
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA

Nuova sintesi delle monoalchil-O-idrossilammine da alcoli e acido isoidrossilammin-monosolfonico. Nota VI

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.5, p. 589–590.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_5_589_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/>

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta dell' 8 maggio 1965
Presiede il Presidente BENIAMINO SEGRE

NOTE DI SOCI

Chimica. — *Nuova sintesi delle monoalchil-O-idrossilammine da alcoli e acido isoidrossilammin-monosolfonico* ^(*). Nota VI di LIVIO CAMBI e GIANANGELO BARGIGIA, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

1. Abbiamo esteso le nostre indagini ⁽¹⁾ ai sali alcalini dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico, che abbiamo preparato da soluzioni metilalcoliche assolute dell'acido e da alcoli alcalini. Questi sali (Sommer) sono instabili. Notammo che il sale di sodio, in presenza di un eccesso di metilalcolato sodico, dà luogo ad una demolizione complessa, con formazione di diversi prodotti azotati basici, fra cui predomina, nelle condizioni che indicheremo in seguito, la metil-O-idrossilammina, $\text{CH}_3\text{O-NH}_2$, che abbiamo isolato con rese del 30 % rispetto all'isoacido impiegato.

Questa sintesi non risulta finora nota.

Avvertiamo che la presente comunicazione è preliminare. Intendiamo prendere data sull'argomento.

Le esperienze finora compiute riguardano soprattutto l'alcool metilico, ma abbiamo ottenuto risultati analoghi con altri alcoli e con fenoli, su cui riferiremo in seguito.

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

(**) Nella seduta del 10 aprile 1965.

(1) Rimandiamo alle nostre precedenti note apparse in questi « Rendiconti ».

2. La più semplice interpretazione della sintesi è quella della reazione di scambio secondo lo schema:



che in definitiva potrebbe riportarsi all'associazione



È probabile però che il processo sia più complesso e le nostre esperienze in atto tendono a definirlo.

3. ESPERIENZE. - Alla soluzione metilalcolica assoluta, di 5 gr di Na per 50 cc alcool, si aggiunge rapidamente la soluzione, pure metil-alcolica, dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico nel rapporto 2,5 Na/1 isoacido.

La reazione è immediata, esotermica, si sviluppa azoto: di poi si porta la soluzione ad ebollizione e si lascia a sè per 12-15 ore a temperatura ambiente. Si separa al filtro il precipitato salino. Si acidifica la soluzione con HCl a pH = 1 e si distilla l'alcool metilico. Si alcalinizza il residuo salino e si distilla frazionatamente. Nel distillato, teste, è contenuta la $\text{CH}_3\text{O-NH}_2$ che abbiamo riconosciuta con le reazioni tipiche:

formazione dell'estere della benzaldossima, dall'odore caratteristico (3);

formazione di acido cianidrico con la formaldeide (Cambi e Bargigia).

Inoltre dosammo la metil-ossi-idrossilammina al gascromatografo, confrontando i cromatogrammi con quelli del prodotto preparato con le sintesi ordinarie note.

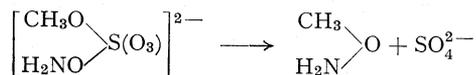
Infine, ottenemmo il cloridrato, purificato da alcool assoluto con precipitazione con etere assoluto; ottenemmo anche il picrato.

Sono risultati i seguenti dati analitici:

	trov. %	C 13,99;	H 6,95;	Cl 42,94;	N 16,86.
per $\text{CH}_3\text{ONH}_3\text{Cl}$	calc. %	14,36;	7,19;	42,50;	16,76
P.f.					148°.

	trov. %:	C 30,79	H 2,90;	N 20,13
per $\text{CH}_3\text{ONH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	calc. %:	C 30,45;	H 2,90;	N 20,30

(2) Può suppersi anche un'associazione primaria con successiva dissociazione:



(3) J. PETRACZEK, Ber. 16, 826 (1883).