
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO MINISCI, REMO GALLI, MIRELLA CECERE

**Ossidazione con ioni metallici ed interazione con
olefine coniugate di radicali liberi al carbonio
provenienti da aril ed alchilidrazine**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.2, p. 181–186.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_2_181_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

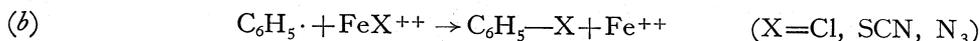
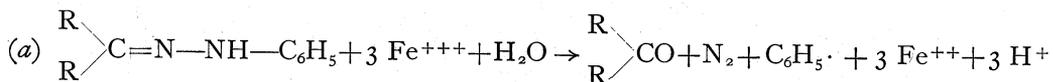
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

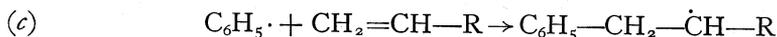
Chimica organica. — *Ossidazione con ioni metallici ed interazione con olefine coniugate di radicali liberi al carbonio provenienti da aril ed alchilidrazine*^(*). Nota di FRANCESCO MINISCI, REMO GALLI e MIRELLA CECERE, presentata ^(**) dal Socio A. QUILICO.

La facilità e spesso la selettività con cui è possibile ossidare radicali liberi al carbonio mediante processi di trasferimento di gruppo o di elettrone ad opera di sali metallici ha avuto in questi ultimi tempi particolare sviluppo dallo studio dei perossidi organici [1]. Questi, oltre a costituire la più nota sorgente di radicali liberi, offrono il vantaggio di generare radicali per riduzione con gli stessi ioni metallici (particolarmente rameosi e ferrosi), che nel grado di ossidazione superiore (rameici e ferrici) meglio si prestano ad ossidare, spesso selettivamente, i radicali liberi al carbonio. Ne consegue che, nella misura in cui avviene il processo ossido-riduttivo, occorrono quantità catalitiche di sali metallici (in pratica non sempre si impiegano quantità catalitiche di sali riducenti a causa di reazioni secondarie).

Abbiamo trovato che un analogo vantaggio offrono aril ed alchilderivati dell'idrazina i quali generano radicali liberi al carbonio per azione degli stessi ioni ossidanti (rameici e ferrici) che sono in grado di ossidare i radicali formati; in questo caso, essendo riducente la sorgente di radicali, come pure riducente è il radicale libero stesso, non si verifica un processo catalitico ma il consumo di sale ossidante è stechiometrico. Così per esempio abbiamo trovato che ossidando con sali ferrici o rameici i fenilidrazoni si ottengono con rese fino al 95 % derivati benzenici, a nostro avviso secondo il processo globale



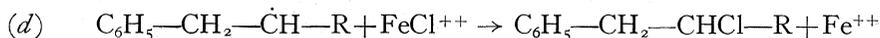
La prova della formazione di radicali fenilici l'abbiamo ottenuta realizzando la reazione in presenza di olefine coniugate come nitrile acrilico, acrilati, stirene, butadiene, che mostrano grande reattività verso i radicali liberi; in questi casi accanto all'ossidazione del radicale fenilico secondo (b) si ha anche l'interazione di quest'ultimo con olefina



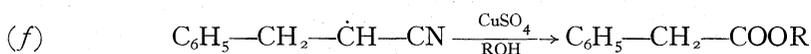
(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica del Politecnico - Laboratorio Montecatini.

(**) Nella seduta dell'8 febbraio 1964.

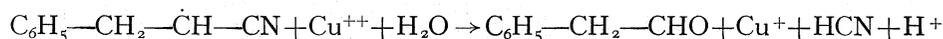
e successiva ossidazione del nuovo radicale formatosi



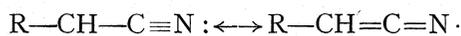
L'interazione (b) prevale sulla (c) a causa del forte eccesso di ione ossidante; in ogni caso sono le olefine coniugate con gruppi fortemente elettronattrattori, come nitrile acrilico e acrilati, che mostrano maggiore affinità rispetto a butadiene e stirene, il che parla a favore di un carattere nucleofilo del radicale fenilico come già avevamo rilevato in altra occasione [2]. Inoltre la reazione tra fenilidrazoni e nitrile acrilico, realizzata in metanolo in presenza di solfato rameico, porta all'estere dell'acido fenilacetico e conferma il carattere generale di quella che possiamo chiamare *carbrossimetilazione* di radicali liberi già da noi trovata con radicali alchilici provenienti da perossidi organici [2].



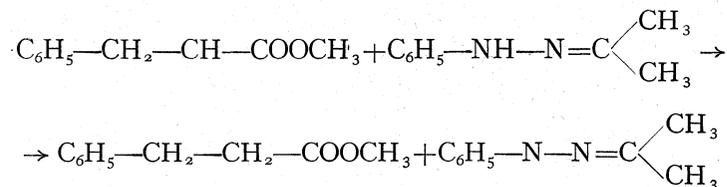
L'intimo meccanismo con cui avviene l'ossidazione ulteriore del radicale libero $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$ ad opera del solfato di rame non è del tutto chiaro; non siamo riusciti per esempio a rilevare la presenza dell'aldeide fenilacetica che potrebbe essere il primo gradino dell'ossidazione secondo



Questo fa pensare che il processo di ossidazione ulteriore non sia così semplice e che possano giocare ruoli determinanti sia la formazione di complessi tra acrilonitrile e ioni rameico [3] sia la possibilità di risonanza del radicale intermedio [4]

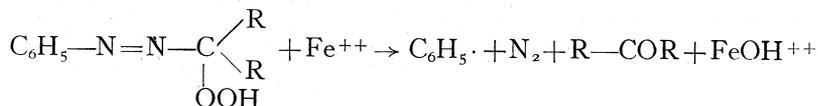


tanto più che operando con acrilato di metile abbiamo isolato l'acido fenilpropionico e non il fenilacetico; si è cioè avuto in questo caso la riduzione del radicale $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOCH}_3$ probabilmente ad opera dell'eccesso di fenilidrazone (il solfato rameico è poco solubile nella soluzione metanolica in cui si è realizzata la reazione)



e d'altra parte le proprietà riducenti dell'alchil radicale sono sicuramente attenuate dalla vicinanza di un gruppo elettronattrattore. Noi avevamo già

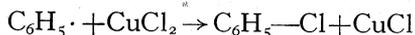
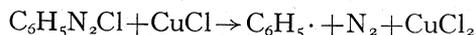
utilizzato i fenilidrazoni come sorgenti di radicali fenilici [5], perossidandoli e decomponendoli con sali ferrosi e rameosi



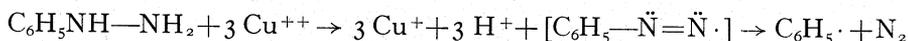
I perossidi di fenilidrazoni hanno però il grave inconveniente di essere instabili e altamente esplosivi e quindi di limitato impiego.

Contrariamente ai fenilidrazoni, molto studiata è stata l'ossidazione della fenilidrazina con sali metallici. Gattermann in una breve Nota [6] mostrò come l'ossidazione del cloridrato di fenilidrazina con solfato rameico porti con alte rese al clorobenzolo e attribuì il risultato alla formazione di cloruro di benzendiazonio che subirebbe la decomposizione secondo Sandmeyer per azione del sale rameoso formatosi. I nostri risultati ci consentono di escludere un andamento del genere per vari motivi.

1° Innanzitutto il meccanismo della reazione di Sandmeyer [7]



Non si vede per quale ragione il sale rameico dovrebbe ossidare la fenilidrazina a sale di diazonio, che poi verrebbe ridotto dal sale rameoso; è più logico pensare che l'ossidazione proceda senza passare attraverso il sale di diazonio secondo (1)

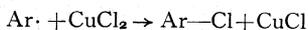
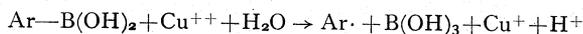


2° L'ottenimento di derivati benzenici da noi riscontrato per azione di sali ferrici sulla fenilidrazina (per esempio fenilsolfocianuro e fenilazide per azione di solfocianuro e azotidrato ferrico); i sali di ferro non catalizzano la decomposizione dei sali di diazonio secondo Sandmeyer.

3° La possibilità da noi trovata di applicare queste reazioni ad alchilidrazine, che ovviamente non possono dar luogo a sali di diazonio.

La prova della formazione di radicali fenilici per ossidazione con sali di rame e di ferro della fenilidrazina l'abbiamo ottenuta sempre operando in presenza di olefine coniugate; si ottengono gli stessi prodotti di cloro-fenilazione dell'olefina già descritti con i fenilidrazoni.

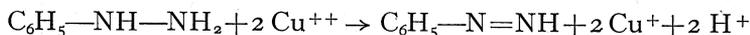
(1) A parere anche di G. Cainelli, che sta studiando l'ossidazione di radicali liberi provenienti da borani (comunicazione privata), perfettamente analogo sarebbe il meccanismo della reazione tra acidi arilboronici e alogenuri di rame brevemente descritta da A. D. AINLEY e S. CHALLENGER [« J. Chem. Soc. » (1930) 2171].



La fenilidrazina presenta, rispetto ai fenilidrazoni, una limitazione rappresentata dalla formazione di benzene per ossidazione con alcuni sali metallici, probabilmente dovuta alla decomposizione dell'intermedio.

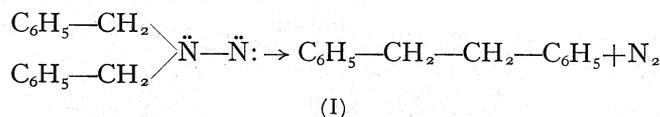


proveniente dalla parziale ossidazione della fenilidrazina

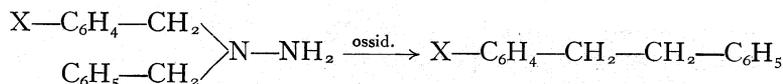


Così, mentre si ottengono buoni risultati con ossidanti come alogenuri di rame e di ferro, solfocianuro e azotidrato ferrico, che ossidano i radicali liberi mediante trasferimento di gruppo, si ottiene principalmente benzolo con solfato rameico che ossida mediante trasferimento di elettrone.

Con monobenzilidrazina abbiamo ottenuto risultati analoghi limitatamente all'ossidazione del radicale benzilico, che però non è in grado, a causa della facile ossidabilità, di attaccare olefine coniugate in presenza di ioni ossidanti. Abbiamo così ottenuto cloruro di benzile, benzilazide, benzilsolfocianuro e acetato di benzile per azione di cloruri rameici e ferrici, azotidrato e solfocianuro ferrico, acetato rameico. Sia con fenil che benzilidrazina la reazione procede ugualmente bene sugli acil e solfonilderivati. Interessante è il caso della 1,1-dibenzilidrazina, che per ossidazione con vari agenti ossidanti fornisce dibenzile [8]; l'ossidazione è stata realizzata anche per via indiretta mediante saponificazione della tosilidrazina [9]. In ogni caso sembra che il dibenzile si origini attraverso l'intermedio I

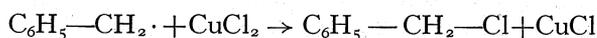
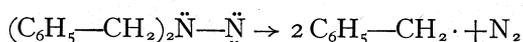
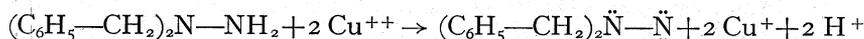


La reazione non ha carattere generale, ma è limitata a quei sostituenti in grado di originare radicali liberi relativamente stabili come sono appunto i radicali benzilici. D'altra parte l'impiego di idrazine con i due gruppi benzilici diversi porta solo ad unico prodotto [10]

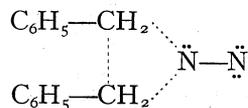


e sembra perciò escludere la formazione reale di radicali benzilici, ma parla piuttosto a favore di un processo intramolecolare.

Noi abbiamo trovato che anche l'ossidazione della 1,1-dibenzilidrazina con cloruro rameico porta a cloruro di benzile; questo fatto ci sembra di particolare interesse in quanto il meccanismo più probabile è, a nostro avviso, il seguente:

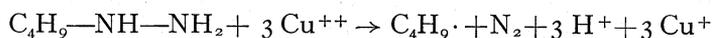


Se questo meccanismo è corretto è evidente che anche la formazione di dibenzile deve avere un carattere radicalico, che presenterebbe l'aspetto intramolecolare in seguito ad un « effetto gabbia » (cage effect); si può cioè ammettere che nello stato di transizione che porta a bibenzile

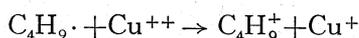
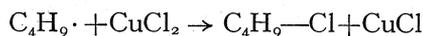


il residuo benzilico abbia un carattere radicalico tanto da poter essere ossidato mediante trasferimento di un atomo di cloro dal cloruro rameico analogamente al radicale benzilico proveniente dall'ossidazione della monobenzilidrazina.

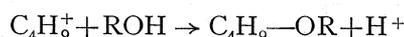
Anche con alchilidrazine, come per esempio monobutilidrazina, N, N'-dibutilidrazina e cicloesilidrazina, abbiamo ottenuto risultati analoghi; formazione cioè di un alchilradicale, butilradicale nel caso di una butilidrazina ⁽²⁾



che può venir ossidato mediante trasferimento di gruppo o di elettrone



Così con cloruro rameico abbiamo ottenuto cloruro di butile, mentre con nitrato rameico in metanolo acquoso abbiamo ottenuto il nitrato di butile accanto ad altri prodotti, come alcool butilico, metilbutiletere, che indicano appunto l'ossidazione del radicale libero a catione e successiva interazione di quest'ultimo con lo ione nitrico e il solvente analogamente a quanto abbiamo mostrato in precedenza con i perossidi organici [11]



Ringraziamo il prof. A. Quilico per le discussioni e i consigli.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. MINISCI, « *Angew. Chem.* », 70, 599 (1958); « *Gazz. Chim. It.* », 89, 626, 1910, 2428 (1959); 91 386 (1961); « *La Chimica e l'Industria* », 44, 740 (1962).
H. E. DE LA MARE, J. K. KOCHI e F. F. RUST, « *J. Am. Chem. Soc.* », 85, 1437 (1963).
C. WALLING e A. A. ZAVITSAS, « *J. Am. Chem. Soc.* », 85, 2084 (1963).

(2) La formazione di radicali alchilici per ossidazione con sali metallici di alchilidrazine è stata recentemente rilevata da L. Cambi (Nota presentata all'Accademia Nazionale dei Lincei nella seduta del 14 dicembre 1963, in corso di pubblicazione, comunicazione privata dell'autore, che vivamente ringraziamo).

- [2] F. MINISCI e R. GALLI, « La Chimica e L'Industria », 45, 448 (1963).
- [3] G. N. SCHRAUZER, « Chem. Ber. », 94, 740 (1962).
- [4] R. F. POTTIE e F. P. LOSSING, « J. Am. Chem. Soc. », 83, 4737 (1961).
- [5] F. MINISCI, « Gazz. Chim. It. », 90, 1307 (1960).
F. MINISCI e U. PALLINI, « Gazz. Chim. It. », 90, 1318 (1960).
- [6] L. GATTERMANN e R. HOLZLE, « Chem. Ber. », 25, 1074 (1892).
- [7] D. C. NONHEBEL e W. A. WATERS, « Proc. Roy. Soc. », A242, 16 (1957).
J. K. KOCHI, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 2942 (1957).
F. MINISCI e R. GALLI, « La Chimica e L'Industria », 45, 1400 (1963).
- [8] M. BUSCH e B. WEISS, « Chem. Ber. », 33, 270 (1900).
J. KENNER e E. C. KNIGHT, « Chem. Ber. », 69, 341 (1936).
- [9] L. A. CARPINO, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 4427 (1957).
- [10] R. L. HINMAN e K. L. HAMM, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 3294 (1959).
- [11] F. MINISCI, M. CECERE e R. GALLI, « Gazz. Chim. It. », 93, 1288 (1963).