
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA

La scissione ad acido cianidrico di alcuni derivati idrossilammin-O-sostituiti. Nota V

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.4, p. 454–456.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_4_454_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/>

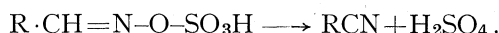
Chimica. — *La scissione ad acido cianidrico di alcuni derivati idrossilammin-O-sostituiti*^(*). Nota V di LIVIO CAMBI e GIANANGELO BARGIGIA, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

Presentiamo la Nota V, in ordine di tempo, collegata alle precedenti di questo Laboratorio, sulla reattività dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico ⁽¹⁾.

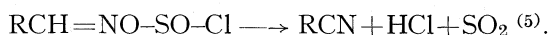
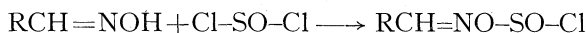
I. E. Sommer e collab. ⁽²⁾ hanno individuato le reazioni dell'acido stesso con aldeidi e chetoni:



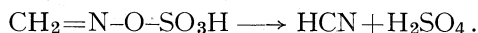
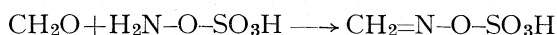
Gli stessi Autori hanno osservato che gli acidi ossimo-solforici si scindono a nitrili:



Il processo è affatto analogo a quello noto da antica data, attuato fin dal 1895 da C. Moureu ⁽⁴⁾ per azione sulle ossime del cloruro di tionile, con l'intervento probabile di un derivato solfinico, intermedio, analogo agli ossimo-solfati:



La reazione fra aldeide formica e l'acido isoidrossilammin-monosolfonico non era stata indagata. Il prodotto primario è instabile e noi abbiamo osservato che genera HCN, con rendimenti fino al 98 % rispetto all'isoacido impiegato. Si attua in mezzo alcalino il processo:



(*) Ricerca eseguita presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano con sovvenzioni C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 aprile 1965.

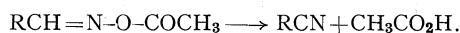
(1) L. CAMBI e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXIV, 587 (1964); L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, idem, XXXVI, 747 (1964); E. DUBINI PAGLIA, G. RICCA e G. BARGIGIA, « La Chimica e l'Industria », 47, maggio (1965); E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXVIII, 505 (1965).

(2) E. SOMMER, O. F. SCHULZ e M. NASSAU, « Zeit. anorgan. Ch. », 147, 142 (1925).

(3) Da noi indagati con gli spettrogrammi nell'I.R.; vedi E. DUBINI PAGLIA, G. RICCA e G. BARGIGIA, loc. cit.

(4) « Bull. Soc. Chim. » (3), 11, 1067 (1895).

(5) L'intervento di un derivato acilico intermedio appare generale, così per azione dell'anidride acetica:

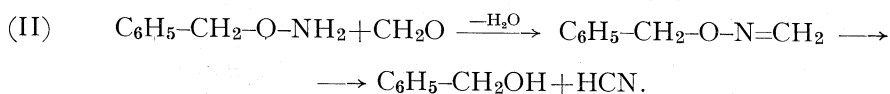
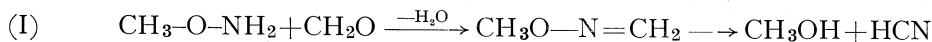


Come esporremo in seguito, impiegammo questa reazione anche per svelare rapidamente, in modo quasi quantitativo, l'isoacido in via di decomposizione con gli alcali.

* * *

La scissione ad acido cianidrico appare generale anche per le idrossilammine-O-alchilsostituite, fatto questo finora non notato.

La ricerca è in sviluppo, ma abbiamo già individuato, anche dal lato quantitativo, le reazioni seguenti:



I rendimenti rispetto alle idrossilammine impiegate salgono all'80 %.

Dobbiamo concludere che, dai dati sperimentali sopra esposti, appare generale l'attitudine spiccata dei derivati formaldeidici delle idrossilammine-O-sostituite, a scindersi ad acido cianidrico.

Sussistono anche altri caratteri chimici peculiari comuni all'isoacido ed alle idrossilammine-O-monosostituite, ad esempio la stabilità ad alcuni ossidanti come il Fehling e analoghi, che li differenzia dalle idrossilammine-N-monosostituite e dalla idrossilammina stessa.

2. ESPERIENZE.

1° Reazione della formaldeide con l'acido isoidrossilammin-monosolfonico.

Abbiamo fatto reagire in soluzione acquosa CH_2O e $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ in presenza di KOH nei rapporti equimolecolari. I maggiori rendimenti in HCN li ottenemmo introducendo lentamente la soluzione di formaldeide e KOH in quella dell'isoacido (0,5 mol.), riscaldando infine a 90°C per 10'. Dopo raffreddamento venne dosato il cianuro potassico formatosi: è risultato il rendimento del 98 % in HCN rispetto all'isoacido di partenza.

La formaldeide reagisce anche con soluzioni alcalinizzate dell'isoacido 0,25 mol/2 Mol KOH, a 2°. I rendimenti in HCN decrescono col tempo, a partire dall'alcalizzazione: dopo 30' scendono al $30 \div 34$ %.

Tale comportamento attesta che la reazione dipende dalla presenza dell'isoacido nella forma $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ o analoga.

2° Scissione della metil-O-idrossilammina.

Alla soluzione acquosa molare di $\text{CH}_3\text{O}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ e CH_2O , nel rapporto equimolecolare, si aggiunge NaOH lentamente, nel rapporto di 1 : 1 mol rispetto alla metossiammina, poi altre 6 mol di NaOH e si mantiene a 80°C per circa 6 ore.

Il dosaggio finale dell'HCN, come cianuro sodico, ha indicato la resa dell'80 %. Il rendimento in alcool metilico, nella soluzione acquosa stessa, determinato al gascromatografo (colonna Carbowax 1500), è risultato dell'88 %, sempre in riferimento alla metossiammina iniziale.

3° Scissione della benzil-O-idrossilammina.

Si ripete il precedente trattamento. Il riscaldamento a 80°C si prolunga a 10 ore. La titolazione del cianuro sodico, dopo estrazione con etere dell'alcool benzilico, attesta la resa del 79 % di HCN sulla idrossilammina usata.