
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARTINO COLONNA, PAOLO BRUNI

Su due nuovi biradicali liberi bis-nitrossidi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 461–464.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_461_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.

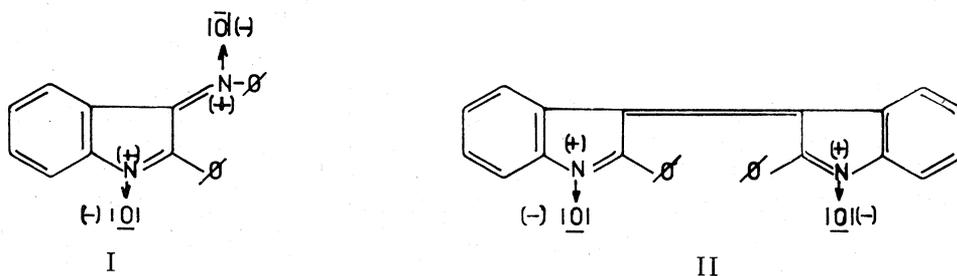
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

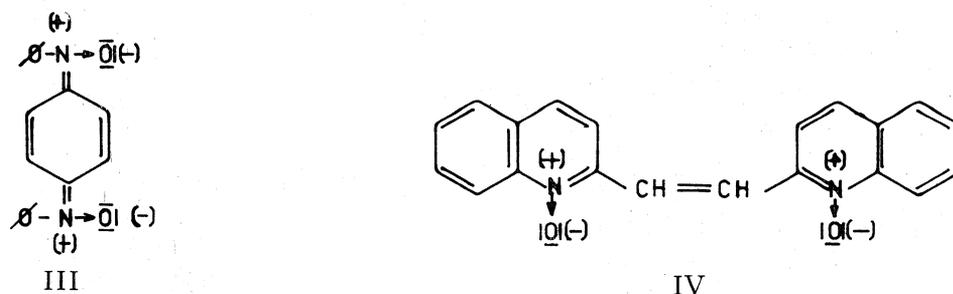
Chimica organica. — *Su due nuovi biradicali liberi bis-nitrossidi*^(*).

Nota di MARTINO COLONNA e PAOLO BRUNI, presentata ^(**) dal Socio G. B. BONINO.

A seguito di precedenti ricerche sulle reazioni dell'1-ossi-2-fenilindolo, che noi consideriamo un'enidrossilammina ciclica, con vari reattivi ⁽¹⁾, riferiamo in questa Nota sulla reazione dello stesso 1-ossi-2-fenilindolo con tetracetato di piombo e su alcune proprietà chimiche dei due bis-nitroni (I) ⁽²⁾ e (II) ⁽³⁾, che possono servire a mettere in evidenza la loro natura di radicali liberi.



Queste due sostanze, (I) e (II), allo stato solido, sono intensamente colorate, quasi nere con riflessi metallici, a differenza delle similari (III) ⁽⁴⁾ e (IV) ⁽⁵⁾, che sono invece colorate in giallo arancio.



(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico delle Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 12 dicembre 1964.

(1) M. COLONNA e A. MONTI, «Gazz. chim. ital.», 92, 1401 (1962); M. COLONNA e U. DE MARTINO, «Gazz. chim. ital.», 93, 1183 (1963); M. COLONNA e A. MONTI, «Gazz. chim. ital.», 91, 914 (1961); M. COLONNA e P. BRUNI, «Ric. sci.», 34 (II-A), 151 (1964); M. COLONNA e P. BRUNI, «Gazz. chim. ital.», in corso di stampa.

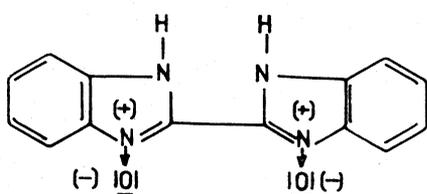
(2) M. COLONNA e A. MONTI, «Gazz. chim. ital.», 91, 914 (1961).

(3) M. COLONNA e A. MONTI, «Gazz. chim. ital.», 92, 1401 (1962).

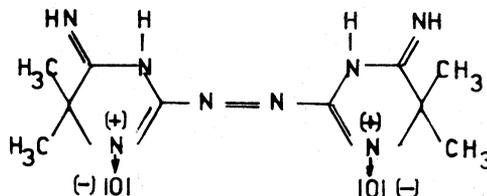
(4) C. J. PEDERSEN, «J. Am. Chem. Soc.», 79, 2295 (1957).

(5) M. COLONNA, «Gazz. chim. ital.», 90, 1179 (1960); M. COLONNA e L. ZAMPARELLA, «Gazz. chim. ital.», 92, 301 (1962).

Soprattutto a causa della intensa colorazione, abbiamo pensato che i bis-nitroni (I) e (II) potessero contenere elettroni « spaiati », analogamente a quanto è stato visto per l'N-O-indaco (V) di R. Kuhn e W. Blau ⁽⁶⁾ che è intensamente colorato e paramagnetico, e per il porfirindene (VI), anch'esso paramagnetico ⁽⁷⁾. Infatti i nostri bis-nitroni (I) e (II) mostrano evidenti

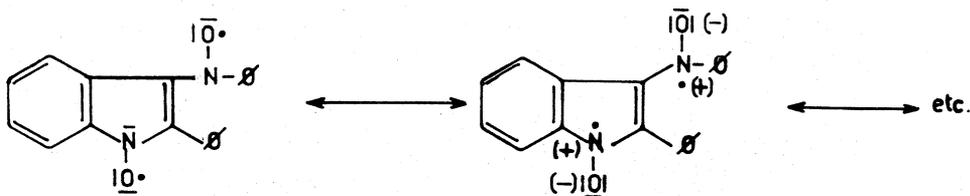


V

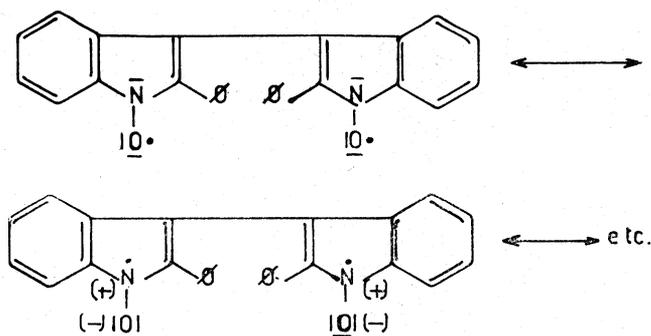


VI

segnali allo spettrometro E.S.R., della presenza di elettroni « spaiati » ⁽⁸⁾; essi sono cioè dei biradicali liberi bis-nitrossidi, che potremo rappresentare con i seguenti sistemi mesomeri:



VII



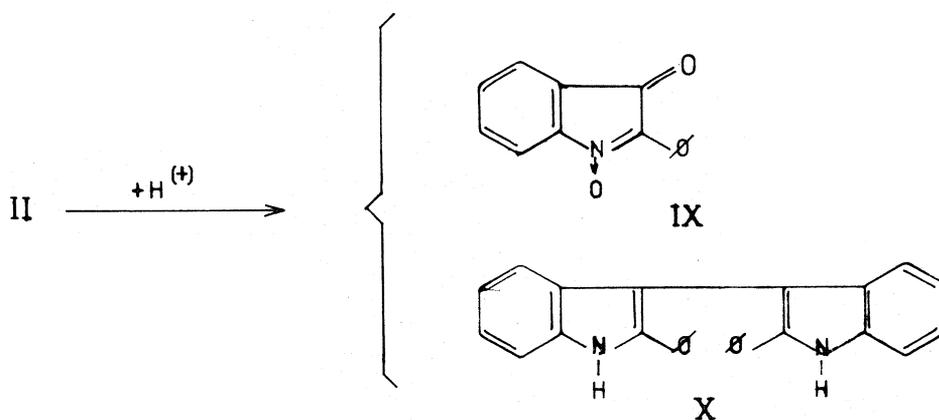
VIII

(6) « An. », 615, 99 (1958); « Chem. Abstr. », 53, 9192 (1959).

(7) S. I. WEISMAN, « J. Physic. Chem. », 57, 504 (1953).

(8) Gli spettri E.S.R. sono stati registrati nell'Istituto di chimica fisica dell'Università di Padova, diretto dal prof. G. Giacometti, ed i risultati di tali ricerche verranno pubblicati in altra sede.

Il bis-nitrone (II) mostra alcune proprietà chimiche che si avvicinano a quelle del difenilnitrossido (radicale libero a vita lunga) ⁽⁹⁾, proprietà che possono riferirsi a quelle dei radicali liberi. La soluzione in diossano viene decolorata, quasi istantaneamente, dalla fenilidrazina, dalla 2, 2'-idrazopiridina, dall'idrochinone e dall'acido ascorbico, e le soluzioni acide di ioduro potassico mettono in libertà iodio ⁽¹⁰⁾. Come il difenilnitrossido può dar luogo a reazioni di «disproporzionamento». La soluzione concentrata in diossano del bis-nitrone (II), intensamente colorata, addizionata di qualche goccia di acido cloridrico concentrato, si decolora nello spazio di 48 ore ed assume un colore rossastro trasparente. Per evaporazione del diossano e per cromatografia, su allumina Merk, della soluzione benzenica residuale, si isolano i prodotti di ossido-riduzione simultanea: il fenilissatogeno (IX) ed il bis-indolil-derivato (X):



Come il difenilnitrossido, anche il bis-nitrossido (VIII) (bis-nitrone (II)), può dar luogo ad un «disproporzionamento» spontaneo, in soluzione eterea. Nella reazione dell'1-ossi-2-fenilindolo con estere dietil-azo-dicarbonico e con N-nitrosodifenilammina in etere etilico, si isolano accanto al bis-nitrossido (II), che è il prodotto principale della reazione, piccole quantità di fenilissatogeno ⁽¹¹⁾ e di bis-indolil-derivato.

È interessante il caso che qui riferiamo, della reazione dell'1-ossi-2-fenilindolo con tetracetato di piombo in benzolo anidro all'ebollizione, in cui si

(9) H. WIELAND e K. ROTH, «Ber.», 53, 210 (1920).

(10) Quest'ultima proprietà ricorda da vicino quella degli ossazirani (incolori), considerati tautomeri elettronici dei nitroni, i quali si differenziano da questi per la loro proprietà ossidante, essi infatti mettono in libertà iodio da una soluzione acida di ioduro potassico (W. D. EMMONS, «J. Am. Chem. Soc.», 79, 5739 (1957); R. BONNETT, V. M. CLARK e A. R. TODD, «J. Chem. Soc.», 1959, 2102; E. SCHMITZ, in A. R. KATRITZKY, *Advances in Heterocyclic Compounds*, Academic Press, London 1963, vol. II, p. 85).

(11) Fenilissatogeno, assieme al bis-nitrone, è stato isolato anche nella reazione dell'1-ossi-2-fenilindolo con nitrito di amile in etere etilico (T. AJELLO, «Gazz. chim. ital.» 69, 646 (1939)).

isolano i soli prodotti di « disproporzionamento » (IX) e (X) e neppure tracce del bis-nitrone (II).

Anche il bis-nitrone (I), in soluzione di diossano viene decolorato dalla fenilidrazina e dall'acido ascorbico - la reazione è più lenta del caso precedente - e mette in libertà iodio da una soluzione acida di ioduro potassico. La soluzione in diossano viene decolorata lentamente da qualche goccia di acido cloridrico concentrato fino ad assumere una colorazione rossastra trasparente. Per evaporazione del diossano si ottiene un residuo, nel quale abbiamo identificato, per ora, il fenilisatogeno.