



PONTIFICIA
ACADEMIA
SCIENTIARVM

COMMENTARII

VOL. I

N 34

M. BRUFANI, W. FEDELI, G. GIACOMELLO, A. VACIAGO

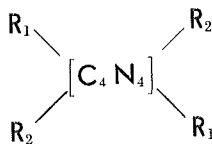
LA STRUTTURA DI UNA NUOVA CATEGORIA DI COMPOSTI AROMATICI DERIVATI DEL TETRAAZAPENTALENE

LA STRUTTURA DI UNA NUOVA CATEGORIA DI COMPOSTI AROMATICI DERIVATI DEL TETRAAZAPENTALENE

M. BRUFANI, W. FEDELI, G. GIACOMELLO *Accademico Pontificio*
e A. VACIAGO

SUMMARIVM — Auctores exponunt quamnam molecularem structuram, quam per röntgencrystallographiam ipsi determinarunt, habent aromatica illa composita, quorum generalis formula est $R_1R_2[C_4N_4]R_2R_1$.

Per condensazione degli α -idrazoni degli esteri degli acidi acetil-gliossilici e benzoil-gliossilici (fig. 1) R. PFLEGER et al. [1] [2] avevano ottenuto sostanze con formula bruta del tipo



Il composto presentava carattere aromatico (formazione di coloranti azoici); e per idrolisi acida era possibile isolare idrazina come solfato e come cloruro. Per queste due ragioni R. PFLEGER et al. avanzavano una ipotesi di struttura tetraazacicloottate-

Nota presentata il 12 ottobre 1963 durante la Sessione Plenaria della Pontificia Accademia delle Scienze.

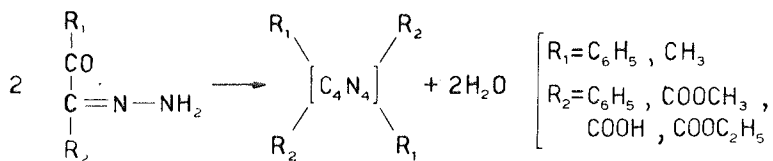


FIG. 1

traenica. Per esempio, per il caso in cui $R_1 = CH_3$, $R_2 = Br$ (avendo due atomi di bromo sostituito due gruppi carbossilici), a questa sostanza veniva assegnata la formula di fig. 2 in alto a destra. Come unica alternativa si poteva assegnare la formula in alto a sinistra, con due nuclei pirazolici condensati. Una terza possibilità, data dalla formula in basso a sinistra, era da escludere, perchè comportava due atomi di idrogeno in più rispetto

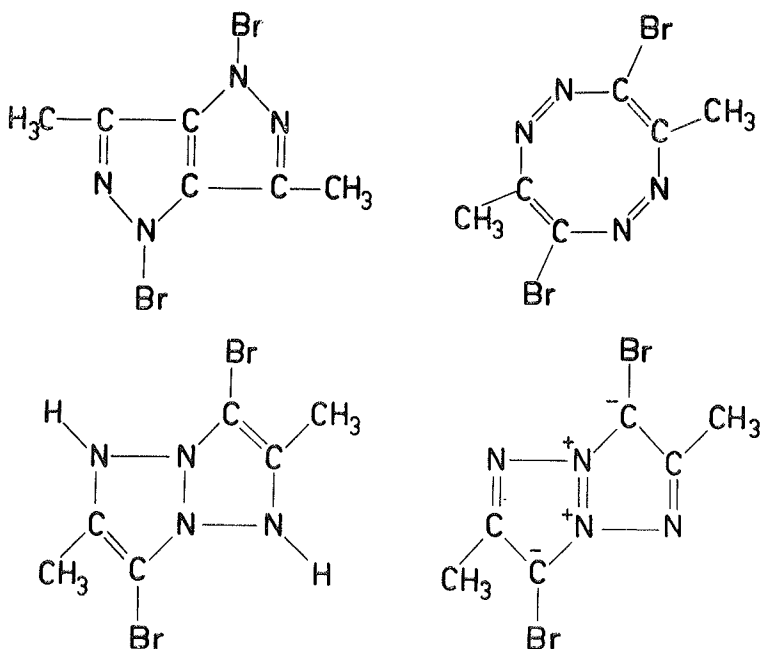


FIG. 2

alla formula bruta, determinata analiticamente con grande precisione.

Nel nostro Laboratorio (Centro di Studio per la Strutturistica Chimica del C.N.R., Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università di Roma) abbiamo potuto stabilire per via roentgenografica che la struttura della parte cen-

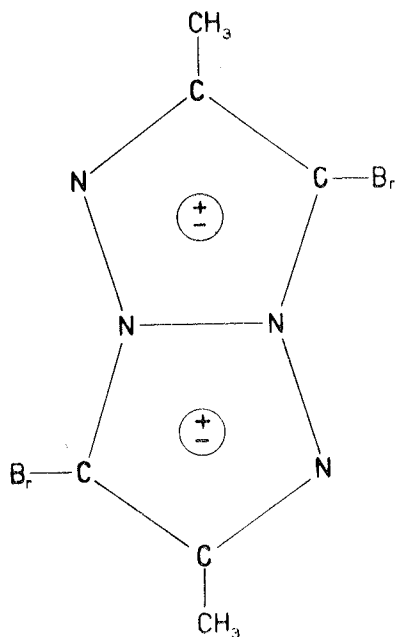


FIG. 3

trale del composto, cioè il gruppo C_4N_4 , corrisponde a un sistema aromatico, non benzenoide, mesoionico: l'*1,3a,4,6a-tetraazapentalene*. Di questo composto possono essere scritte diverse strutture a carattere parzialmente ionico, risonanti tra di loro. Per esempio, quella rappresentata in basso a destra nella fig. 2. Più esattamente e in modo più sintetico la struttura può essere scritta (come indicato in fig. 3), sottolineando a un tempo il carattere aromatico e quello mesoionico.

Si tratta dunque di un sistema di 10 elettroni π su 8 atomi. La stabilità di questi composti è spiegata dalla nota stabilità dei sistemi di elettroni π che soddisfano la cosiddetta « regola

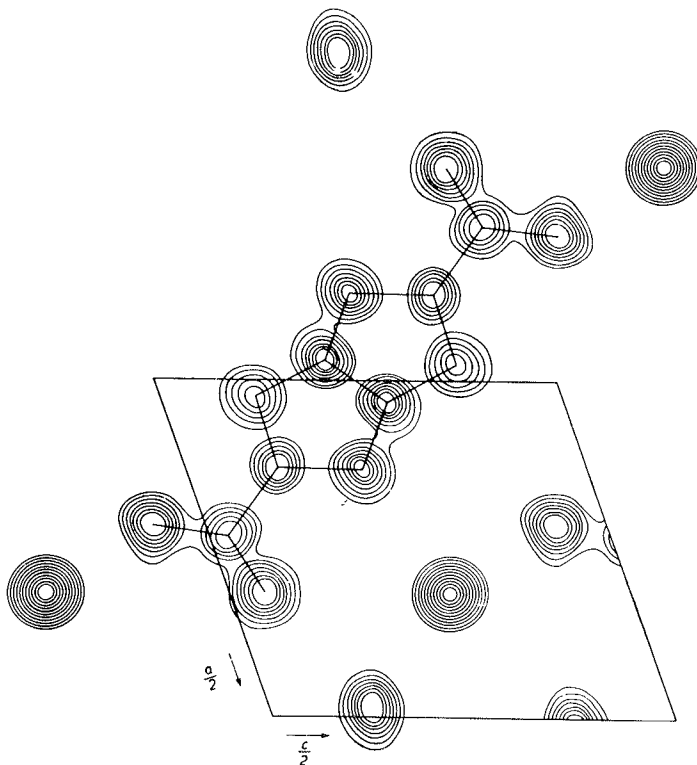


FIG. 4

del $4n+2$ » [3], come è nel caso della naftalina che ha lo stesso numero di elettroni π .

Noi abbiamo dapprima determinato questi risultati con una rapida indagine roentgenografica bidimensionale [4] [5] [6] per il sale di rubidio dell'acido 2,5-dimetil-1,3a,4,6a-tetraazapentalen-3,6-dicarbossilico e per il 2,5-dimetil-3,6-dibromo-1,3a,4,6a-tetraazapentalene rappresentato appunto nella fig. 3.

È evidente l'interesse di questo nucleo aromatico dal punto di vista della meccanica quantistica molecolare, e poichè non è corretto avanzare considerazioni teoriche in base ai risultati di una analisi bidimensionale, abbiamo intrapreso lo studio cristallografico tridimensionale del sale di rubidio dell'acido 1,3a,4,6a-tetraazapentalen-2,5-dicarbossilico. Questo acido, a differenza del 3,6-dicarbossilico che avevamo già studiato in due dimensioni, non è facilmente decarbossilabile.

L'acido 2,5-dicarbossilico cristallizza nel sistema monoclinico, gruppo spaziale $P2_1/c$ con due molecole per cella elementare e parametri cristallini: $a=11.56 \text{ \AA}$, $b=4.02 \text{ \AA}$, $c=13.23 \text{ \AA}$, $\beta=109^\circ 4'$ [4] [7]. La molecola è dunque centrosimmetrica per ragioni cristallografiche. La proiezione (hol), riprodotta in fig. 4, è una nuova conferma bidimensionale dell'esistenza di questo tipo di molecola aromatica, ma la struttura vera e propria è stata poi determinata in tre dimensioni in base a 897 riflessi non nulli ed è qui riportata in fig. 5.

Questa struttura corrisponde a un indice generale di accordo dell'11,6% e in essa è chiara l'aromaticità del sistema, sia considerando le distanze di legame sia considerando gli angoli di valenza. La somma di questi ultimi dà infatti per ciascun ciclo a cinque membri $539^\circ 48'$, contro i 540° corrispondenti al caso ideale di perfetta planarità. Infatti gli otto atomi del sistema C_4N_4 giacciono su un piano, con deviazione media di $\pm 0,01 \text{ \AA}$ e massima [per N(2) e N(3)] di $\pm 0,025 \text{ \AA}$. Anche C(5) e C(5) giacciono, entro $\pm 0,001 \text{ \AA}$, sul piano medio determinato dal sistema C_4N_4 . Abbiamo quindi a che fare con una nuova categoria di composti di natura aromatica.

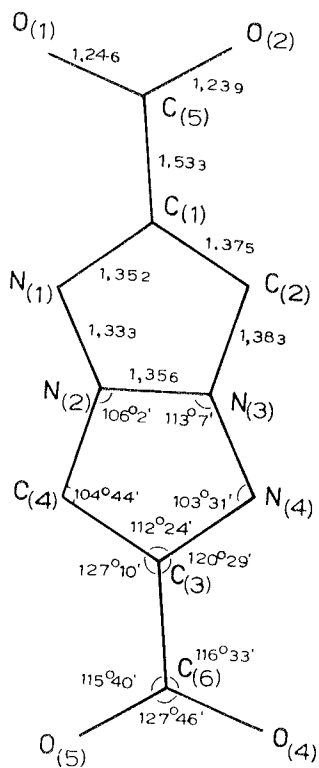


FIG. 5

BIBLIOGRAFIA

- [1] PFLEGER R., REINHARDT F. e HAHN H.G., « *Angew. Chem.* », 68, 680, 1956.
- [2] PFLEGER R., HAHN H.G., « *Chem. Ber.* », 90, 2411, 1957.
- [3] COULSON C.A.: *The Fundamentals of Coniugation in Ring Systems.* « *Chemical Society Special Publication No. 12* », pag. 85, London, 1958.
- [4] BRUFANI M., FEDELI W., GIACOMELLO G. e VACIAGO A., « *Chem. Ber.* », 96, 1840, 1963.
- [5] BRUFANI M., FEDELI W., GIACOMELLO G. e VACIAGO A., « *Gazz. Chim. Ital.* », 93, 1556, 1963.
- [6] BRUFANI M., FEDELI W., GIACOMELLO G. e VACIAGO A., « *Gazz. Chim. Ital.* », 93, 1571, 1963.
- [7] BRUFANI M., FEDELI W., GIACOMELLO G. e VACIAGO A., « *Ric. Sci.* », 33 (II-A), 1237, 1963.

