
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FERDINANDO DANUSSO, PAOLO FERRUTI, GIANFRANCO
PERUZZO

I,I-Dimorfolinetano e sua dissociazione reversibile in morfolina ed N-vinilmorfolina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 498–503.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_498_0>

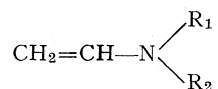
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

Chimica organica. — 1,1-Dimorfolinetano e sua dissociazione reversibile in morfolina ed N-vinilmorfolina (*). Nota di FERDINANDO DANUSSO, PAOLO FERRUTI e GIANFRANCO PERUZZO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

È di attuale interesse la sintesi di enammine non sostituite sul doppio legame, di formula generale:



con R_1 ed R_2 a carattere alifatico o cicloalifatico. Composti di questo tipo potrebbero in particolare essere utilizzati come prodotti di partenza per l'ottenimento di alti polimeri.

Per tali N-vinilammine non si è dimostrata finora praticamente applicabile la reazione tra composto carbonilico (in questo caso l'acetaldeide) ed ammina secondaria, normalmente impiegata con successo per enammine derivanti da aldeidi superiori all'acetica.

La letteratura riporta infatti qualche esempio di sintesi di N-vinilammine alifatiche da acetaldeide [1, 2], ma nei casi citati i prodotti mancano di caratterizzazione sufficiente ad escludere dubbi circa la loro effettiva identità.

Tentativi da noi compiuti, ad esempio, per ottenere la N-vinildimetilammina come descritto in [1], hanno fornito un prodotto che aveva un p. eb. 38-42°C a 760 mm Hg, in accordo con l'unica caratteristica indicata; l'esame di questo, mediante R.M.N. ed analisi elementare, non permetteva però di farlo corrispondere alla N-vinildimetilammina e neanche ad un prodotto unitario.

Anche seguendo metodi diversi, non esistono a tutt'oggi esempi inequivocabili di sintesi di N-vinilammine alifatiche o cicloalifatiche: i lavori esistenti in letteratura [3-6], lasciano tutti adito ad incertezza circa l'effettiva identità dei prodotti ottenuti.

Tra i tentativi di ottenere una N-vinilammina cicloalifatica si distingue quello compiuto da Mannich e Davidsen [7]. Mediante reazione tra acetaldeide e piperidina egli non riuscì ad isolare la N-vinilpiperidina, ma ritenne che questa fosse presente in fase vapore durante la distillazione di 1,1-dipiperidinetano.

(*) Lavoro eseguito all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, presso la Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., Milano.

(**) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

Nella presente Nota riportiamo i risultati di un nostro studio sul prodotto della reazione tra acetaldeide e morfolina, da noi identificato come 1,1-dimorfolinetano, a sua volta dissociabile in morfolina ed N-vinilmorfolina.

La sintesi dell'1,1-dimorfolinetano è stata da noi effettuata aggiungendo goccia a goccia e sotto agitazione 1 mole di acetaldeide a 3 moli di morfolina in soluzione eterea, in presenza di un eccesso di CaO o K_2CO_3 . Si ha sviluppo di calore durante l'aggiunta, che viene regolata in modo da mantenere una blanda ebollizione dell'etere; si agita per circa due ore a temperatura ambiente, si filtra, si evapora l'etere e si distilla a 20 mm Hg attraverso una colonna di moderata efficienza; si separa dapprima la morfolina in eccesso, e si raccoglie poi la quasi totalità del prodotto, che passa di regola tra 45 e 55°C. Le condizioni di questo passaggio sono però eccezionalmente sensibili all'intensità del riscaldamento e la temperatura può anche superare notevolmente i limiti indicati. Si ottiene un olio incolore, che si purifica con ripetute distillazioni e che lasciato a freddo cristallizza. La resa basata sull'acetaldeide, è del 70-80%.

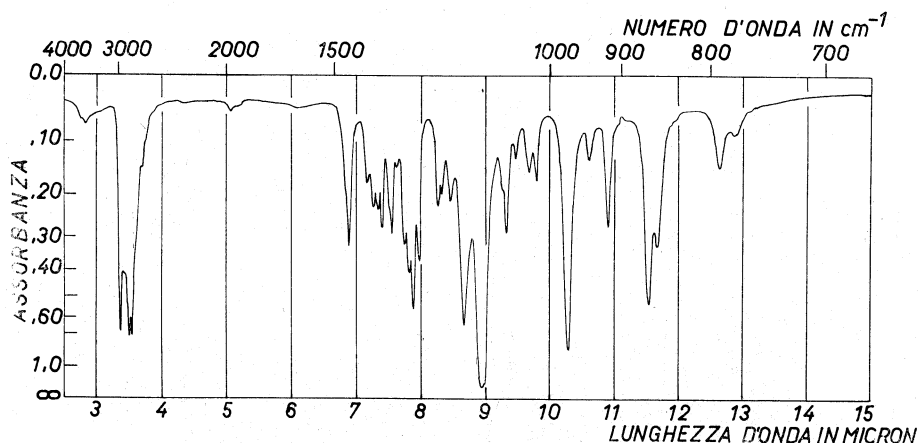


Fig. 1.

L'1,1-dimorfolinetano è un solido cristallino, bianco, fondente a circa 25°C in un liquido incolore viscoso. È stabile a freddo per lunghi periodi, anche in recipienti di vetro; a temperatura ambiente, però, sia pure in atmosfera inerte, lentamente si altera colorandosi in giallo e successivamente in rosso.

Allo stato soprafuso ha $n_D^{20} = 1,4845$ e $D_4^{20} = 1,055$. All'analisi è risultato: C% 60,30; H% 9,88; N% 14,04 (calc. per $C_{10}H_{20}N_2O_2$: C% 60,05; H% 10,08; N% 14,01).

Il suo spettro I. R. è riportato in fig. 1. La struttura è confermata dalla risonanza magnetica nucleare: lo spettro relativo è riportato in fig. 2, eseguito a 60 Mc in benzolo e tetrametilsilano (riferimento interno).

Le caratteristiche di cui sopra si riferiscono a campioni lasciati a sé per un certo tempo. Appena distillato, infatti, il prodotto si presenta come

un liquido fluido che in breve si riscalda spontaneamente nel pallone di raccolta.

Dopo raffreddamento naturale, se la temperatura ambiente è sufficientemente bassa cristallizza lentamente.

Il prodotto primario della distillazione, se raccolto in recipiente a -78°C , si conserva apparentemente inalterato per periodi di tempo anche lunghi; basta però riportarlo a temperatura ambiente perché si verifichi il riscaldamento e la successiva cristallizzazione. Eseguendo rapidamente uno spettro I.R. sul prodotto « congelato », nella zona attorno a 1650 cm^{-1} ($6,05\text{ }\mu$) compare una banda attribuibile al doppio legame vinilico.

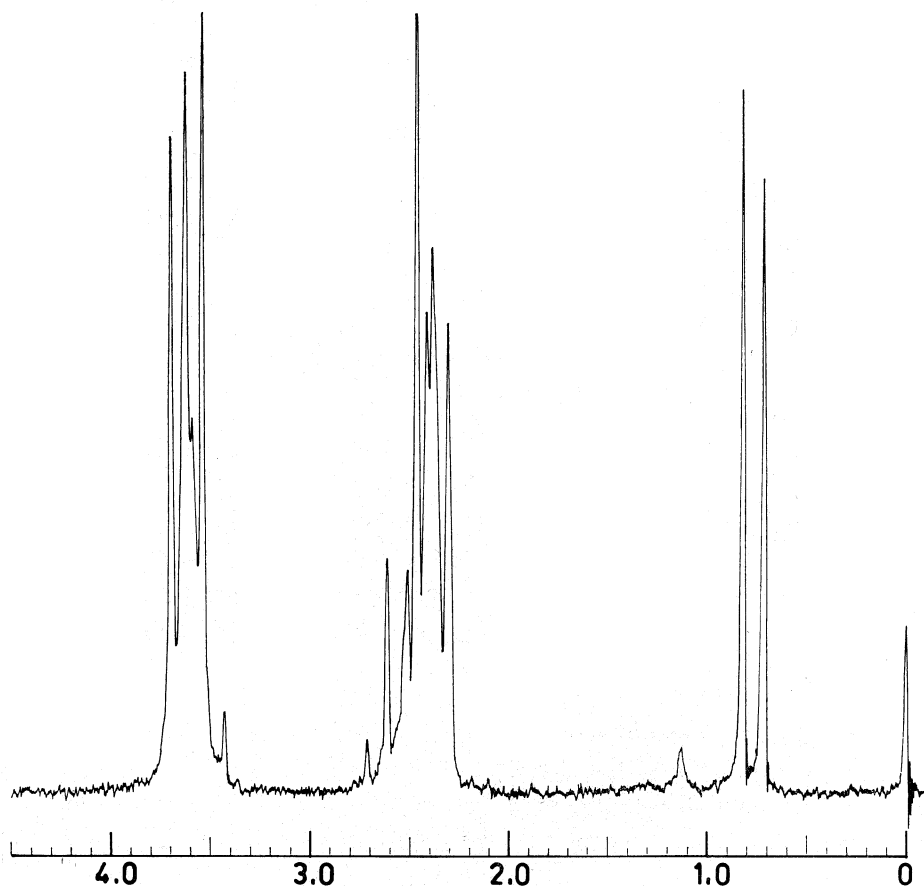
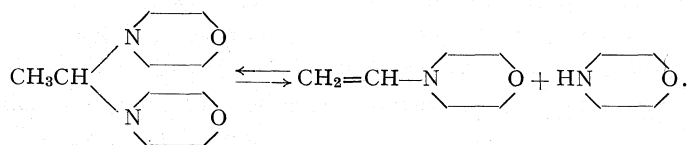


Fig. 2.

Tale banda è appena accennata nello spettro a temperatura ambiente di campioni cristallizzati e quindi fusi (fig. 1). Riscaldando gradualmente il prodotto ed eseguendo lo spettro I.R. sul liquido a varie temperature, essa si rinforza progressivamente. A 100°C , ad esempio, essa assume sostanziale importanza come visibile in fig. 3.

Abbiamo attribuito il complesso dei risultati alla dissociazione reversibile del 1,1-dimorfolinetano secondo l'equazione:



Il composto è in parte dissociato già in fase liquida e il grado di dissociazione dipende chiaramente dalla temperatura.

La distillazione come sopra descritta (a 20 mm Hg) è conseguenza della dissociazione termica del composto, ed i vapori sono costituiti da una miscela equimolare di morfolina e di N-vinilmorfolina. Operando a vuoti più spinti, fino a 0,1 mm Hg, si nota come tale temperatura tenda a crescere anziché diminuire, in relazione col fatto che una parte sempre più grande di 1,1-dimorfolinetano riesce a distillare inalterata.

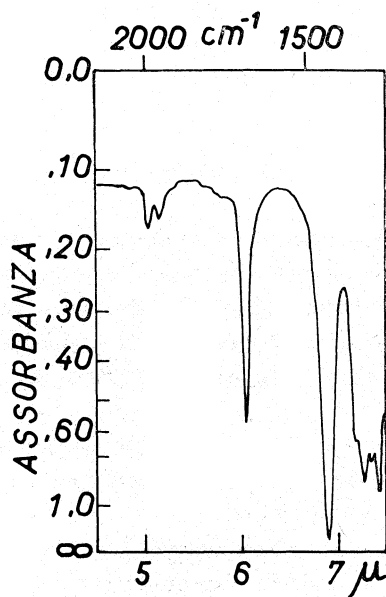


Fig. 3.

Tentativi di isolare i due prodotti di dissociazione per rettifica non hanno avuto praticamente esito. Usando colonne di rettifica in vetro si otteneva un distillato ricco di morfolina, mentre parte della N-vinilmorfolina dava origine sulle pareti e nel riempimento della colonna a prodotti polimerici rossi.

Anche al gascromatografo si ottiene come unico prodotto definito la morfolina, mentre l'altro componente resta dapprima assorbito dal riempi-

mento e ad alta temperatura si altera dando luogo a prodotti pesanti non definiti.

Conseguenza significativa dell'equilibrio di dissociazione in fase liquida può essere considerata la facilità di idrogenazione catalitica a 10°C ed a pressione atmosferica dell'1,1-dimorfolinetano, in soluzione di metanolo, in presenza di Pd su carbone. Il sistema assorbe rapidamente e solamente una mole di idrogeno per mole di 1,1-dimorfolinetano ed il prodotto di reazione esaminato al gascromatografo risulta essere una miscela equimolare di morfolina ed N-etilmorfolina.

L'1,1-dimorfolinetano trattato con acidi in vari solventi (particolarmente in quelli ossidrilati) dà origine a prodotti polimerici rossi più o meno tendenti al giallo o al bruno. Questi hanno carattere di polibase; sono solubili in acidi diluiti e da queste soluzioni si recuperano, sostanzialmente inalterati, per precipitazione con alcali.

Tali polimeri hanno un tenore in azoto dell'8 %, cioè più basso di quello della N-vinilmorfolina. Il loro P.M. non è eccessivamente elevato, stimabile dell'ordine di qualche migliaio: le loro viscosità intrinseche, in CHCl_3 a 30°C, sono infatti comprese fra 0,055 e 0,06 ($100 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Quando si usino acidi forti in soluzione alcoolica, non si ha formazione di polimeri se si aggiunge acido oltre al punto di neutralità, ma unicamente decomposizione.

CONCLUSIONI.

La reazione qui descritta tra acetaldeide e morfolina, in presenza di disidratante, ha come prodotto principale l'1,1-dimorfolinetano, da noi isolato allo stato puro e caratterizzato. Questo, allo stato liquido, è in equilibrio di dissociazione con morfolina ed N-vinilmorfolina, la cui quantità aumenta all'aumentare della temperatura e diviene rilevante al di sopra di 70-80°C.

I due prodotti della dissociazione hanno volatilità simili e possono essere distillati congiuntamente, ma dopo condensazione si ricombinano con sviluppo di calore ripristinando l'equilibrio.

Raccogliendoli a molto bassa temperatura si può evitare la ricombinazione ed ottenere una miscela equimolare di morfolina ed N-vinilmorfolina, che può essere conservata solo per breve tempo a temperatura ambiente.

In ogni caso l'enammina può essere sottoposta a reazioni che non siano disturbate dalla presenza della morfolina, eventualmente con spostamento dell'equilibrio.

Una rettifica dei due prodotti porta facilmente alla formazione di polimeri della N-vinilmorfolina e solo la morfolina può essere così isolata.

La N-vinilmorfolina, anche in equilibrio con l'amminale e l'ammina, polimerizza molto facilmente in presenza di acidi dando polimeri di relativamente basso peso molecolare.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. G. GEIGY, Brit. 832078 (C.A. 54 P 20877 f).
- [2] R. FURTER, Promotionsarbeit N° 2569 – Eidgenössische Technische Hochschule – Zürich.
- [3] J. VON BRAUN, W. PINKERNELLE, « Ber. », 70, 1230 (1937).
- [4] K. H. MEYER, H. HOPFF, « Ber. », 54, 2274 (1921).
- [5] C. GARDNER, V. KERRIGAN, J. DE ROSE, B. C. L. WEEDON, « J. Chem. Soc. », 789 (1949).
- [6] N. BLUMENKOPF, O. F. HECHT (General Aniline und Soda Fabrik), U. S. 3.126.363 (C. A. 61 P 4368 c).
- [7] C. MANNICH, H. DAVIDSEN, « Ber. », 69, 2106 (1936).

SUMMARY. — 1,1-Dimorpholinethane is shown to be the principal product of the reaction between acetaldehyde and morpholine, in the presence of a dehydrator. In the liquid state 1,1-dimorpholinethane is in a dissociation equilibrium with morpholine and N-vinylmorpholine, whose extent increases with temperature and becomes relevant above 70°–80°C. The two dissociation products have a similar volatility and can be distilled jointly; after condensation, however, they recombine with heat development. By collecting them at very low temperature, one can prevent recombination and have a metastable equimolar mixture of morpholine and N-vinylmorpholine. In any case the enamine can undergo any reaction which is not sensitive to the presence of morpholine; in particular it can be polymerized in the presence of acids and give low molecular weight polymers.