 0,6 g di XVIII; evaporando le acque madri rimane un olio (0,55 g) che disciolto in 15 ml di benzene, viene trattato con 4 ml di soluzione 0,815M di acido tricloroacetico in benzene; operando quindi come descritto nella preparazione di XVI, si ottengono 0,53 g di prodotto che viene cristallizzato da benzina: si raccolgono 0,34 g di solido bianco costituito per il 65% dal glicol treo (XVI) e per il 35% dall'isomero eritro (XVII), [La composizione della miscela è stata calcolata in base al confronto dello spettro IR con quello di miscele artificiali dei due glicoli (D. Y. CURTIN et Al. [1956])]. Evaporando a secchezza le acque madri si ottengono 0,17 g di *p*-metossibenzofenone (XXVI) che, dopo cristallizzazione da etere di petrolio (p.eb. 30-50°) ha p.f. 57-59°, λ_{max} 290,5 nm (ε 15.700). Riportato: p.f. 61-62° (GATTERMANN et Al. [1890]), λ_{max} 283 nm (ε 17.200) (A. BURAWOY [1939]). Lo spettro IR (λ_{CO} 6,06 μ) presenta assorbimenti che coincidono con quelli riportati (N. LOZAC'H e G. GUILLONZO [1957]).

c) Una soluzione di 0,20 g (0,88 mmoli) di XVIII viene trattata con 10 ml di HCl gassoso in benzene 0,12N. Il residuo oleoso (0,22 g), ottenuto operando come in a), viene disciolto in 10 ml di isopropanolo; questa soluzione viene titolata, agitando, con NaOH 0,1N (fenolftaleina); in 7 min. vengono consumati 8,0 ml di soluzione titolante, di cui ne viene aggiunta ancora 1,0 ml lasciando agitare ulteriormente per 15 min.. Si diluisce quindi con acqua, si estrae con etere e si porta a secchezza, ottenendo un residuo semisolido (0,19 g) che, ripreso a freddo con poco etere di petrolio (p.eb. 30-50°) dà 0,09 g di XVI; portando a secchezza le acque madri rimangono 0,09 g di residuo oleoso costituito per il 60% da XVI e per il 40% dal suo isomero eritro (XVII).

d) Una soluzione in 15 ml di metanolo di 0,22 g di residuo oleoso, ottenuto, come descritto in a) da 0,20 g (0,88 mmoli) di XVIII, viene titolata, agitando, con NaOH 0,1N (fenoftaleina); in 3 min. vengono consumati 8,4 ml della soluzione alcalina, di cui ne viene aggiunto ancora 1,0 ml lasciando agitare ulteriormente per 15 min.. Operando quindi come in c), si ottiene un residuo oleoso (0,16 g) da cui, per cristallizzazione da etere di petrolio, si ottengono 0,12 g di 1-fenil-2-metossi-2-(*p*-metossifenil)etanolo (XXVII) che, dopo ricristallizzazione da etere di petrolio, si presenta in aghetti a p.f. 64-66°, λ_{OH} 2,95 μ. Analisi: trov.: C 74,64; H 7,17. Per $C_{16}H_{18}O_3$ calc.: C 74,39; H 7,02%.

e) Ad una soluzione di 0,750 g del residuo oleoso ottenuto come descritto in a) in 15 ml di acetone, si aggiungono goccia a goccia 0,75 ml di reattivo di Jones (R. G. CURTIS et Al. [1953]). Si diluisce con acqua e si estrae con etere: il residuo ottenuto per evaporazione dell'estratto etereo mostra nell'IR la scomparsa della banda ossidrilica e una forte banda a 5,90 μ. Grammi 0,31 di questo residuo disciolti in 40 ml di etanolo vengono idrogenati a temp. ambiente in presenza di 0,2 g di palladio su $CaCO_3$ al 5% (M. BUSCH e H. STÖVE [1916]). Terminato l'assorbimento (27 ml), si filtra dal catalizzatore. Evaporando a secchezza la soluzione etanolica, si ottiene un olio da cui, per cristallizzazione frazionata da etere di petrolio, è possibile separare XVII a p.f. 125-128° e l'*1-fenil-2-(p-metossifenil)etanolo* (XXIV), p.f. 58-60°, che è stato preparato, per il confronto, nella seguente maniera: una soluzione di 0,10 g (0,44 mmoli) di XXIII in 4 ml di etanolo viene trattato con una soluzione di 0,06 g di KBH_4 in 2 ml di acqua e 2 gocce di $NaOH_2N$. Si lascia a se per

una notte, si decompone con HCl dil., si diluisce e si estrae con etere; per evaporazione del solvente, seccato su $MgSO_4$, si ottengono 0,085 g di XXIV a p.f. 56-58° che, dopo cristallizzazione da benzina, ha p.f. 59-60°. Riportato: p.f. 62° (S. S. JENKINS [1932]).

trans-p-Nitro-p'-metossistilbene (*XXVIII*). - E' stato preparato (D. JAMBOTKAR e R. KETCHAM [1963]) per condensazione fra acido *p*-nitrofenilacetico e anisaldeide in presenza di piperidina: p.f. 132-134°. Riportato: p.f. 132-133° (D. JAMBOTKAR e R. KETCHAM [1963]).

Ossido di trans-p-nitro-p'-metossistilbene (*XXXI*). - E' stato ottenuto (F. BERGMANN e J. HERVEY [1929]) per condensazione fra cloruro di *p*-nitrobenzoile e anisaldeide in presenza di K_2CO_3: p.f. 136-138°. Riportato: p.f. 138° (F. BERGMANN e J. HERVEY [1929]).

Reazione di XXXI con acido cloridrico gassoso in cloroformio. - In una soluzione di 1,8 g di XXXI in 20 ml di cloroformio anidro si fa gorgogliare una corrente di HCl gassoso fino a saturazione; si lava quindi con soluzione satura di $NaHCO_3$ e con acqua. Per evaporazione a secchezza della soluzione cloroformica rimane un olio che cristallizza per dare un solido giallo (1,90 g) a p.f. 91-96°. Per cristallizzazione da benzene-etere di petrolio si ottengono due frazioni a p.f. rispettivamente 95-98° e 90-93° i cui spettri IR (λ_{OH} 2,90 μ) mostrano delle differenze allo stato solido, mentre sono identici se eseguiti in soluzione cloroformica.

In numerose prove analoghe, condotte nelle stesse condizioni, sono stati ottenuti risultati simili. Tentativi di separare le due cloridrine diastereoisomere e di ottenere dei campioni sufficientemente puri per l'analisi, hanno avuto esito negativo in quanto durante la cristallizzazione si ha notevole resinificazione.

Grammi 1,00 del residuo sopra descritto (3,2 mmoli di cloridrine) in 60 ml d isopropanolo vengono titolati con 6,2 ml di NaOH 0,5N (fenolftaleina) in 30 min.. Si diluisce quindi con acqua e si estrae con etere; per evaporazione della soluzione eterea seccata su $MgSO_4$ si ottiene un residuo solido (0,82 g) costituito da *ossido di* cis-p-*nitro*-p'-*metossistilbene* (XXXIV) impuro per la presenza dell'isomero trans (XXXI) (IR). Per cristallizzazione da benzina, si ottengono frazioni impure; dalle acque madri, è stato possibile

isolare 0,08 g di XXXIV in prismi leggermente gialli a p.f. 83-85°. Analisi: trov.: C 66,50; H 4,81. Per $C_{15}H_{13}NO_4$ calc.: C 66,41; H 4,83%.

(*p-Nitrofenil*)-[*α-cloro*(*p-metossibenzil*)]*chetone* (*XXXVIII*). — Ad una soluzione di 0,95 g del prodotto grezzo della reazione di XXXI con HCl in cloroformio (3,1 mmoli di cloridrine) in 20 ml di acetone, si aggiungono goccia a goccia 0,8 ml di reattivo di Jones. Dopo 10 min. si diluisce con acqua. precipitano 0,76 g di XXXVIII, λ_{CO} 5,89 μ, che, cristallizzato da benzene-etere di petrolio, ha p.f. 106-108°; per ricristallizzazione dagli stessi solventi si ottiene il campione analitico a p.f. 126-127°. Si tratta di modificazioni cristalline in quanto gli spettri IR dei due campioni, in soluzione cloro formica sono identici. Analisi: trov.: C 59,00; H 4,09. Per $C_{15}H_{12}O_4$ NCl calc.: C 58,92; H 3,96%.

(*p-Nitrofenil*)(*p-metossibenzil*)*chetone* (*XXXVI*). - a) Grammi 0,5 di XXXI vengono trattati con 0,1 g di $ZnCl_2$ fuso come descritto in a) per la preparazione di VIII; si ottengono 0,28 g di XXXVI (λ_{CO} 5,92 μ) che, cristallizzato da etere etilico, si presenta in lamine a p.f. 119-120°. Riportato (A. MELZER e E. F. JENNY [1968]): p.f. 124°.

b) Per trattamento di 0,1 g di XXXI in 10 ml di benzene anidro con 0,5 ml di eterato di trifluoruro di boro, come descritto per la preparazione di VIII secondo b), si ha un residuo resinoso (0,08 g) da cui, per estrazione a caldo con benzina e cristallizzazione da etere, è possibile ottenere XXXVI a p.f. 119-120°.

c) Grammi 1,0 di XXXI disciolti in 30 ml di benzene vengono cromatografati su una colonna (32 x 1,2 cm) di allumina acida attività I (Fluka tipo 504 C). Eluendo con benzene si ottengono 0,46 g di XXXVI puro e successivamente piccole quantità dello stesso nel cui spettro IR è presente una banda carbonilica a 6,08 μ verosimilmente attribuibile a *p*-nitro-*p'*-metossibenzofenone (XLIII).

(*p-Nitrobenzil*)(*p-metossifenil*)*chetone* (*XXXV*). - E' stato preparato (S. KANNO e S. SUZUKI [1951]) per reazione di Friedel e Craft da anisolo e cloruro di *p*-nitrofenilacetile, p.f. 112-113°. Riportato (S. KANNO e S. SUZUKI [1951]): p.f. 113°.

(*p-Amminofenil*)(*p-metossibenzil*)*chetone* (*XXXVII*). - a) Una soluzione di 0,23 g di XXXVI in 30 ml di etanolo si idrogena a temp. e press. ambiente in presenza di 0,2 g di palladio su $CaCO_3$ al 5%. Terminato l'assorbimento si filtra dal catalizzatore e si elimina il solvente a p.r.; il residuo viene cristallizzato da benzene: 0,19 g di XXXVII in aghetti a p.f. 175-176°. Analisi: trov.: C 74,60; H 6,23. Per $C_{15}H_{15}NO_2$ calc.: C 74,66; H 6,27%.

b) Per riduzione di 0,5 g di XXXVIII in 50 ml di etanolo in presenza di 0,4 g di palladio su $CaCO_3$ al 5%, come descritto in a), si ottiene un residuo rosso mattone che, per cristallizzazione da benzene, dà 0,20 g di XXXVII in aghetti a p.f. 173-175°.

treo-1-(p-Nitrofenil)-2-(p-metossifenil)-1,2-etandiolo (*XXIX*). - a) Una sospensione di 0,20 g (0,79 mmoli) di XXVIII in 0,3 ml di piridina e 8 ml di etere anidro si tratta con una soluzione di 0,20 g (0,80 mmoli) di OsO_4 in 8 ml di etere. Dopo 6 giorni il precipitato bruno formatosi viene raccolto, lavato con etere, disciolto in 16 ml di diclorometano e trattato con una soluzione di 0,4 g di NaOH e 1,0 g di mannite in 16 ml di acqua. Operando come descritto per l'analoga preparazione di II, si ottengono 0,20 g di XXIX (λ_{OH} 2,89 μ) che, ricristallizzato da benzene, ha p.f. 148-158°. Analisi: trov.: C 62,00; H 5,47. Per $C_{15}H_{15}NO_5$ calc.: C 62,28; H 5,23%.

b) Ad una soluzione di 0,60 g (2,2 mmoli) di XXXI in 30 ml di benzene si aggiungono 3,0 ml di soluzione 0,815M di acido tricloroacetico in benzene. Dopo 5 ore, operando come descritto per l'analoga preparazione di II, si ottiene un residuo (0,90 g) che cristallizza (λ_{CO} 5,67, 5,69 μ), p.f. 101-104°; quest'ultimo, disciolto in 10 ml di etanolo e trattato con 4,5 ml di KOH etanolico al 5% per 40 min., dà un residuo semisolido colorato in rosso mattone che, ripreso con poco etere di petrolio (p.eb. 30-50°), dà 0,45 g di XXIX contenente circa il 15% di XXX (IR) e impuro per la presenza di un composto carbonilico (λ_{CO} 5,89 μ).

eritro-1-(p-Nitrofenil)-2-(p-metossifenil)-1,2-etandiolo (*XXX*). - E' stato preparato (G. Berti et Al. [1969]) per idrolisi acida di XXXI in DMSO-acqua al 75% e cromatografando la miscela di XXIX e XXX così ottenuta: p.f. 145-146°.

Gli Autori desiderano ringraziare il Prof. G. Berti per l'interessamento e le utili discussioni.

BIBLIOGRAFIA

BASLER A. (1883) - Ueber Condensationsprodukte des p-Nitro-benzylalkohols. *Ber.*, **16**, 2714-2720.

BERGMANN F., HERVEY J. (1929) - Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reactionen. *Ber.*, **62**, 893-916.

BERTI G., BOTTARI F. (1960) - Reaction of *cis*- and *trans*-Stilbene with Peroxybenzoic Acid in the presence of Trichloroacetic Acid. *J. Org. Chem.*, **25**, 1286-1292.

BERTI G., BOTTARI F., MACCHIA B. (1960) - Stereochimica delle reazioni di addizione di acidi organici agli epossidi. *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1783-1794.

BERTI G., MARSILI A. (1961) - Alcuni casi di facile scissione del legame carbonio-carbonio. *Ann. Chimica*, **51**, 675-688.

BERTI G., BOTTARI F., MACCHIA B. (1962) - Stereochimica ed orientamento dell'addizione di acidi organici all'ossido di stirene. *Ann. Chimica*, **52**, 1101-1126.

BERTI G., BOTTARI F., MACCHIA B., NUTI V. (1964) - Preparazione e reazioni del *cis*- e del *trans*-2-fenil-3-(2-piridil)etilenossido. *Ann. Chimica*, **54**, 1257-1269.

BERTI G., BOTTARI F., FERRARINI P. L., MACCHIA B. (1965) - Stereochemistry of the Additions of Acids to Stilbene and Styrene oxides. *J. Org. Chem.*, **30**, 4091-4096.

BERTI G., MACCHIA B., MACCHIA F. (1965) - Dimethyl Sulphoxide as a Solvent for the Hydrolytic Cleavage of Epoxides. Synthesis of the Four Diastereoisomeric 1-Phenyl-4-*t*-butylcyclohexane-1,2-diols. *Tetrahedron Letters*, 3421-3427.

BERTI G., BOTTARI F., MACCHIA B., MACCHIA F. (1966) - Stereochemistry of Some Derivatives of Phenylcyclohexane. *Tetrahedron*, **22**, 189-197.

BERTI G., MACCHIA B., MACCHIA F. (1968) - Preparation and Stereochemical Characterization of the Diastereoisomeric 1-Phenyl-4-*t*-butylcyclohexene Oxides and 1-Phenyl-4-*t*-butylcyclohexane-1,2-diols. *Tetrahedron*, **24**, 1755-1764.

BERTI G., BOTTARI F., LIPPI G., MACCHIA B. (1968) - Stereochemistry of the Ring Opening of Some Stilbazole Oxides. *Tetrahedron*, **24**, 1959-1971.

BERTI G., MACCHIA B., MACCHIA F. (1969) - Risultati non ancora pubblicati.

BURAWOY A. (1939) - The Light Absorption of Organic Compounds, and the Nature of Unsaturated Linkages. *J. Chem. Soc.*, 1177-1188.

BUSCH M., STÖVE H. (1916) - Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels katalytischer Reduktion. *Ber.*, **49**, 1063-1071.

COPE A. C., TRUMBULL P. A., TRUMBULL E. R. (1958) - Base-Catalyzed Rearrangement of Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2844-2849.

CURTIN D. Y., CREW M. C. (1954) - Migration Ratios in the Rearrangement of 2-Amino-1,1-diarylethanols. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3719-3722.

CURTIN D. Y., BRADLEY A., HENDRICKSON Y. G. (1956) - The *cis*-Oxidation of Olefins to Glycol Monobenzoates with perbenzoic Acid. Evidence of Epoxide Ring Opening with Retention of Configuration. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4064-4068.

CURTIS R. G., EILBRON I., JONES E. R. H., WOODS G. F. (1953) - The Chemistry of the Triterpenes. Part XIII. *J. Chem. Soc.*, 457-468.

GATTERMANN L., EHRHARDT R., MAISCH H. (1890) - Die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese bei Phenoläthern. *Ber.*, **23**, 1199-1210.

GOULD E. S. (1959) - *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Pag. 568. Holt, Reinhart and Winston, Inc., New York.

HUFFMAN J. W., ELLIOTT R. P. (1965) - The Determination of *erythro*- and *threo*-1,2-Diphenyl-2-aminoethanol. *J. Org. Chem.*, **30**, 365-367.

JAMBOTKAR D., KETCHAM R. (1963) - The Mechanism of Decarboxylation of α-*p*-Nitrophenyl-trans-cinnamic Acids. *J. Org. Chem.*, **28**, 2182-2184.

JENKINS S. S. (1932) - Benzoin Reduction. I. The Mechanism of Ketone Formation. The Case of Benzanisoin. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1155-1163.

KANNO S., SUZUKI S. (1951) - Syntheses of asymmetric α-diketone derivatives. *J. Pharm. Soc. Japan*, **71**, 1247-1248.

KLEUCKER E. (1929) - Bemerkungen zu der Mitteilung der HHrr. Ernst Bergmann und Jenö Hervey: Über das Auftreten von freien Substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen. *Ber.*, **62**, 2587-2588.

KRÖHNKE F., VOGT I. (1954) - Pyridinium-Aufspaltung zu Enaminen und eine neue Synthese von Desoxybenzoinen. *Ann.*, **589**, 26-44.

LOZAC'H N., GUILLONZO G. (1957) - Sulfuration des composés organiques (XI). *Bull. Soc. Chim. France*, [5], **24**, 1221-1224.

MELZER A., JENNY E. F. (1968) - Ein Beitrag zum Mechanismus der thermischen Wolff-Umlagerung. *Tetrahedron Letters*, 4503-4506.

NEY E. (1888) - Ueber das Desoxybenzoin und die Desaurine. *Ber.*, **21**, 2445-2452.

ORECHOV A., TIFFENEAU M. (1925) - Über die Hydrobenzoinumlagerung. II. Untersuchung das symmetrischen Anisylphenylglikols. *Bull. Soc. Chim. France*, [4], **37**, 1410-1420. Cfr. *Chem. Zentr.*, **1926**-I, 1165.

PARKER E. E., ISAACS N. S. (1959) - Mechanisms of Epoxide Reactions. *Chem. Revs.*, **39**, 737-799.

RIEZEBOS G., HAVINGA F. (1961) - The Influence of non Planarity in Styrene and Stilbene Derivatives. III. *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 446-467.

ROSOWSKY A. (1964) - Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings. Part. One. In Weissberger A. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Vol. XIX, Interscience Publishers, Inc., New York.

SCHROETER G. (1909) - Über Umlagerungen. *Ber.*, **42**, 3356-3362.

WOMACK E. B., CAMPBELL N., DODDS G. B. (1938) - Studies in the Indole Series. Part. II. Derivatives of 2-Phenylindole. *J. Chem. Soc.*, 1402-1405.

(*ms. pres. il 15 gennaio 1970; ult. bozze il 3 febbraio 1970*)