

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

MARTINO COLONNA, PAOLO BRUNI

**Nitrossidi radicali indolici. Ossidazione del toluene,  
tetralina ed anisolo con bis-indolil-nitrossido radicale**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.4, p. 524–526.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_42\\_4\\_524\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_4_524_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)*

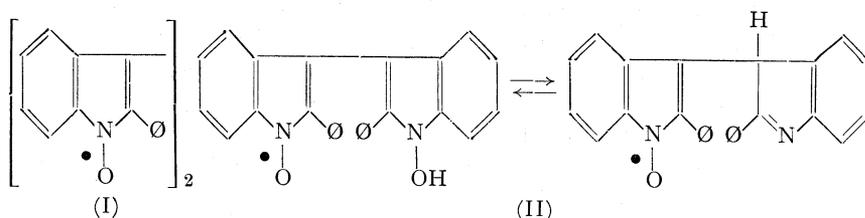
*SIMAI & UMI*

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

**Chimica organica.** — *Nitrossidi radicali indolici. Ossidazione del toluene, tetralina ed anisolo con bis-indolil-nitrossido radicale* (\*).  
Nota di MARTINO COLONNA e PAOLO BRUNI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The stable di-indolyl-nitroxide radical, m. p. 225°C, oxidizes boiling toluene to benzyl-alcohol and benzaldehyde, hot tetralin to  $\alpha$ -tetralone, boiling anisole to phenol and formaldehyde. In these reactions 2,2'-diphenyl-3,3'-di-indole and traces of 2-phenyl-indole are formed.

In precedenti ricerche è stato preparato il bis-indolil-nitrossido, p.f. 225°C, colorato in nero-verde, il cui spettro di risonanza paramagnetica elettronica (R.P.E.) presenta i segnali di un nitrossido-radicale libero (1). Sulla scorta della conoscenza del bis-benzoimmidazol-nitrossido paramagnetico (2), noi abbiamo attribuito al bis-indolil-nitrossido la struttura (I). Un successivo esame dello spettro R.P.E., in soluzione di 4,4'-azossianisolo alla temperatura di cristallo-liquido, secondo una nuova tecnica (3), mostra un comportamento spettroscopico di mono-nitrossido (II), derivante probabilmente da (I) che può aver strappato idrogeno dai solventi nelle operazioni di preparazione e di purificazione (4).



Sulla presenza di questo idrogeno in più, ammesso dagli spettroscopisti, si oppongono alcune considerazioni che ci fanno ritenere tutt'altro che chiarita la questione del bis-indolil-nitrossido radicale da noi ottenuto:

a) la preparazione e le operazioni di purificazione del bis-indolil-nitrossido radicale, p.f. 225°C, sono state condotte in etere etilico e benzene anidri;

b) lo spettro I.R. del bis-indolil-nitrossido non mostra nessuna banda da attribuire ad —OH, che compare invece nell'1-ossi-2-fenilindolo e nel N,N'-diossi-2, 2'-difetil-bis-indolo (leucoderivato);

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

(\*\*) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

(1) Questi « Rendiconti », 37, II, 461 (1964).

(2) R. KUHN e W. BLAU, « An. », 615, 99 (1956).

(3) N. R. PALLE, G. R. LUCKURST, H. LEMAIRE, Y. MARECHAL, A. RASSAT e P. REY, « Molec. Phys. », 11, 49 (1966).

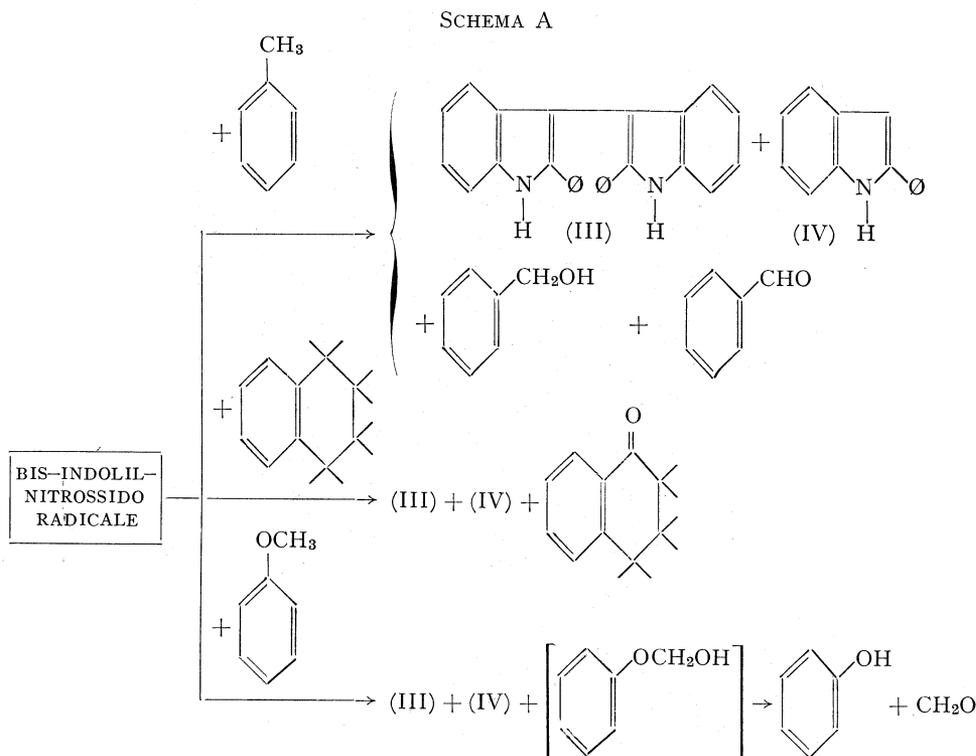
(4) Comunicazione privata del dott. G. R. LUCKURST dei Laboratori della VARIAN di Zurigo.

c) nella riduzione catalitica del bis-indolil-nitrossido si ha consumo di 1 mole di idrogeno per 1 mole di bis-indolil-nitrossido, con formazione quantitativa del solo leucoderivato;

d) mescolando, in benzene anidro privo di ossigeno a temperatura ambiente, 2 moli di 1-ossi-2-fenilindolo per 1 mole di bis-indolil-nitrossido, si ottiene unicamente e quantitativamente il leuco-derivato (5).

Il bis-indolil-nitrossido, p.f. 225°C, come è stato già detto (6), ossida la fenilidrazina (benzolo e N<sub>2</sub>) e l'idrazobenzene (azobenzene) con formazione del leuco-derivato. Tale reazione non è specifica dei nitrossidi radicali poiché, come noi stessi abbiamo dimostrato (7), anche gli N-ossidi-2-fenil-3-arilimmino-indoli vengono ridotti dalla fenilidrazina e dall'idrazobenzene.

Reazione specifica dei nitrossidi-radicali si può ritenere invece quella del bis-indolil-nitrossido con toluene, tetralina ed anisolo, che qui riferiamo. Scaldando a ricadere il bis-indolil-nitrossido con toluene si osserva una graduale decolorazione della soluzione iniziale colorata in bruno. Dopo allontanamento del toluene in eccesso, rimane un olio scuro, nel quale sono stati identificati vari prodotti (Schema A): 2, 2'-difenil-3, 3'-bis-indolo (III), alcool benilico (gas-cromatografia), aldeide benzoica (gas-cromatografia e fenilidrazone) ed infine tracce di 2-fenilindolo (IV).



(5) L. MARCHETTI e V. PASSALACQUA, ricerche inedite.

(6) M. COLONNA e P. BRUNI, «Gazz. chim. ital.», 95, 1172 (1965).

(7) M. COLONNA e P. BRUNI, ricerche inedite.

Analoghi risultati si conseguono con la tetralina, ed il tempo necessario alla completa decolorazione della soluzione (temperatura di riscaldamento 140° circa) è di circa venti minuti. Anche in questo caso (Schema A) i prodotti principali della reazione sono il bis-indolo (III) ed  $\alpha$ -tetralone (caratterizzato per gas-cromatografia e come 2,4-dinitrofenilidrazone), accanto a tracce di 2-fenilindolo.

La reazione dell'anisolo, condotta all'ebollizione in atmosfera di azoto, conduce sempre al bis-indolo (III) accanto a tracce di 2-fenilindolo, si nota svolgimento di formaldeide, che viene raccolta su acqua e caratterizzata, e nel liquido di reazione, dopo concentrazione, si identifica il fenolo. La reazione dell'anisolo col bis-indolil-nitrossido si svolge in un primo tempo con l'ossidazione del metile del metossile e successivamente si ha decomposizione in fenolo e formaldeide (Schema A), analogamente a quanto avviene nella reazione dell'anisolo con tetracetato di piombo <sup>(8)</sup>.

(8) R. CRIEGEE, in K. B. WIBERG, *Organic Chemistry*, Academic Press, London 1965, vol. 5-A, p. 330.