
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIANANGELO BARGIGIA

Sintesi di idrossilammine-O-sostituite, RO-NH₂, da alcoli e acido isoidrossilammin—monosolfonico. Nota VII

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.1-2, p. 83-86.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_1-2_83_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*

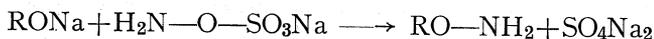
<http://www.bdim.eu/>

Chimica organica. — *Sintesi di idrossilammine-O-sostituite, RO—NH₂, da alcoli e acido isoidrossilammin-monosolfonico.* Nota VII (*) di GIANANGELO BARGIGIA, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

1. Ringrazio il prof. Livio Cambi che mi ha indirizzato con validi consigli nelle esperienze che comunico.

Nella precedente Nota VI, di questo Laboratorio, sulle reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico e derivati analoghi, abbiamo descritto ⁽¹⁾ un nuovo processo di sintesi delle alchilossiammine RO—NH₂.

Il processo in forma bruta, risulta:



che abbiamo riferito allo schema:



Il meccanismo della sintesi è tuttora oggetto di indagini. Sono allo studio anche alcuni prodotti laterali o concomitanti della sintesi stessa.

2. Nella precedente Nota VI venne descritta soltanto la sintesi di CH₃O—NH₂, pure accennandosi alla già verificata estensione ad altre alchilossiammine. Le ricerche si estesero di poi ad una serie di alcoli, che valgono a stabilire la validità generale del processo predetto.

Ho operato con gli alcoli etilico; *n*-propilico; *i*-propilico; *n*-butilico; *i*-butilico primario; *i*-butilico secondario; benzilico.

I rendimenti possono raggiungere il 50% di ammina, rispetto all'alcool impiegato, riferiti ai rapporti stechiometrici.

Interessavano rapide ricognizioni dei prodotti di sintesi, della loro purezza; ho usato allo scopo la gascromatografia, finora non applicata alle RO—NH₂ idrossilammine, preparando ovviamente i campioni di confronto per le vie finora note.

Richiamo che i caratteri delle ossiammine da me preparate coincidevano con quelle descritte in letteratura ⁽²⁾.

3. Ho anche saggiato il comportamento delle basi ottenute con diversi reagenti, soprattutto con la formaldeide. Le RO—NH₂ da me preparate, reagiscono tutte con l'aldeide stessa, generando le ossime O-sostituite, che si scindono ad acido cianidrico ⁽³⁾, eccettuata quella isopropilica.

(*) 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.

(**) Nella seduta del 17 giugno 1965.

(1) L. CAMBI e G. BARGIGIA, questi « Rend. », XXXVIII, 589 (1965).

(2) F. WINTERNITZ e R. LACHAZETTE, Bull. 664 (1958).

(3) Questi « Rend. », XXXVIII, 454 (1965).

4. PARTE SPERIMENTALE. - Devo premettere che i sali alcalini dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico allo stato secco possono esplodere, e perciò si è operato con le dovute cautele. Il sale sodico venne impiegato anche in pasta con alcool metilico, meno pericolosa: la presenza dell'alcool stesso induceva però la parziale formazione di CH_3ONH_2 che inquinava i prodotti della reazione, e complicava la purificazione di questi.

Le preparazioni sono:

I) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{NH}_2$. - In 30 cc di alcool assoluto si sospendono gr 12,5 di $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ secco, e si aggiunge la soluzione fredda di 3,2 gr di Na in 40 cc di alcool assoluto. Rapporto molare 1 : 1,5. Con agitazione meccanica, dopo circa 15' la miscela di reazione si scalda spontaneamente fino all'ebollizione. Dopo 12 ore di riposo, si elimina il residuo solido e i sali che precipitano per acidificazione con HCl conc.; si isola il cloridrato di etilossiammina per concentrazione a piccolo volume, filtrazione e precipitazione con etere. È risultata la resa di reazione del 49%.

Per le analisi venne ulteriormente purificato per precipitazione frazionata con etere dalle soluzioni alcooliche concentrate e si ottiene in lamelle lucenti incolori. P. f. = 133° C.

Analisi, per $\text{C}_2\text{H}_8\text{ClNO}$:

trov. %	C 24,90	H 8,10	Cl 36,24	N 14,80
calc. %	24,62	8,26	36,34	14,36

Dalla soluzione alcoolica del cloridrato per trattamento con la quantità calcolata di etilato sodico e di acido picrico, si ottiene il picrato giallo vivo: cristallizza per concentrazione nel vuoto, purificato poi da soluzioni alcool-etere, con precipitazione frazionata con ligroino. P.f. = 171° C.

Analisi, per $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$:

trov. %	C 33,48	H 3,66	N 19,35
calc. %	33,11	3,47	19,31

II) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{NH}_2$. - Preparata analogamente alla precedente da n -propilato sodico e $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ in n -propanolo. La resa risulta del 35%. Purificato precipitando con etere le soluzioni alcooliche, il cloridrato si ottiene in lamelle bianche, con p.f. = 150° C.

Analisi, per $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{ClNO}$:

trov. %	C 32,24	H 8,87	Cl 32,10	N 13,18
calc. %	32,28	9,03	31,77	12,56

III) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{NH}_2$. - Si opera come sopra. Il cloridrato della base è solubilissimo in alcool, venne ottenuto cristallino portando a secco nel vuoto le soluzioni; la resa è del 27%. Si purifica aggiungendo poche gocce di alcool assoluto alla sospensione eterea, eliminando l'insolubile, e riprecipitando per ulteriore aggiunta di etere assoluto. Si ottengono scaglette bianche con p.f. = 92° C.

Analisi, per $C_3H_{10}ClNO$:

trov. %	C 31,74	H 9,31	Cl 32,09	N 12,64
calc. %	32,28	9,03	31,77	12,56

IV) *n*- $C_4H_9O-NH_2$. - Il cloridrato ottenuto con una resa del 43%, cristallizza da alcool per aggiunta di etere, in piastre bianche con p.f. = 155° C.

Analisi, per $C_4H_{12}ClNO$:

trov. %	C 37,80	H 9,66	Cl 28,68	N 10,83
calc. %	38,24	9,63	28,23	11,15

Il picrato, giallo oro, è preparato dal cloridrato, e purificato sciogliendolo in poco etere, precipitandolo con ligroino: p.f. = 97° C.

Analisi, per $C_{10}H_{14}N_4O_8$:

trov. %	C 37,67	H 4,62	N 18,00
calc. %	37,74	4,43	17,61

V) *i*- $C_4H_9O-NH_2$. - L'alcoolato isobutilico venne usato ancora caldo per evitarne la solidificazione. Il cloridrato grezzo indica una resa del 42%. P.f. 129°.

Analisi, per $C_4H_{12}ClNO$:

trov. %	C 38,21	H 9,71	Cl 28,13	N 11,20
calc. %	38,24	9,63	28,23	11,15

VI) *sec*- $C_4H_9O-NH_2$. - La preparazione del composto ricalca la precedente. Si incontrano difficoltà nell'isolamento e purificazione del cloridrato, dovute alla sua estrema solubilità in alcool.

La soluzione viene portata a secco nel vuoto, ripresa e lavata con etere assoluto, essiccata infine nel vuoto su P_2O_5 . Resa 39%: p.f. 66°.

Analisi, per $C_4H_{12}ClNO$:

trov. %	C 38,02	H 9,61	Cl 28,58	N 10,85
calc. %	38,24	9,63	28,23	11,15

VII) $C_6H_5 \cdot CH_2O-NH_2$. - Si prepara con una resa del 37% da benzilato sodico in alcool benzilico. Il cloridrato, relativamente poco solubile in alcool freddo, si purifica da questo agevolmente. Sublima da 210°.

Analisi, per $C_7H_{10}ClNO \cdot 0,25 H_2O$:

trov. %	C 50,80	H 6,38	Cl 21,62	N 8,50
calc. %	51,15	6,43	21,62	8,53

Con le stesse modalità, si preparò anche il picrato, purificato per precipitazione con ligroino da soluzione alcoolico-eterica. P.f. 141°.

Analisi, per $C_{13}H_{12}N_4O_8$:

trov. %	C 44,23	H 3,80	N 16,15
calc. %	44,31	3,43	15,90

5. ANALISI GASCROMATOGRAFICHE. - Vennero eseguite sulle basi libere in soluzione acquosa, impiegando una colonna «Carbowax 1500» lunga 2 m. Temperatura colonna 95° C; temperatura evaporatore 160° C; flusso idrogeno 34 cc/min; velocità carta 1/2"/min.

Il diagramma riportato riguarda l'esame di una miscela di diverse idrosilammine confrontate con ammoniaca e metilammina.

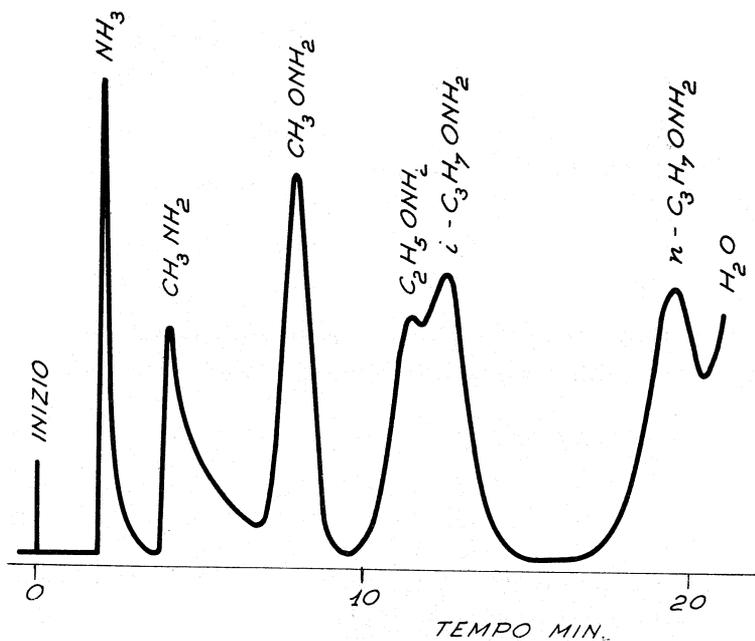


Fig. 1. - Gascromatografia di soluzioni acquose circa 0,3M rispetto alle singole basi.

Ringrazio il perito chimico Angelo Mantovani che ha collaborato validamente alle esperienze sopra esposte.