A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXI - ANNO 1974

I N D I C E

MEMORIE

CONATO V., SEGRE A. G. - Ciottoli di rocce sedimentarie nel golfo di Pozzuoli	Pag. 1
CONATO V., SEGRE A. G. - Depositi marini quaternari e nuovi foraminiferi dell'Antartide (Terra Victoria, Valle Wright)	» 6
RAPETTI F., VITTORINI S. - Osservazioni sulle variazioni dell'ala destra del delta dell'Arno	» 25
FIERRO G., PIACENTINO G. B., TUCCI S. - Caratteri morfologici e litogenetici di una «beach-rock» della Liguria Occidentale	» 89
SICHINOLFI G. P., SHIGUEMI FUJIMORI - Petrology and chemistry of diopsidic rocks in granulite terrains from the brazilian basement	» 103
PLESI G. - L'unità di Canetolo nella struttura di Bobbio (Val Trebbia), Montegroppe (Val Gotra) e lungo la trasversale Cinque Terre-Pracchiola	» 121
MAGALDI D. - Caratteri e modalità dell'orientamento delle argille nell'orizzonte B di alcuni suoli	» 152
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana. 2. - Minerali delle geodi dei marmi di Carrara	» 167
GIANNELLI G., PASSERINI P. - A K/Ar dating of the pillow lavas of Castiglioncello del Trinoro (Southern Tuscany)	» 185
LEONI L. - Le rocce silicee non detritiche dell'Appennino Centro-Settrionale	» 187
FANCELLI GALLETTI M. L. - Analisi pollinica di sedimenti sovrastanti la panchina tirreniana di Torre del Fanale in Livorno	» 222
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Gazella borbonica</i> (Bovidae, Artiodactyla, Mammalia), nouvel élément de la faune villafranchienne de Montopoli, Valdarno inférieur, Pisa, Italia	» 227
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Croizetoceros ramosus</i> (Cervidae, Artiodactyla, Mammalia) de Montopoli, nouvel élément de la faune villafranchienne d'Italie	» 241
GIANNETTI B. - Nuove ricerche petrografiche e petrogenetiche sulle lave fonolitiche della caldera vulcanica di Roccamonfina	» 253
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G., LARDICCI L. - On the reaction of tri-isobutylaluminium with pivalonitrile	» 307
FICCARELLI G., TORRE D. - Nuovi reperti del gatto villafranchiano di Olivola .	» 312

RAGGI G., TREVISAN L. - Il bacino idrogeologico di Valdottavo in Val di Serchio	» 323
DE MUNNO A., BERTINI V., MENCONI A., DENTI G. - Su alcuni nitroderivati del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo	» 334
RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. - Caratteristiche delle sostanze umiche estratte da rendzina	» 343
FRANZINI M., LEONI L., ORLANDI P. - Mineralogical and geochemical study of K-feldspar megacrysts from the Elba (Italy) granodiorite	» 356
LEONI L., RIVALENTI G. - An evaluation of the temperature and the volatile pressure during the crystallization of granitic rocks	» 379
DE MICHELE V., GIUSEPPETTI G., ORLANDI P. - Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni (Craviglia, Arezzo)	» 387
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti	» 397
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1974</i>	» 405
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	» 411

A. DE MUNNO *, V. BERTINI *, A. MENCONI **, G. DENTI **

SU ALCUNI NITRODERIVATI DEL 3-FENIL-1,2,5-OSSADIAZOLO

Riassunto — Viene riportata la sintesi del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo (II) e del 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo (III) per nitratura del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo (I). Per il composto III viene mostrato, sulla base dell'esame degli spettri U.V., che una struttura molecolare planare estesamente coniugata è stericamente impedita. I composti II e III vengono trasformati rispettivamente in α -ossimmino-p-nitrofenilacetoneitrile (IV) e α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetoneitrile (V) per reazione con alcali diluiti e anche per azione di basi deboli di Lewis quali metanolo e acqua. Per tali reazioni di isomerizzazione, come pure per l'analoga trasformazione di I in α -ossimminofenilacetoneitrile, vengono determinate le costanti di velocità a 25°C e, sulla base dell'effetto elettronico dei sostituenti, viene confermato il carattere carbanionico dello stato di transizione della reazione.

Summary — The synthesis of the 3-p-nitrophenyl-1,2,5-oxadiazole (II) and of the 3-o,p-dinitrophenyl-1,2,5-oxadiazole (III) by nitration of the 3-phenyl-1,2,5-oxadiazole (I) is reported. A conjugated planar molecular structure of III is shown by the U.V. spectra to be sterically hindered. Compounds II and III are transformed respectively into α -oximino-p-nitrophenylacetoneitrile (IV) and α -oximino-o,p-dinitrophenylacetoneitrile (V) by reacting with dilute alkalis or with weak Lewis bases as methanol and water. The rate constants at 25°C of such isomerization reactions, as well as of the analogous transformation of I into α -oximinophenylacetoneitrile, are determined and, on the basis of the electronic effect of the substituents, the carbanionic character of the transition state of the reaction is confirmed.

Nell'ambito di alcune ricerche sulla reattività dei derivati 3-fenil sostituiti del 1,2,5-tiadiazolo e 1,2,5-selenadiazolo (A. DE MUNNO [1969], A. DE MUNNO et Al. [1974] e risultati non ancora pubblicati) connesse con lo studio delle proprietà eteroaromatiche di tali sistemi eterociclici, fu ritenuto opportuno conoscere, per un più completo esame comparato, il comportamento del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo verso gli agenti elettrofili. Nel presente articolo viene

* Istituto di Chimica Organica della Facoltà di Scienze, Università di Pisa.

** Dipartimento di Chimica, Università della Calabria.

riferito sui risultati dello studio della reazione di nitratura del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo e della reattività verso le basi dei derivati nitrati ottenuti.

Il 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo (I), per reazione con diversi agenti nitranti fornisce prodotti di sostituzione esclusivamente nel nucleo fenilico. Il trattamento di I con acido nitrico fumante al 99% a 40° per 15 minuti produce il 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo (II) con resa del 93%. Il trattamento di I con miscela 1:2 in volume di acido nitrico fumante al 99% e acido solforico concentrato a 100° per un'ora e mezza produce il 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo (III) con resa del 94%. Con tempi e temperature inferiori a quelli indicati, quest'ultima reazione produce miscele di II e III separabili per cromatografia su strato sottile di gel di silice (vedi parte sperimentale), mentre non dà luogo a macchie sui cromatogrammi che possano corrispondere a nitroderivati diversi da II e III. Le formule di struttura di II e III si accordano con i risultati dell'analisi elementare e con l'andamento degli spettri I.R. e di R.M.N.. L'ossidazione permanganica di II, ovvero di III, in ambiente alcalino, fornisce rispettivamente acido p-nitrobenzoico con resa del 98% e acido o,p-dinitrobenzoico con resa del 52%.

Dal confronto della reazione di nitratura del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo con quelle del 3-fenil-1,2,5-tiadiazolo e 3-fenil-1,2,5-selenadiazolo risulta che l'effetto del gruppo 1,2,5-ossadiazolico sostituito nel nucleo fenilico è in buon accordo con quello dei sistemi analoghi 1,2,5-tia- e selenadiazolico, sia per ciò che riguarda l'orientamento dell'attacco dell'agente nitrante che l'attivazione verso la doppia nitratura. E' tuttavia rilevante il fatto che tali sistemi diazolicci presentino nelle reazioni esaminate un effetto orto-para orientante notevolmente più elevato di quello di altri nuclei eterociclici contenenti un solo atomo di azoto di tipo piridinico (vedi ad esempio le reazioni di nitratura di derivati fenilici della piridina, dell'isossazolo, dell'isotiazolo (A. DE MUNNO [1969]) e che tale effetto coesista con il fatto che i nuclei 1,2,5-ossa-, tia- e selenadiazolico esplicano generalmente un forte effetto elettron-accettore (D. SHEW [1959]).

I composti II e III, in accordo con quanto è noto sulla reattività del 1,2,5-ossadiazolo e dei suoi derivati monosostituiti (R. A. OLOFSON et Al. [1965]), per trattamento con alcali diluiti danno luogo all'apertura del nucleo eterociclico con formazione rispettivamente di α -ossimmino-p-nitrofenilacetoneitrile (IV) e α -ossimmi-

no-o,p-dinitrofenilacetoneitrile (V). Le cianossime IV e V, di cui la prima risulta già nota per essere stata preparata a partire da p-nitrofenilacetoneitrile (L. CAMBI [1931]), si sciolgono facilmente in alcali acquosi con salificazione e formano sali di sodio solidi stabili al riparo dall'umidità. Lo spettro U.V. di II in soluzione acquoso-metanolica di idrossido di potassio, eseguito a tempi diversi, fornisce un grafico con punti isosbestici ben definiti.

La reazione di isomerizzazione basica di I, di II e di III, così come quella dell'1,2,5-ossadiazolo (R. A. OLOFSON et Al. [1965]), è risultata cineticamente del primo ordine rispetto al substrato eterociclico e rispetto allo ione idrossido. L'effetto dei sostituenti elettron-accettori, quali uno o due nitrogruppi connessi al nucleo ossadiazolico tramite il sistema fenilico, è risultato quello di accelerare la reazione, in accordo con uno stato di transizione avente parziale carattere carbanionico determinato dalla interazione dello ione idrossido con il protone d'anello. Con i substrati II e III la reazione risulta tanto favorita che essa ha lentamente luogo a temperatura ambiente anche in assenza di alcali per azione di basi di Lewis estremamente deboli quali il metanolo e l'acqua. Le costanti cinetiche della reazione di isomerizzazione basica dei composti I, II e III sono confrontate nella Tabella 1.

TABELLA 1 - Costanti di velocità a 25,5°C della reazione di isomerizzazione di derivati fenil-1,2,5-ossadiazolici in soluzione acquosa di KOH contenente il 4% in volume di metanolo.

Composto	k l.moli ⁻¹ .sec ⁻¹
3-fenil-1,2,5-ossadiazolo	2,9
3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo	13
3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo	27

Per ciò che riguarda le cianossime IV e V, sono stati raccolti dati relativi a spettri di assorbimento e di risonanza e analisi elementare (vedi parte sperimentale) che insieme alle modalità di

ottenimento ne confermano la formula, tuttavia la loro struttura non è stata esaminata dal punto di vista dell'isomeria geometrica.

Nella tabella 2 sono riportati i dati relativi ai massimi di assorbimento U.V. dei derivati ossadiazolici I, II e III e delle corrispondenti cianossime. Gli uni e le altre presentano spettri U.V. somiglianti fra loro, caratterizzati da una intensa banda di coniugazione tra nucleo fenilico e gruppo ossadiazolico ovvero cianossimico. Tale banda, che in metanolo ha massimo di assorbimento a 248 nm per il 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo e a 271 nm per l' α -ossimminofenilacetone nitrile, subisce un notevole spostamento batocromo e

TABELLA 2 - Spettri U.V. di derivati fenil-1,2,5-ossadiazolici e dei composti cianossimici da essi derivanti per isomerizzazione basica.

Composto	Solvente	$\lambda_{\max}$ nm	log ϵ
3-fenil-1,2,5-ossadiazolo	metanolo	248	3,92
	H ₂ O + MeOH 4%	251	3,88
3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo	metanolo	274	4,17
	H ₂ O + MeOH 4%	279	4,15
3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo	metanolo	230 *	4,20
		260 spalla	
	H ₂ O + MeOH 4%	236 *	4,23
		265 spalla	
α -ossimminofenilacetone nitrile	metanolo	221 *	4,00
		271	3,97
	KOH 0,1 N + MeOH 4%	293	4,10
α -ossimmino-p-nitrofenilacetone nitrile	metanolo	217	4,09
		294	4,16
	KOH 0,1 N + MeOH 4%	345	4,20
α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetone nitrile	metanolo	222 *	4,20
		275 spalla	
	KOH 0,1 N + MeOH 4%	345	4,30

* massimo con struttura fine.

ipercromico per introduzione di un nitrogruppo nella posizione para del nucleo fenilico e si riduce ad una modesta spalla spostata ipsochromicamente rispetto alla banda del p-nitrofenil derivato per introduzione di un secondo nitrogruppo in posizione orto. Tale fatto, in accordo con quanto è noto sugli effetti sterici dei sostituenti in sistemi coniugati, denota la presenza, sia nel 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo che nell' α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetone nitrile, di un notevole impedimento sterico alla coplanarità tra nucleo fenilico e gruppo ossadiazolico, ovvero cianossimico, con conseguente attenuazione o perdita della coniugazione.

PARTE SPERIMENTALE

I punti di fusione, ove non altrimenti specificato, sono stati determinati con apparecchio Kofler e sono non corretti. Gli spettri U.V. sono stati eseguiti con spettrofotometri Unicam HP 800 e Uvispek H700 della Hilger Watts. Gli spettri I.R. sono stati eseguiti con spettrofotometri Perkin Elmer Modelli 337 e 225. Gli spettri di R.M.N. sono stati eseguiti con apparecchio Jeol 100 Mc. Le analisi elementari sono state eseguite presso il laboratorio di microanalici dell'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Pisa.

Il 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo è stato preparato secondo R. A. OLOFSON et Al. [1965] per ciclizzazione della fenilgliossima preparata a sua volta secondo il metodo di J. V. BURAKEVICH et Al. [1971].

Nitrazione del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo con acido nitrico fumante

A ml 17 di acido nitrico al 99% vengono aggiunti g 0,942 (mmoli 6,44) di 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo e la miscela viene scaldata sotto agitazione a 40° per 15 minuti, quindi viene versata in ghiaccio. Precipita il 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo che, dopo lavaggio con acqua ed essiccamento su P₂O₅ a pressione ridotta, pesa g 1,145 (mmoli 5,99) e dopo cristallizzazione da cloroformio oppure da benzene ha p.f. in capillare chiuso 158-159°. I.R. (pasticca di KBr) bande a cm⁻¹ 1505 e 1340 (NO₂), 996, 966 e 613 (nucleo ossadiazolico). R.M.N. (in CDCl₃, TMS rif. int.) δ in ppm: 8,66 (singoletto, 1 H, protoni ossadiazolico), 8,41 (multipletto, 2 H, protoni fenilici

in orto al nitrogruppo), 8,08 (multipletto, 2 H, protoni fenilici in meta al nitrogruppo).

Analisi: Trov. %: C 50,30; H 2,54; N 22,04. Per $C_8H_5N_3O_3$ calc. %: C 50,27; H 2,64; N 21,98.

Nitrazione del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo con miscela di acido nitrico fumante e acido solforico concentrato

A ml 1,5 di acido nitrico al 99% e ml 3,0 di acido solforico concentrato ($d = 1,83$) vengono aggiunti g 0,933 (mmoli 6,38) di 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo e la miscela viene scaldata sotto agitazione a 100° per circa 1,5 ore, quindi viene versata in poco ghiaccio. Precipita il 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo che, dopo lavaggio con acqua ed essiccamento su P_2O_5 a pressione ridotta pesa g 1,427 (mmoli 6,04) e dopo cristallizzazione da cloroformio oppure da benzene ha p.f. $107-108^\circ$ in capillare chiuso. I.R. (in pasticca di KBr) bande a cm^{-1} 1518 e 1335 (NO_2), 998, 970 e 617 (nucleo ossadiazolico). R.M.N. (in $CDCl_3$, TMS rif. int) δ in ppm: 8,49 (singoletto, 1 H, protone ossadiazolico), 8,03 (multipletto, 1 H, protone fenilico in orto al nucleo eterociclico), 8,63 (multipletto, 1 H, protone fenilico in orto ad un solo nitrogruppo), 9,03 (multipletto, 1 H, protone fenilico fra i due nitrogruppi).

Analisi: Trov. %: C 40,86; H 1,65; N 23,82. Per $C_8H_4N_4O_5$ calc. %: C 40,69; H 1,71; N 23,73.

La reazione eseguita a temperature comprese tra 60 e 80° e per tempi compresi tra 30 e 60 minuti dà luogo a grezzi che eluiti in cromatografia su strato sottile di gel di silice Merck GF₂₅₄₊₃₆₆, eluente miscela 80:20 in volume di benzene, etere di petrolio a p. eb. $40-60^\circ$, rivelano due macchie corrispondenti rispettivamente al 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo e al 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo.

Isomerizzazione basica del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo

Grammi 0,216 (mmoli 1,13) di 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo sciolti in ml 12 di metanolo vengono addizionati di una soluzione di g 0,181 (mmoli 4,52) di idrossido di sodio in ml 33 di metanolo e agitati a circa 30° per mezz'ora, quindi vengono acidificati con

acido cloridrico acquoso 1 N ed evaporati a pressione ridotta fino a completa eliminazione del metanolo. Il precipitato bianco contenuto nella miscela residua, filtrato e seccato su P_2O_5 a pressione ridotta, fornisce g 0,212 (mmoli 1,11) di α -ossimmino-p-nitrofenilacetone nitrile che dopo cristallizzazione da cloroformio ha p.f. 163-165° (lett. L. CAMBI [1931]: 165°). I.R. (pasticca di KBr) bande a cm^{-1} 3220 (OH), 2250 (C $\equiv$ N) 1515 e 1340 (NO_2), 980 (ossima). R.M.N. (in CH_2Cl_2 , TMS rif. int.) δ in ppm: 10,50 (singoletto largo, 1 H, ossidrilico), 8,28 (multipletto, 2 H, protoni in orto al nitrogruppo), 7,97 (multipletto, 2 H, protoni in meta al nitrogruppo).

Preparazione del sale sodico dell' α -ossimmino-p-nitrofenilacetone nitrile.

Una soluzione contenente g 0,083 (mmoli 0,43) di 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo in ml 5 di metanolo viene trattata con ml 4,3 di una soluzione metanolica 0,1 N di idrossido di sodio e agitata a temperatura ambiente per circa un'ora. La soluzione finale limpida e intensamente gialla, per evaporazione a secchezza, fornisce il sale sodico dell' α -ossimmino-p-nitrofenilacetone nitrile che viene cristallizzato da miscela etanolo-benzene (g 0,075; mmoli 0,35). Lo spettro U.V. di tale prodotto in soluzione di KOH 0,1 N contenente il 4% in volume di metanolo risulta identico a quello del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo e a quello del α -ossimmino-p-nitrofenilacetone nitrile eseguiti in condizioni analoghe.

Isomerizzazione basica del 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo

Grammi 0,299 (mmoli 1,27) di 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo in metanolo, per trattamento con idrossido di sodio metanolico e successivamente con acido cloridrico come descritto per l'isomerizzazione del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo, forniscono g 0,294 (mmoli 1,24) di α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetone nitrile che dopo cristallizzazione da cloroformio ha p.f. 128-130°. I.R. (pasticca di KBr) bande a cm^{-1} 3230 (OH), 2255 (C $\equiv$ N), 1540 e 1340 (NO_2), 976 (ossima). R.M.N. (in CH_2Cl_2 , TMS rif. int.) δ in ppm: 10,50 (singoletto largo, 1 H, ossidrilico), 8,84 (multipletto, 1 H, protone fra due nitrogruppi), 8,53 (multipletto, 1 H, protone in orto ad un

solo nitrogruppo), 7,91 (multipletto, 1 H, protone in meta a due nitrogruppi).

Analisi: Trov. %: C 40,76; H 1,67; N 23,71. Per $C_8H_4N_4O_5$ calc. %: C 40,69; H 1,71; N 23,73.

Preparazione del sale sodico del α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetoneitrile

Una soluzione contenente g 0,072 (mmoli 0,30) di 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo in ml 5 di metanolo viene addizionata di ml 3,0 di una soluzione metanolica 0,1 N di idrossido di sodio, agitata occasionalmente per circa mezz'ora e svaporata a secchezza. Il residuo giallo, per cristallizzazione da miscela di etanolo-benzene fornisce g 0,059 (mmoli 0,23) di sale sodico del α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetoneitrile il cui spettro U.V. in soluzione di KOH 0,1 N contenente il 4% in volume di metanolo risulta identico a quello del 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo e a quello del α -ossimmino-o,p-dinitrofenilacetoneitrile eseguiti in condizioni analoghe.

Ossidazione permanganica del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo

Grammi 0,090 (mmoli 0,47) di 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo in ml 3 di idrossido di sodio acquoso 0,1 N vengono trattati all'ebollizione con g 0,342 di $KMnO_4$ aggiunto a piccole porzioni in circa tre ore. La soluzione filtrata e acidificata con acido solforico viene ripetutamente estratta con etere. Gli estratti eterici, seccati su solfato sodico anidro, per eliminazione del solvente forniscono g 0,077 (mmoli 0,46) di acido p-nitrobenzoico identico allo spettro I.R. ad un campione autentico dello stesso acido.

Ossidazione permanganica del 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo

Grammi 0,100 (mmoli 0,42) di 3-o,p-dinitrofenil-1,2,5-ossadiazolo ossidati in soluzione acquoso-alcina come descritto per l'ossidazione del 3-p-nitrofenil-1,2,5-ossadiazolo forniscono acido o,p-dinitrobenzoico grezzo che, dopo cristallizzazione da tetracloruro di carbonio (g 0,047; mmoli 0,22) ha spettro I.R. coincidente con quello di un campione autentico dello stesso acido.

Misure cinetiche relative alle reazioni di isomerizzazione basica di I, II e III

Le misure cinetiche sono state effettuate a mezzo spettrofotometro «stopped-flow» Durrum seguendo nel tempo la comparsa della banda dell'anione cianossimico nella regione tra 290 e 345 nm. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo in metanolo il composto ossadiazolico pesato, diluendo con acqua (2 a 25) e mescolando nello «stopped-flow» volumi uguali di tale soluzione e di una soluzione acquosa di KOH di concentrazione compresa tra 0,5 e 0,1 N. Le lunghezze d'onda di lavoro sono state scelte in coincidenza dei massimi di assorbimento degli anioni dei composti cianossimici (tabella 2), dopo aver verificato che in corrispondenza di tali lunghezze d'onda l'assorbimento dei composti ossadiazolici è trascurabile.

Lavoro eseguito con contributo del C.N.R., Roma.

BIBLIOGRAFIA

- BURAKEVICH J. V., LORE A. M., VOLPP G. P. (1971) - Phenylglyoxime: Separation, characterization and structure of three Isomers. *J. Org. Chem.*, **36**, 14.
- CAMBI L. (1931) - I caratteri generali delle reazioni del nitroprussiato con aggruppamenti a idrogeno mobile. *Gazz. Chim. Ital.*, **61**, 3-13.
- DE MUNNO A. (1969) - Su alcuni nitroderivati del 3-fenil-1,2,5-tiadazolo. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, ser. A, **76**, 326-334.
- DE MUNNO A., BERTINI V., RASERO P. (1974) -Nitrazione del 3-fenil-1,2,5-selenadiazolo. *Chimica e Industria*, **56**, 230-231.
- OLOFSON R. A., MICHELMAN J. S. (1965) - Furazan. *J. Org. Chem.*, **30**, 1854-1859.
- SHEW D. (1959) - Derivatives of 1,2,5-thiadiazole and 1,2,5-selenadiazole. Ph. D. Dissertation, *Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich, Mic*, **59-4037**.

(ms. pres. il 5 novembre 1974; ult. bozze il 21 aprile 1975)