

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

LIVIO CAMBI

**Sulle scissioni dell'acido nitro-idrossilamminico di  
Angelo Angeli**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.5, p. 273–275.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_43\\_5\\_273\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_5_273_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.** — *Sulle scissioni dell'acido nitro-idrossilamminico di Angelo Angeli* (\*). Nota (\*\*) del Socio LIVIO CAMBI.

SUMMARY. — The reaction of Angeli and Castellana (1905) of nitro-hydroxilaminic acid with piperidines, leading to piperidylhydrazine and dipiperidyltetrazene is discussed. The hypothesis is formulated of its probable cleavage to monoimide:



which has not been hitherto considered.

Le ricerche compiute negli ultimi anni presso questo Laboratorio <sup>(1)</sup> sulle scissioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico (solfoperammidico) di Sommer, mi hanno indotto a considerare alcune reazioni di Angeli, che risalgono all'epoca della scoperta della nitroidrossilammina e delle sue scissioni principali <sup>(2)</sup>.

Dalla piperidina, Angeli e Castellana <sup>(3)</sup> ottennero prodotti diversi azotati, fra cui vennero identificati la piperidil-idrazina e il piperidil-tetrazene, questo predominante. Ammine secondarie di altre serie non presentarono reazioni rilevabili. Non vennero indagate le pipecoline e le basi omologhe.

Per la discussione sulle scissioni della nitro-idrossilammina di Angeli, di cui mi occupo in questa Nota, ho consigliato il dott. R. Stradi di estendere la reazione agli omologhi della piperidina, seguendo le modalità indicate dai predetti Autori <sup>(4)</sup>. Si ottennero con le tre pipecoline risultati analoghi; cioè si riconobbe la formazione delle pipecolin-idrazine e, sempre con assai più elevate rese, dei pipecolin-tetrazeni.

(\*) Dal Laboratorio Livio Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano.

(\*\*) Presentata nella seduta del 14 novembre 1967.

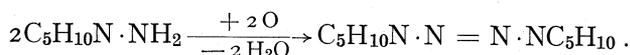
(1) L. CAMBI e E. DUBINI PAGLIA, *Ossidazioni delle monoalchilidrazine: monometilidrazina*. Nota I. « Rend. Accad. Lincei », (8), 35, 425 (1963); L. CAMBI, *Idrazina: idrazine*, « Chimica e Industria », 46, 277 (1964); L. CAMBI e G. BARGIGIA, *Reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico: cianamide dall'acido cianidrico*. Nota I. — « Rend. Acc. Lincei » (8), 36, 587 (1964); L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, *Reazione dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico: idrazina da idrossilammina*. Nota II. *Idem* (8), 36, 747 (1964); E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, *Autoscissioni, ossidazioni, riduzioni dei derivati isoidrossilamminici e idrossammici*. Nota IV, *Idem* (8), 38, 595 (1965); L. CAMBI, G. BARGIGIA, *La scissione ad acido cianidrico di alcuni derivati idrossilammin-O-sostituiti*. Nota V, *Idem* (8), 38, 454 (1965); L. CAMBI e G. BARGIGIA, *Sintesi di idrossilammine-O-sostituite, RO-NH<sub>2</sub>, da alcoli e acido isoidrossilammin-monosolfonico*. Nota VI, *Idem* (8), 33, 589 (1965).

(2) Richiamiamo la prima comunicazione fondamentale: A. ANGELI, *Idem* (5), X/1, 159 (1901).

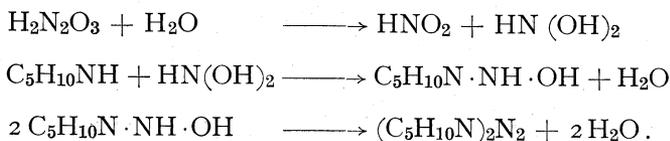
(3) A. ANGELI e V. CASTELLANA, *Idem* (5), XIV/1, 272 (1905).

(4) La Nota del dott. R. Stradi seguirà in questi Rendiconti.

Evidentemente le idrazine sostituite costituiscono i prodotti principali di inizio, e passano ai tetrazeni per l'azione ossidante nota della nitro-idrossilammina (5):

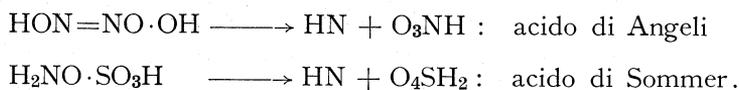


Angeli e Collab. supposero che il prodotto primario fosse la idrossi-idrazina derivata dalla associazione della diossiammoniaca alla piperidina, e che questa per anidificazione generasse il tetrazene



In realtà non venne riscontrata traccia della presunta idrossi-idrazina piperidilica (6).

Di recente, nel corso delle nostre ricerche sull'acido di Sommer, ho supposto che nelle condizioni in cui operarono Angeli e Collab., la nitro-idrossilammina potesse generare la monoimmide (7)



Quale primo saggio interessava l'esame del comportamento delle basi della serie piperidilica. Finora vennero sperimentate la  $\alpha$ -; la  $\beta$ -; la  $\gamma$ -pipecolina. Come si descrive nella Nota seguente di R. Stradi, i risultati ripetono quelli di Angeli per la piperidina sopra richiamati.

Si verificano cioè fra i prodotti della reazione predominanti i tetrazeni, con rese dell'ordine del 20%; si identificò per frazioni alquanto minori la presenza delle idrazine pipecoliniche.

Le esperienze vennero ripetute con l'acido di Sommer e risultarono rispettivamente con le quattro basi, piperidina;  $\alpha$ -;  $\beta$ -;  $\gamma$ -pipecolina, i quattro tetrazeni rispettivi, con rendimenti dell'ordine del 60%, sempre rispetto alla base impiegata.

Quanto precede si accorda con l'ipotesi della possibile scissione della nitro-idrossilammina a monoimmide.

Tra la nitro-idrossilammina (sale di Angeli) e l'acido iso-idrossilamminmonosolfonico (acido di Sommer) si nota, rispetto alle reazioni di cui sopra,

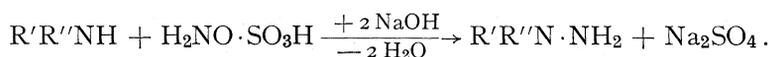
(5) La facile ossidabilità della piperidil-idrazina è nota: in etere con HgO passa quantitativamente al tetrazene (KNORR, A. 221, 272 (1883).

(6) Angeli non aveva ancora riconosciuto il nitrossile HNO quale prodotto della scissione, ma considerava la diossi-ammoniaca HN(OH)<sub>2</sub>.

(7) Nella scissione della nitroidrossilammina di frequente si riscontrano i nitrati.

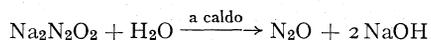
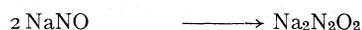
un divario evidente: con la prima, i rendimenti in tetrazeni sono dell'ordine del 20%; con il secondo del 60% sul teorico. I due reagenti sono però nettamente distinti. Il sale di Angeli tende a scindersi in  $N_2O$  e nitrito in mezzo alcalino, con l'intermedio di  $HNO$ ,  $[NO]^-$ ; in mezzo acido genera  $NO$ . L'acido di Sommer a pH adeguato si decompone stechiometricamente a  $NH$ . In ogni caso, intervengono tali diverse attitudini, collegate a fatti cinetici.

Inoltre, con l'acido di Sommer le ammine secondarie in genere reagiscono con la formazione di idrazine disostituite;



Finora con il sale di Angeli la reazione si è manifestata soltanto con le basi piperidiniche. Dovrà riprendersi l'esame sperimentale: anche per questo comportamento è necessario considerare la molteplicità delle scissioni della nitro-idrossilammina (8).

(8) Sono ben note le classiche scissioni dei sali alcalini di Angeli:



in mezzo acido:

