
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

BARBARA CARDILLO, GIULIA MATTOGNO, ATTILIO
MELERA, FRANCO TARLI

**Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con
reagenti nucleofili bifunzionali. - II. Struttura del 2,
2-(spiro)-propilendiamido-4, 4, 6,
6-tetra-cloro-ciclotrifosfazatriene**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.3-4, p.
194-196.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_194_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/>

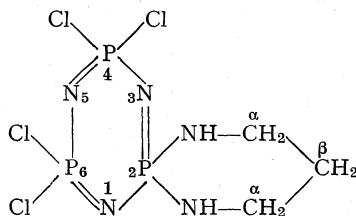
Chimica. — *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifenilfosfotriene con reagenti nucleofili bifunzionali* (*). — II. *Struttura del 2, 2-(spiro)-propilendiamido-4, 4, 6, 6-tetra-cloro-ciclotrifenilfosfotriene*. Nota (**) di BARBARA CARDILLO, GIULIA MATTOGNO, ATTILIO MELERA e FRANCO TARLI, presentata dal Socio V. CAGLIOTI.

Quando nelle reazioni dell'esa-cloro-ciclotrifenilfosfotriene con reagenti nucleofili bifunzionali si ha la sostituzione di due atomi di cloro da parte di una molecola del reagente nucleofilo, possono formarsi dei prodotti isomeri a seconda che siano stati sostituiti atomi di cloro legati allo stesso atomo di fosforo o ad atomi di fosforo diversi. Nel primo caso si forma un composto di tipo *spiro*, con un atomo di fosforo quale spiro-atomo, e nel secondo caso un composto di tipo *ansa*.

In una precedente comunicazione [1] abbiamo riportato le reazioni dell'esa-cloro-ciclotrifenilfosfotriene con 2-amminoetanolo, con 1, 2-diamminopropano e con 1, 3-diamminopropano, dalle quali si formano prodotti cristallini per i quali le prove di costituzione indicano che si è avuta la sostituzione di due atomi di cloro da parte di una molecola di reagente nucleofilo.

Il prodotto di reazione dell'esa-cloro-ciclotrifenilfosfotriene con 1, 3-diamminopropano è stato studiato mediante risonanza magnetica nucleare (RMN) allo scopo di stabilire se abbia una struttura di tipo *spiro* o di tipo *ansa*.

Dagli spettri (1) si deduce che il composto ha la struttura di tipo *spiro* seguente:



Infatti nello spettro del P^{31} (fig. 1) ottenuto a 40,5 Mc in soluzione di $CDCl_3$, si ha un doppietto centrato a $\delta = -21,2$ che può essere attribuito solamente agli atomi di fosforo P_4 e P_6 i quali, data la simmetria della molecola, sono magneticamente identici; lo « splitting » di 43,7 cps è dato dal

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università di Roma e nei Laboratori della Varian AG di Zurigo e della Varian Associates di Palo Alto.

(**) Pervenuta il 12 ottobre 1964.

(1) Per gli spettri di RMN del P^{31} si è usato come riferimento esterno una soluzione acquosa di H_3PO_4 all'85%; per gli spettri dei protoni è stato usato il tetrametilsilano come riferimento interno. Lo spostamento chimico viene dato in unità $\delta = \text{ppm}$, in valori negativi per intensità di campo inferiore alla sostanza di riferimento e viceversa.

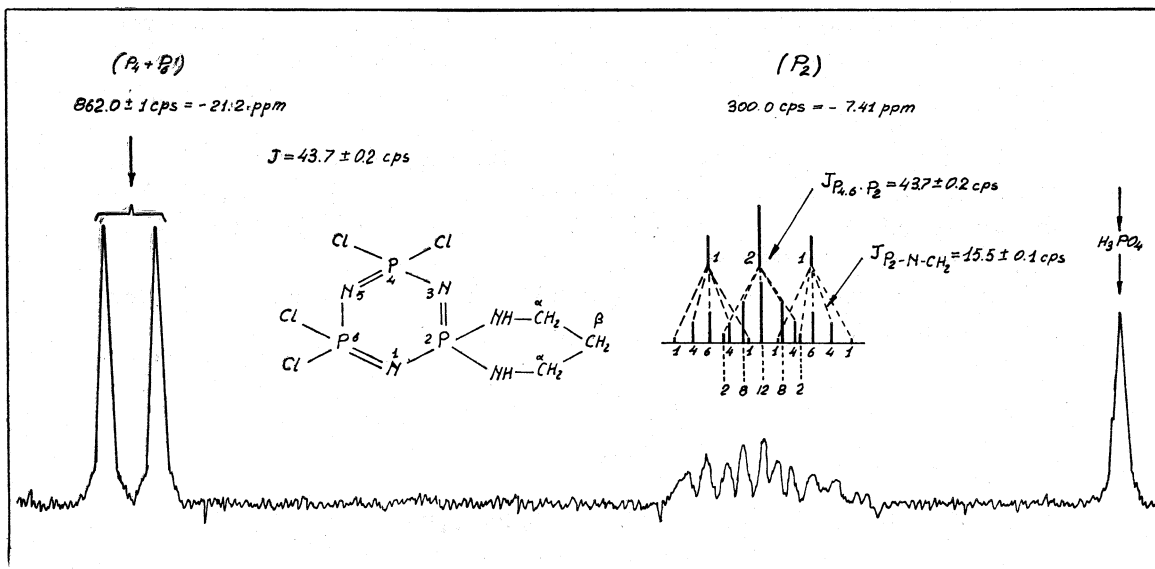


Fig. 1.

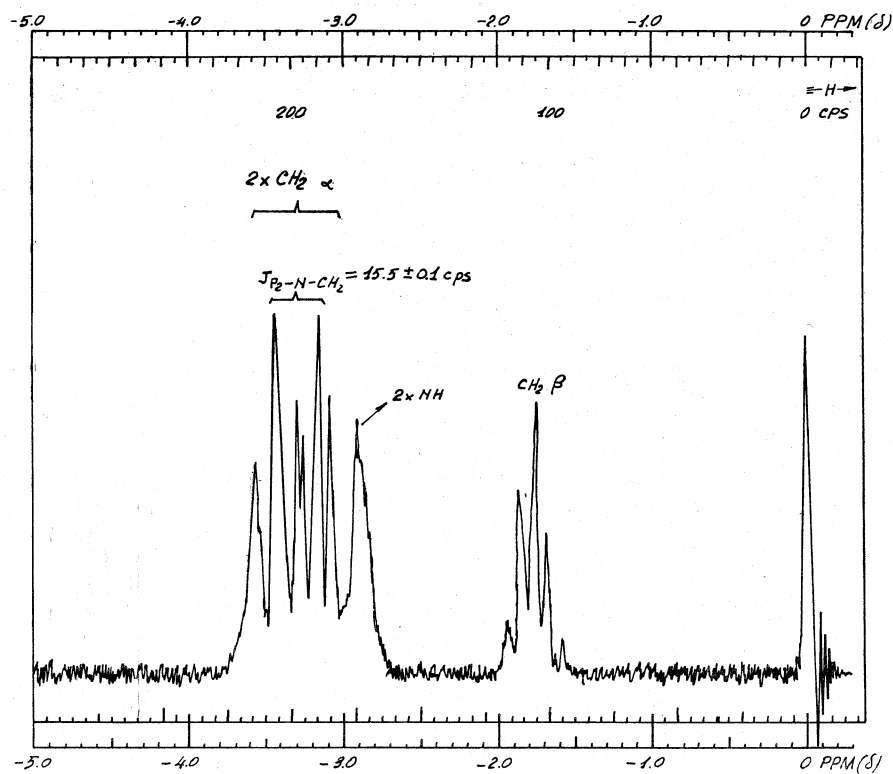
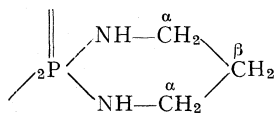


Fig. 2.

loro accoppiamento spin-spin con l'atomo di fosforo P_2 il quale a sua volta si trova sotto forma di un multipletto a $\delta = -7,56$. Per integrazione elettronica si trova che il rapporto tra le aree dei segnali a $\delta = -21,2$ e $-7,56$ è di 2 : 1.

L'origine del multipletto è dovuta al fatto che P_2 è la parte M di un sistema $A_2MX_4Y_2$ dove $A_2 = P_4P_6$, X_4 sono i quattro protoni identici sui due gruppi metilenici in α ed Y_2 i due protoni identici sul gruppo metilenico in β all'azoto.

Inoltre lo spettro dei protoni (fig. 2), ottenuto a 60 Mc in $CDCl_3$, conferma pienamente la formula parziale:



e fornisce quale controllo la costante $J_{P_2-N-CH_2} = 15,5$ cps.

Ringraziamo la Varian Associates di Palo Alto per la registrazione degli spettri di RMN.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. CARDILLO e coll., *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali*. Nota I, « Lincei - Rendiconti Sc. fis. mat. e nat. », 35, 328 (1963).