
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA

Ossidazioni delle monoalchilidrazine: monometilidrazina. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 425–430.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_425_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*

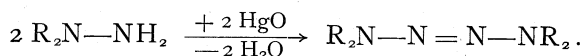
<http://www.bdim.eu/>

Chimica organica. — *Ossidazioni delle monoalchilidrazine: monometilidrazina.* Nota I (*) di LIVIO CAMBI ed ERNESTINA DUBINI PAGLIA, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

1. Nel corso delle ricerche da noi già comunicate, e ancora in atto, riguardanti le reazioni dell'idrazina con gli alogenuri degli elementi del IV gruppo, abbiamo verificato che l'idrazina stessa può ridurre gli alogenuri di germanio, stagno, titanio dalla valenza 4 alle valenze inferiori ⁽¹⁾, con formazione di derivati idrazinici ed azinici ⁽²⁾.

L'azione riducente dell'idrazina, nei saggi da noi compiuti, portava ad azoto, come si attua in genere con gli ossidanti, soprattutto in mezzo alcalino. Nel corso delle nostre ricerche con la monometilidrazina, su gli alogenuri predetti, abbiamo notato notevoli variazioni, sia rispetto alla composizione dei prodotti gassosi, sia per la natura dei derivati azotati metalloidici ottenuti, oltre alla presenza del radicale metilico. Si è imposta perciò la ricerca sistematica di cui presentiamo in via preliminare, i risultati ottenuti con la monometilidrazina.

Dalle vecchie esperienze di E. Fischer e di E. Renouf ⁽³⁾ risultava che le dialchilidrazine asimmetriche si ossidano, quasi quantitativamente, a tetrazani tetrasostituiti:



Per le monoalchilidrazine in genere, non si hanno notizie in merito ai prodotti ed ai processi di ossidazione. Era noto soltanto che avevano potere riducente, pur con la vasta letteratura sui prodotti di ossidazione cui rimandiamo. ⁽⁴⁾

Le esperienze che presentiamo riguardano le ossidazioni con Ag₂O; Cu₂O; HgO; PbO₂; MnO₂, in mezzo acquoso, eccettuate quelle con HgO eseguite anche in solventi non acquosi: etere, tetraidrofurano, diossano. In una prossima Nota, riferiremo sulle ossidazioni operate da alogenuri in soluzioni non acquose.

(*) Ricerche eseguite presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzione C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

(1) L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, questi « Rend. », XXXII, 13 (1962); Idem, XXXII, 152 (1962); L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e L. ZANDERIGHI, Idem XXXIII, 389 (1962).

(2) Lo stagno passa a bivalente; il germanio a bivalente e forse anche a monovalente; il titanio a trivalente e bivalente.

(3) E. FISCHER, « A. », 199, 319 (1879); E. RENOUF, « Ber. » 13, 2173 (1880).

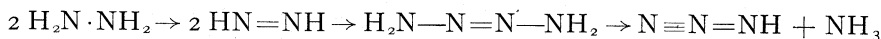
(4) È opportuno richiamare che alla mole delle ricerche compiute non corrisponde in genere l'approfondita ricognizione del meccanismo dei processi stessi.

2. L'OSSIDAZIONE DELLA IDRAZINA, dobbiamo richiamarla per le interpretazioni che seguono. In mezzo alcalino può procedere, come ben noto, quantitativamente:



L'ossidazione con acqua ossigenata può generare N_3H e il processo venne interpretato da Brown e Overmann e anche da Sommer ⁽⁶⁾ supponendo la formazione intermedia di ac. nitroso che può reagire con l'idrazina per generare l'acido azotidrico, come Angeli ha attuato nel 1893 ⁽⁷⁾.

Angeli stesso ha confutato però questa interpretazione, in base al comportamento dell'acido azodicarbonico di Thiele, indicando la probabilità che l'idrazina con H_2O_2 subisse la ossidazione primaria a diimmide e che da questa si formasse l'acido azotidrico:



Nelle ossidazioni dell'idrazina da noi pure studiate, con gli alogenuri predetti, non abbiamo finora riconosciuta la formazione di N_3H , ma non possiamo neppure escluderla, come discuteremo in seguito.

Con Angeli, rimane comunque acquisita la grande probabilità della formazione degli intermedi: diimmide e tetrazano.

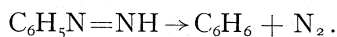
3. LE OSSIDAZIONI DELLA MONOMETILIDRAZINA. – Le nostre esperienze si riassumono:

a) *L'ossidazione a metano* si attua con Cu_2O in mezzo alcalino, per il 60 % rispetto all'idrazina di partenza, con altri prodotti collaterali di cui diremo. Con Ag_2O ne ottenemmo il 28 %. Il metano è presente, anche se in alcuni casi in percentuali limitate, in quasi tutte le reazioni da noi studiate.

La reazione può ricondursi alla metildiimmide intermedia:



È generale, si verifica per la stessa fenilidrazina, con formazione di benzolo: la fenilimmide venne riconosciuta da Angeli ⁽⁹⁾:



(5) La complessità del processo di ossidazione può provenire anche dalle note autoscissioni esotermiche che conducono a N_2 , H_2 , NH_3 oppure a NH_3 e H_2 , particolarmente per l'azione di catalizzatori metallici.

(6) BROWN e OVERMANN, « J. Am. Chem. Soc. », 38, 285 (1916); SOMMER, « Z. anorg. Ch. », 96, 75 (1916).

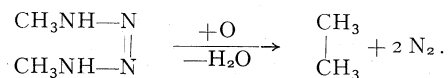
(7) « Gazz. Chim. it. », 23, (II), 292 (1893); questi « Rend. », XXVII (V), 389 (1918).

(8) Usiamo per le valenze gli schemi formali di Angeli.

(9) In merito rimandiamo alla Memoria di ANGELI: *Ricerche e considerazioni sopra la struttura dei diazocomposti*, « Gazz. Chim. It. », 60, 352 (1930).

b) *L'ossidazione a etano.* — L'etano appare in quasi tutti i processi da noi finora studiati. Con Cu_2O in alcali ne verificammo la formazione del 24 % sempre rispetto alla monometilidrazina; con Ag_2O il 38 %, in presenza di alcali; senza alcali, il 12 %. Non ne riscontrammo con HgO . Tipico è il comportamento di MnO_2 , in acqua, senza alcali: l'idrocarburo ha raggiunto il 99 %, con l'1 % circa di metano. Per contro PbO_2 ne produce tracce: 0,5 %.

L'interpretazione del processo, allo stato delle nostre ricerche, deve limitarsi alla ipotesi probabile della formazione intermedia del tetrazano ⁽¹⁰⁾. Cioè, supponiamo



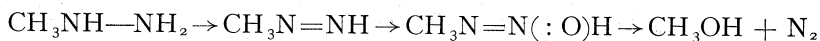
La catena tetrazanica per ossidazione genererebbe azoto e il radicale CH_3 che si dimerizza ⁽¹¹⁾.

È noto che in alcune ossidazioni della fenilidrazina si produce il bifenile, unitamente ad altri prodotti.

c) *L'ossidazione ad alcool metilico.* — Il metanolo, assieme ad altri prodotti, appare praticamente in tutte le reazioni da noi seguite. Le più alte percentuali le osservammo con HgO in presenza di alcali: dal 70 all'80 %; con Ag_2O senza alcali per il 77 %, con alcali per il 40 % circa. Con Cu_2O e alcali scende al 15 %.

È noto che la fenilidrazina con ossidanti vari può generare fenolo.

Noi interpretiamo la formazione del metanolo con il processo probabile, vicino a quelli che conducono al diazometano, da noi finora non riscontrato:



Non si può escludere il processo radicalico



Avvertiamo a questo punto che, in tutti i casi, il metanolo è accompagnato da CO e CO_2 , il che porta a considerare la formazione intermedia di CH_2O e HCOOH .

d) *L'ossidazione a dimetilmercurio.* — Abbiamo verificato che HgO in etere o in tetraidriformano genera dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ per circa il 5 %. Il processo è complesso, si sviluppa azoto, si formano azoto e altri prodotti collaterali.

Con la fenilidrazina E. Fischer verificò la formazione del difenilmercurio $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ⁽¹²⁾ per il 14-18 %, unitamente ad azoto e anilina. Lo stesso Autore

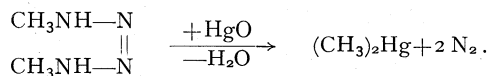
(10) L'ipotesi si basa sul fatto generale dell'ossidazione delle dialchilidrazine asimmetriche e sulle osservazioni di Angeli già citate.

(11) Il processo avrebbe un'analogia lata con le ossidazioni degli acidi della serie acetica, ad esempio con il tetracetato di piombo, o all'anodo (Kolbe).

(12) « An. » 199, 319 (1879).

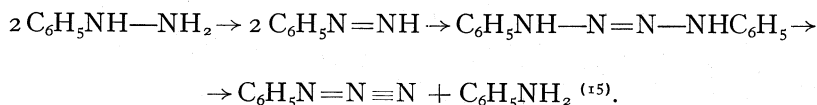
notava la probabile formazione di $(C_2H_5)_2Hg$ dalla etilidrazina, che però non descrisse ⁽¹³⁾.

Noi giudichiamo che la formazione del composto metallorganico si allacci a quella dell'etano, alla formazione intermedia del radicale CH_3 . Si possono formulare varie ipotesi: noi consideriamo la seguente per gli sviluppi delle nostre esperienze, ammettendo ancora l'intervento del tetrazano.



e) *Prodotti azotati laterali.* – Particolarmente con HgO in acqua, abbiamo verificato la formazione di piccole quantità di monometilammina, minori dell'1 %, corrispondente all'anilina che appare nelle ossidazioni della fenilidrazina, anche accompagnata dalla fenilazide $C_6H_5N_3$. Noi non abbiamo riscontrata finora la presenza di CH_3N_3 .

Sottolineiamo però l'interesse della formazione della fenilazide osservata da E. Fischer ⁽¹⁴⁾: questa rientra nello schema di Angeli che abbiamo ricordato all'inizio e adottato:



Nelle ossidazioni con HgO , abbiamo condensato dai prodotti gassosi tracce di metilcarbilammina che riconoscemmo anche con l'ossidazione ad isocianato. Evidentemente il prodotto deriva dalla metilammina e dai derivati formici, di cui pure notammo la presenza in tracce, sfuggiti all'azione ossidante dell'ossido metallico.

Nelle ossidazioni con HgO abbiamo condensato dai prodotti gassosi tracce di metilcarbilammina, che riconoscemmo anche con l'ossidazione ad isocianato. Evidentemente il prodotto deriva dalla metilammina e dai derivati formici, di cui pure notammo la presenza in tracce.

4. L'INFLUENZA DELL'OSSIDANTE sui prodotti ottenuti dalla monometilidrazina è ragguardevole. Riportiamo la tabella seguente, riassuntiva delle nostre determinazioni:

(13) L'intervento della « mercurazione » appare anche nelle ossidazioni delle dialchilidrazine asimmetriche con HgO . Nel tetraetiltetrazano di Fischer, Wieland e Fressel hanno riscontrato la presenza di un prodotto mercuriale che hanno isolato senza poterne precisare la natura (« An. », 392, 140 (1912)).

(14) « An. », 190, 98 (1870).

(15) ANGELI, « Gazz. Chim. It. », 60, 373 (1930). Per l'azide conserviamo le valenze formali di Angeli.

OSSIDANTI	PRODOTTI DI REAZIONE IN MOLI/I CH ₃ NH—NH ₂						
	CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ OH	CO	CO ₂	N ₂	(CH ₃) ₂ Hg
Ag ₂ O in acqua . . .	0,05	0,06	0,77	—	0,06	1,00	—
Ag ₂ O in KOH 5 % .	0,28	0,19	0,338	—	—	0,998	—
Cu ₂ O in KOH 5 % .	0,60	0,121	0,154	—	—	0,995	—
HgO in KOH 5 % . .	0,013	—	0,71	0,37	—	0,993	—
PbO ₂ in acqua . . .	0,15	0,005	0,82	—	—	0,975	—
MnO ₂ in acqua . . .	0,01	0,99	—	—	—	1,00	—
MnO ₂ in KOH 5 % .	0,008	0,78	0,208	—	—	1,00	—

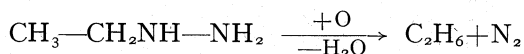
Sottolineiamo in merito che nel solo caso di MnO₂ in acqua si produce quasi esclusivamente C₂H₆, oltre l'azoto, e che CH₃OH appare frequente in alte percentuali; con PbO₂ si presenta il massimo rendimento: 82 %.

Le semplici considerazioni termodinamiche non sono sufficienti ad interpretare l'andamento delle ossidazioni, recanti in genere a prodotti multipli attestanti ragguardevole intervento dei fattori cinetici. D'altra parte il pH del mezzo influenza sempre l'andamento delle reazioni per evidente intervento soprattutto sull'ossido ossidante.

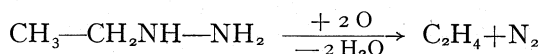
Da una sommaria ricognizione, assumendo per la monometilidrazina, endotermica, il valore di 12,7 Cal, quale reso noto di recente ⁽¹⁶⁾, in base ai calori di formazione degli idrocarburi e degli ossidi, risulta che la massima tonalità termica si verifica per l'etano con MnO₂ per il metanolo con Ag₂O e PbO₂, in relativo accordo con i massimi rendimenti osservati per i due prodotti con gli ossidi stessi.

Su gli aspetti termodinamici e cinetici ritorneremo in seguito con lo sviluppo delle nostre ricerche.

Per le alchilidrazine superiori abbiamo sperimentato con il monoetil derivato. Dai risultati conseguiti debbo segnalare la formazione, con alcuni ossidanti ad esempio HgO, MnO₂, di *etilene* oltre l'etano e sensibili percentuali di alcol etilico. Cioè l'etano può ancora riportarsi al processo:



l'ossidazione ad alcol all'analogo accennato per l'alcol metilico dalla monometilidrazina; affatto caratteristica è invece la formazione di olefine



Con ulteriori indagini confido di chiarire il meccanismo del processo.

(16) V. A. KNIGHT JR., «Hydroc. Proc. Petroleum Ref.», 41, II, 179 (1962).

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo impiegato monometilidrazina purificata e anidra (per esempio $87,5^{\circ}\text{C}$). Gli ossidi usati erano puri, controllati all'analisi, alcuni anche da noi preparati allo stato di alta purezza. Li abbiamo impiegati dopo essiccamento a 90° circa.

In tutti i casi si è operato in soluzioni acquose. Per i saggi con alcali usammo KOH 2 n. Con HgO sono stati usati come solventi anche l'etere ed il tetra-idrofurano per l'indagine sulla formazione del dimetilmercurio.

Le determinazioni quantitative vennero compiute usando un matraccio da 200 ml, collegato con una buretta gasometrica, e con tubazione per introdurre CO_2 alla fine delle decomposizioni, attuate facendo pervenire la metilidrazina sulla sospensione in acqua o in alcali dell'ossido ossidante in eccesso. A seconda dei casi, la reazione avveniva nel vuoto oppure in atmosfera di CO_2 .

I gas prodotti, spostati in generale in corrente di CO_2 , prima di pervenire alla buretta di misura, passavano attraverso un serpentino refrigerante in ghiaccio e sale, e dopo in altro ad anidride carbonica solida e metanolo.

I componenti gassosi, compresa la frazione di metanolo non condensata, vennero dosati con l'analisi cromatografica per gas e vapori al *fractovap*.

I risultati riferiti ad 1 mol. di m. metilidrazina, sono riportati nella tabella sopra esposta. Risultano da numerose misure concordanti, dalle quali abbiamo dedotto l'errore probabile del 5 % circa in più o in meno.

Gli equivalenti di ossidazione vennero determinati dosando in genere l'eccesso di ossido residuo. I valori corrispondevano ai dati della tavola sopra riportata. Le ossidazioni a CH_4 comportano 2 equivalenti (1 O); a C_2H_6 richiedono 3 equivalenti (1,5 O); a CH_3OH corrispondono a 4 equivalenti (2 O), come è semplice dedurre.

Per il caso particolarmente interessante della formazione di $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, si sono presentate le ovvie difficoltà del dosaggio per la volatilità e la relativa scarsità della resa. Lo abbiamo dosato trasformandolo in CH_3HgI , mediante azione di iodio in soluzione eterea diluita; ottenemmo lo ioduro fondente a 144°C , in accordo con la letteratura.

Ringraziamo infine per la loro valida collaborazione sperimentale il dott. Gianangelo Bargigia e Pietro Pozzi.