
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO BARGIGIA

Ossidazioni di alchil idrossilammine-N e -O sostituite. Nota VIII

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.1-2, p.
100–105.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_1-2_100_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. — *Ossidazioni di alchil idrossilammine-N e -O sostituite* (*). Nota VIII (**) di ERNESTINA DUBINI PAGLIA e GIANANGELO BARGIGIA, presentata dal Socio L. CAMBI.

La presente Nota VIII di questo Laboratorio diretto da L. Cambi, fa parte della serie di ricerche sui composti ossigenati e idrogenati inferiori dell'azoto di cui ci occupiamo.

Ringraziamo anzitutto il nostro Direttore che ci ha consigliato l'indagine che presentiamo.

Rimandiamo alle precedenti pubblicazioni del nostro Laboratorio (1).

L'estensione delle esperienze ci ha portato all'esame del comportamento agli ossidanti della N-metilidrossilammina e della O-metilidrossilammina e di alcune altre ossiammine.

Questi processi finora non erano stati studiati o soltanto sommariamente. Estendemmo le indagini anche all'azione dell'acido isidrossilammin-mono-solfonico sulle idrossilammine su indicate.

Riassumiamo i risultati conseguiti:

1) *N-metilidrossilammina.*

a) *Ossidazioni con ossidi vari inorganici.*

Abbiamo sperimentato con Ag_2O , HgO , PbO_2 , MnO_2 , V_2O_5 a pH diversi, e con la soluzione di Fehling. Ci siamo soffermati soprattutto sull' Ag_2O , per la maggiore semplicità del processo e la più agevole indagine analitico-quantitativa. In mezzo alcalino l'ossido agisce seguendo il processo che abbiamo individuato, sempre predominante:



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

(**) Pervenuta all'Accademia il 31 luglio 1965.

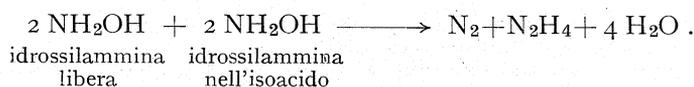
(1) L. CAMBI e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXIV, 587 (1964); L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, idem, XXXVI, 747 (1964); E. DUBINI PAGLIA, G. RICCA e G. BARGIGIA, « Chimica e Industria », 47, maggio 1965; E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXVIII, 505 (1965); L. CAMBI e G. BARGIGIA, idem, XXXVIII, 454 (1965); L. CAMBI e G. BARGIGIA, idem, XXXVIII, 589 (1965); G. BARGIGIA, idem, in corso di stampa.

L'ossidazione (II) è nota ⁽²⁾: la formaldeidrossima si ossida anche con permanganato ad acido formoidrossammico con rese elevate ⁽³⁾. In soluzione acquosa diluita, la formaldeidrossima permane monomera e osservammo che con Ag₂O si ossida quasi quantitativamente ad acido idrossammico. La reazione (III), come è stato comunicato nella Nota IV precedente, si può attuare pure quantitativamente: è generale per gli acidi idrossammici.

Le reazioni di ossidazione, a seconda delle modalità di esperienza relative, non decorrono sempre in modo quantitativo semplice: appaiono diversi prodotti secondari, metilammina, carbilammina, HCN con rendimenti variabili, ma scarsi. Dalle esperienze eseguite con MnO₂, PbO₂ in mezzo alcalino, è risultato sempre in prevalenza N₂O accanto a prodotti di ossidazione superiori dell'azoto; con HgO in ambiente alcalino e V₂O₅ in acido solforico si è ottenuto principalmente N₂, mentre con PbO₂ e MnO₂ in mezzo debolmente acido e con il liquido di Fehling si sono notate sensibili quantità di ossima, comunque nei diversi saggi le reazioni decorrevano con forti variazioni.

b) *Reazione con l'acido isoidrossilammin-monosolfonico.*

Queste reazioni presentano analogia con le precedenti, in quanto l'isoacido è, come noto, spiccato ossidante anche in mezzo alcalino. D'altra parte l'indagine interessava per le eventuali correlazioni con i processi da noi illustrati nella Nota II che hanno portato a riconoscere l'intervento di una reazione di formazione di N₂H₄ indipendente da quello di Sommer della addizione del radicale NH all'ammoniaca proveniente dalla autoscissione dell'isoacido. Il processo è stato teoricamente schematizzato:



Abbiamo in effetto riscontrato che si genera idrazina facendo agire l'isoacido sulla N-metilidrossilammina. In questo caso però le reazioni che intervengono sono molto più complesse: i prodotti predominanti sono N₂; CH₄; N₂H₄; NH₃. Inoltre abbiamo sempre riscontrato, nei distillati, la presenza di CH₂O e di HCN, anche se in quantità limitate; la stessa formazione di HCN deve riportarsi a quella della formaldeide, per la reazione con l'isoacido già illustrata in precedente Nota.

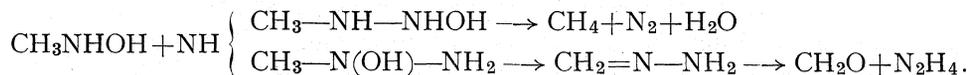
Nelle soluzioni acquose, da diversi saggi, abbiamo riscontrata la presenza di N₂H₄, anche come benzalazina, ma notammo che tali soluzioni perdevano più o meno rapidamente il titolo in idrazina. È probabile che si attuino le condensazioni note che recano ai prodotti stabili azidici descritti da G. Pulvermacher ⁽⁴⁾, di cui riscontrammo tracce sensibili anche nei distillati primari raccolti nelle nostre decomposizioni.

(2) E. BAMBERGER e T. SCHEUTZ, « Ber. », XXXIV (II), 2023 (1901).

(3) G. ODDO e E. DELEO, « Ber. », 287 (1936).

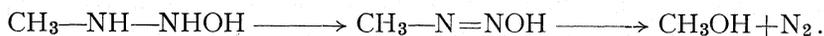
(4) « Ber. », 26, III, 2360 (1893).

Da tutto ciò siamo portati a considerare l'ipotesi analoga a quella formulata nella Nota II dell'intervento del radicale NH, cioè:



La formazione di NH_3 è dovuta principalmente alla nota autoscissione dell'isoacido.

Non escludiamo la stessa sequenza delle reazioni verificate con Ag_2O , con l'attacco dei successivi prodotti intermedi operata per ossidazione dell'isoacido: verificammo la presenza di acido formico e alcol metilico, che in via di ipotesi, si può presumere provenga dalla ossidazione concomitante:



I dati numerici medi delle scissioni sono riassunti nella tabella che segue.

Per 1 mole di $\text{CH}_3\text{—NHOH}$									
$\text{H}_2\text{N—O—SO}_3\text{H}$	moli gas primario (*)		N_2H_4	NH_3	CH_3OH	HCOH	moli gas secondario (**)		
	N_2	CH_4					N_2	N_2O	CO_2
1	0,725	0,550	0,15	—	0,05	0,10	0,12	0,01	0,11
2 (***)	1,24	0,76	0,04	0,62		0,04	0,18	0,002	0,24

(*) È stata riscontrata anche la presenza di piccole quantità di etano, dell'ordine dell'1%.

(**) Ottenuto per ossidazione con Ag_2O delle acque madri.

(***) In diversi saggi effettuati, si sono riscontrate minori quantità di idrazina rispetto alle esperienze con rapporti equimolecolari; è probabile che in parte intervenga la reazione:



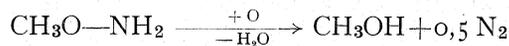
2) O-alchilidrossilammine.

a) Ossidazioni con ossidi vari inorganici.

Sottoponemmo all'azione di diversi ossidanti la metossiammina: è risultata confermata anzitutto la notevole resistenza agli ossidanti stessi, come aveva già notato Baumgarten⁽⁵⁾ e come noi verificammo nella Nota II indicata; avvertiamo inoltre che anche HgO in mezzo alcalino non viene ridotto.

Il processo di ossidazione è in generale molto lento, solo con Ag_2O l'ossidazione è quasi immediata.

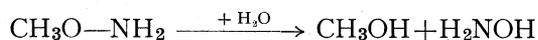
Con Ag_2O predomina nettamente la formazione di alcol metilico e di N_2 :



(5) P. BAUMGARTEN e H. ERBE, « Ber. », 71 (II), 2603 (1938).

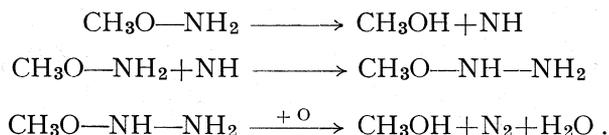
con V_2O_5 , dopo ebollizione prolungata, si forma anche N_2O nell'ordine di circa $2/3$ per $1/3$ di N_2 .

Per la interpretazione del processo si presentano diverse ipotesi. Può riferirsi a lenta idrolisi:

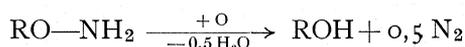


e successiva ossidazione dell'idrossilammina a N_2 e N_2O .

Può riportarsi anche alla probabile scissione delle ossiammine a NH :



Le indagini compiute finora non ci consentono esauriente discussione in merito. Sottolineiamo però che il processo di ossidazione



è risultato dominante in tutti i casi da noi sperimentati.

La tabella seguente riporta i dati delle nostre determinazioni eseguite con diverse O-alchilidrossilammine, compresa quella benzilica.

Per 1 mole di $RO-NH_2$						
$RO-NH_2$	Ossidante	Moli di gas		ROH	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ CO \\ \diagup \\ R \end{array}$	RCOOH
	Ag_2O	N_2	N_2O			
CH_3O-NH_2	6 Ag^+	0,480	0,020	0,835	tracce	0,076
$C_2H_5O-NH_2$	1 Ag^+	0,433	0,025			
$C_2H_5O-NH_2$	6 Ag^+	0,450	0,050	0,850		
$nC_3H_7O-NH_2$	1 Ag^+	0,400	0,037			
$nC_3H_7O-NH_2$	6 Ag^+	0,460	0,035			
$iC_3H_7O-NH_2$	1 Ag^+	0,410	0,052			
$iC_3H_7O-NH_2$	6 Ag^+	0,440	0,054	0,760	0,044	
$nC_4H_9O-NH_2$	6 Ag^+	0,450	0,050	0,690	0,310	
$iC_4H_9O-NH_2$	6 Ag^+	0,465	0,035	0,700	0,300	
$C_7H_7O-NH_2$	1 Ag^+	0,213	0,030			
$C_7H_7O-NH_2$	6 Ag^+	0,384	0,086	0,322		0,470

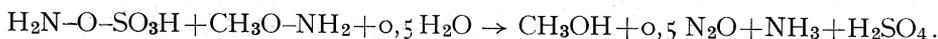
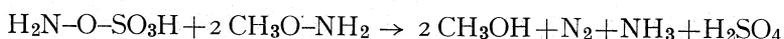
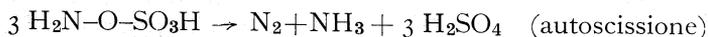
b) *Reazioni con l'acido isoidrossilammin-monosolfonico.*

Abbiamo eseguito con l'acido isoidrossilammin-monosolfonico saggi analoghi a quelli sopra indicati. Il processo è risultato meno veloce rispetto alle precedenti ossidazioni nelle stesse condizioni di esperienza; in generale dopo due ore si trovava ancora dal 70 all'85% di ossiammina non reagita.

Riportiamo nella tabella seguente i risultati delle misure stesse.

Per 1 mole di CH ₃ O—NH ₂					
H ₂ N—O—SO ₃ H	moli di gas		NH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ O—NH ₂ non reagito
	N ₂	N ₂ O			
1	0,330	0,012	0,395	0,140	0,860
2	0,670	0,045	0,760	0,260	0,740

Le reazioni individuate possono riassumersi:



PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo usato i cloridrati delle -N e -O alchilidrossilammine, da noi preparate e purificate. L'acido isoidrossilammin-monosolfonico venne pure preparato ogni volta e il titolo controllato iodometricamente.

In tutti i casi si è operato in soluzione acquosa di NaOH nei rapporti 4-6 NaOH/1 alchilidrossilammina; nelle ossidazioni con V₂O₅ in acido solforico; con MnO₂ si è agito sia in ambiente alcalino che acido; in quest'ultimo caso la reazione di ossidazione è risultata molto più lenta e con la metossiammina si ottenne N₂ dal 20 al 30%. Con HgO e alcali, sempre sperimentando con la metossiammina, non osservammo svolgimento di gas, né prodotti di ossidazione nelle acque madri: l'ossido venne ritrovato quantitativamente al termine della reazione.

Per le determinazioni quantitative rimandiamo alle nostre note precedenti. Vennero in genere compiute in matraccio da 200 cc collegato all'azotometro, aggiungendo alle sospensioni in alcali o in acidi degli ossidi inorganici le N- e O-idrossilammine; operando inversamente nel caso delle reazioni con l'acido di Sommer. I gas vennero raccolti in corrente di vapore su KOH

al 50%, o su acqua, e infine analizzati al gascromatografo: colonna a gel di silice e setacci molecolari.

I componenti non gassosi, ricercati nelle acque madri o nei loro distillati acidi o alcalini, vennero pure in alcuni casi dosati al gascromatografo, per confronto con soluzioni standard a titolo noto: colonne carbowax 400-1500, poliesteri acido succinico.

Ringraziamo il perito chimico Angelo Mantovani che ha collaborato validamente alle nostre esperienze.