
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARTINO COLONNA, PAOLO BRUNI

Nitrossido radicale libero da 1-ossi-2-fenil-indolo ed 1-ossido-4-nitrosopiridina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 872–874.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_872_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

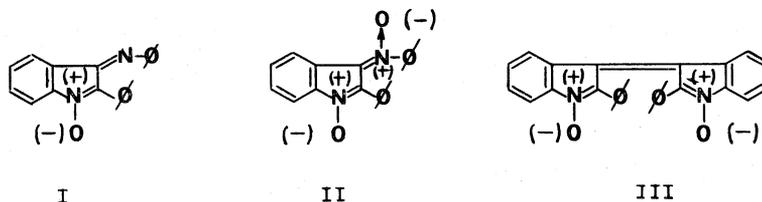
<http://www.bdim.eu/>

Chimica organica. — *Nitrossido radicale libero da 1-ossi-2-fenil-indolo ed 1-ossido-4-nitrosopiridina* ^(*). Nota di MARTINO COLONNA e PAOLO BRUNI, presentata ^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Following our previous results, the reaction of 1-oxy-2-phenyl-indole with 4-nitroso-pyridine-1-oxide is now reported. The formation of the indolic di-N-oxide (III), previously isolated from other experiments, and of the indolic-pyridinic-di-N-oxide (VI), together with several other compounds, is demonstrated.

As in the case of (III), the E.P.R. spectrum, in benzene and in tetrahydrofuran, of the mixed di-N-oxide (VI) shows the presence of odd electrons.

A continuazione delle precedenti ricerche sull'argomento ⁽¹⁾, riferiamo nella presente Nota sulla reazione dell'1-ossi-2-fenil-indolo con 1-ossido-4-nitrosopiridina. Venne allora dimostrato che l'1-ossi-2-fenilindolo, considerato come *en*-idrossilammina ciclica, nella reazione con nitrosobenzolo può dar luogo ad una reazione di somma, con eliminazione di acqua, ed una reazione «redox» sull'addotto intermedio di reazione e sull'1-ossi-2-fenilindolo. Dall'addotto di reazione si possono cioè generare l'anile (I) ed il *bis*-nitrone misto (II), mentre dalla reazione «redox» sull'1-ossi-2-fenilindolo si forma il *bis*-nitrone simmetrico (III).



Questi nitroni (II) e (III), intensamente colorati, sono risultati nitrossidi radicali liberi stabili, come mostrano gli spettri di risonanza paramagnetica elettronica ⁽²⁾.

Incoraggiati dai risultati finora conseguiti, abbiamo voluto estendere la reazione dell'1-ossi-2-fenilindolo ad altri nitroso-composti (*p*-nitroso-toluolo, *p*-nitroso-anisolo etc.) anche in relazione al fatto che negli arilnitrossidi di

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

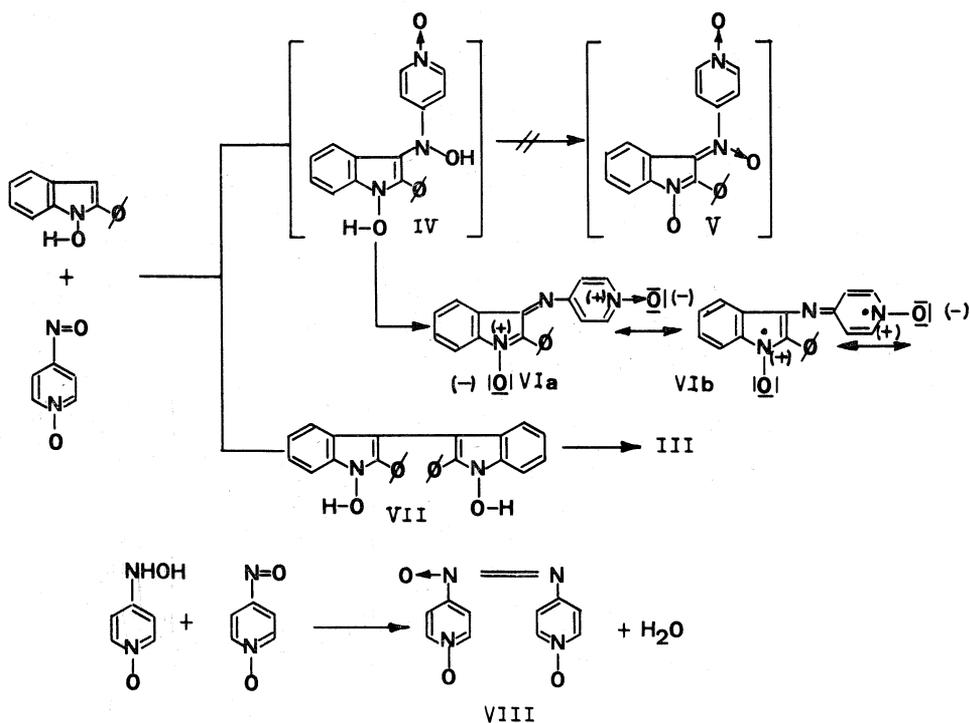
(**) Nella seduta del 14 maggio 1966.

(1) M. COLONNA e P. BRUNI, questi « Rendiconti » (VIII), 37, 461 (1964).

(2) Gli spettri R.P.E. sono stati registrati presso l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Padova.

Wieland⁽³⁾, la presenza di particolari sostituenti in posizione para rispetto all'azoto, diminuiscono o accrescono la vita media dei corrispondenti nitrossidi radicali, rispetto al difenilnitrossido. Noi riferiamo qui soltanto sulla reazione con un particolare nitroso-derivato aromatico, l'1-ossido-4-nitroso-piridina.

I fatti che anche in questo caso si verificano, praticamente non si discostano molto da quelli già osservati nella reazione con nitrosobenzolo. Dalla reazione in etere etilico, nel rapporto molecolare di 1 : 1, vengono svelati, per cromatografia su strato sottile di gel di silice, ed identificati vari prodotti: piccole quantità di fenilisatogeno, N, N'-diossido-4,4'-azossi-piridina (VIII), N, N'-diossi-2,2'-difenil-3,3'-diindolile (VII) ed un prodotto cristallino intensamente colorato, quasi nero, con riflessi metallici, p.f. 252-253°, i cui dati analitici corrispondono al *bis*-N-ossido misto (VI). Ripetendo la reazione nel rapporto molecolare di 1 : 3, si ottengono praticamente gli stessi prodotti con il *bis*-nitrone (III) al posto dell'N, N'-diossi-derivato (VII); si ottiene inoltre, in piccole quantità, un prodotto giallo, p.f. 161-162°, che non è stato ancora identificato. La differenza sostanziale dalla reazione con nitrosobenzolo sta nel fatto che nel nostro caso non si ottiene il tri-N-ossido (V), che ci si poteva attendere dalla reazione « redox » sull'addotto intermedio di reazione.



(3) W. HÜCKEL, *Theoretical Principle of Organic Chemistry*, Elsevier Publishing Co., London 1955, vol. I p. 199.

L'esame degli spettri di risonanza paramagnetica elettronica del prodotto (VI), in benzolo e tetraidrofurano, indica con grande evidenza la presenza di elettroni «spaiati» (4). Esso presenta inoltre le stesse caratteristiche chimiche dei nitrossidi radicali (II) e (III): in soluzione di diossano viene decolorato dalla fenilidrazina e dall'idrazobenzolo e mette in libertà iodio dalle soluzioni acide di ioduro potassico.

Alla luce dei risultati conseguiti non siamo in grado di stabilire se il fenilidrogeno che si ritrova fra i prodotti di reazione provenga dal «disproporzionamento» del *bis*-nitrone (III), nella forma nitrossido, o dal nuovo nitrossido radicale (VI).

(4) Lo spettro R.P.E. di questo nitrossido è stato registrato presso l'Istituto di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Bologna dal dott. L. Lunazzi che vivamente ringraziamo.