
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

RICCARDO STRADI

**L'azione dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico
sulla piperidina e le basi omologhe**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.5, p. 350–351.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_5_350_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.

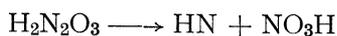
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

Chimica. — *L'azione dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico sulla piperidina e le basi omologhe* ^(*). Nota di RICCARDO STRADI, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

SUMMARY. — The extension of Angeli and Castellana reaction to pipercolines is verified: the respective monosubstituted hydrazines and tetrazenes were obtained. The same reaction occurs with Sommer acid $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$, confirming the hypothesis of L. Cambi on the probable cleavage of Angeli acid to monoimide NH.

A seguito della discussione di Livio Cambi sulla possibile scissione dell'acido nitroidrossilamminico di A. Angeli, con formazione del radicale mono-imminico:



riferita nella Nota che precede in questi Rendiconti ⁽¹⁾, per consiglio del prof. L. Cambi stesso, ho proceduto alla seguente verifica sperimentale.

Reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico di Sommer, con la piperidina e le basi omologhe.

È stato seguito il procedimento, ben noto, delle sintesi delle idrazine sostituite ⁽²⁾ ⁽³⁾.

Si aggiungono 10 g. di piperidina a una soluzione di 9,4 g. di idrossido di sodio in 200 cc di acqua, si aggiungono infine, sotto agitazione, 14 g. di acido isoidrossilammin-monosolfonico (solfoperamidico) in soluzione acquosa quasi satura, preparata di fresco. La temperatura sale a 60°-70° per l'esotermicità della reazione; si mantiene a tale temperatura per 2 ore e si distilla in corrente di vapore la fase organica separatasi. Il distillato viene estratto con etere etilico, la soluzione eterea, essiccata su solfato di sodio anidro, è quindi evaporata a secchezza.

Il residuo, costituito da 1,1 ; 4,4-bis-pentametilene-tetrazene-2, solidifica a 0° e viene cristallizzato da metanolo acquoso. La resa è di circa il 18% sulla piperidina impiegata.

Il tetrazene può essere direttamente filtrato dalla miscela di reazione qualora questa venga mantenuta per qualche ora a 0°.

Nella soluzione si è riscontrata la presenza della piperidilidrazina, quale prodotto principale della reazione, come già osservato da Sommer e Gösl ⁽²⁾ ⁽³⁾.

(*) Lavoro eseguito presso il laboratorio del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale, e l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Milano

(**) Nella seduta del 14 novembre 1967.

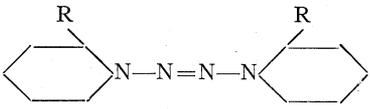
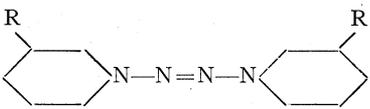
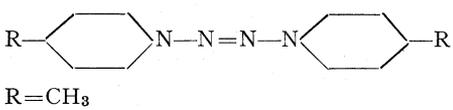
(1) Questi « Rendiconti Accad. Naz. Lincei » (1967).

(2) F. SOMMER, « Zentralblatt », 1921 (IV), 586.

(3) R. GÖSL e coll., « Chem. Ber. », 92, 2521.

La reazione è stata effettuata con le stesse modalità sull' α -, β -, e γ -pipercolina: il risultato è analogo. Si ottengono i tetrazeni con rese dell'ordine del 20%.

I prodotti di cui sopra corrispondono all'analisi:

1)	$(C_5H_{10}N_2)_2$	p.f. 45°, lett. ⁽⁴⁾ 45° trov. % C 61,75; H 11,09; N 27,90 calc. 61,18; 10,27; 28,55.
2)		p.f. 57°, lett. ⁽⁵⁾ 56°-57° trov. % C 64,13; H 10,80; N 25,29 calc. 64,24; 10,78; 24,98.
3)		p.f. 60° trov. % C 63,88; H 10,85; N 24,70 calc. 64,24; 10,78; 24,98.
4)	 R=CH ₃	p.f. 57° trov. % C 63,98; H 11,00; N 24,40 calc. 64,24; 10,78; 24,98.

I prodotti 3), 4) non risultano finora noti.

Reazioni dell'acido nitro-idrossilamminico, di A. Angeli, con pipercoline.

È stata ripetuta sulla α -, β - e γ -pipercolina la reazione effettuata da Angeli sulla piperidina (4); alla soluzione dei cloridrati rispettivi delle 3 ammine (2,7 g.) è stata aggiunta quella acquosa del sale di Angeli, preparata di fresco (2,5 g. in 10 cc). Si mantiene a 70° per 2 ore, si lascia riposare una notte a 0°, si filtrano i prodotti solidificatisi. Rese 50-60%.

I tre prodotti vengono identificati, per mezzo del p.f. in miscela e dello spettro infrarosso, con i tetrazeni già isolati nella reazione con l'acido solfo-peramidico.

Commento. I risultati sopra riportati confermano la probabilità della scissione dell'acido di A. Angeli, nelle condizioni delle reazioni considerate, a radicale NH.

La formazione dei tetrazeni risulta dall'ossidazione che possono operare i due acidi reagenti sulle stesse idrazine, evidentemente il processo di ossidazione è concorrente a quello di associazione che reca alle idrazine. Sia la reazione con il sale di Angeli che la reazione con l'acido di Sommer a tetrazeni sembrano specifiche del gruppo piperidinico.

Esperienze effettuate su altre ammine secondarie (pirrolidina, dicitloesilammina, diisopropilammina) non ci hanno fatto riconoscere, neppure in piccole quantità, i corrispondenti composti tetrazenici.

(4) A. ANGELI e coll., « R. A. L. » (5), 14, I, 272.

(5) F. B. AHRENS, « Zentralblatt », 1896 (I), 1126.