
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO MINISCI, ADOLFO QUILICO

Sull'azione dell'ipoazotide sui chetoni "alicyclici e alifatici

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.2, p. 155–161.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_2_155_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*

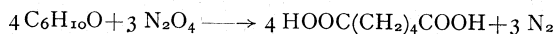
<http://www.bdim.eu/>

Chimica organica. — *Sull'azione dell'ipoazotide sui chetoni alifatici e alifatici* (*). Nota di FRANCESCO MINISCI e ADOLFO QUILICO, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

Facendo seguito a quanto è stato recentemente comunicato⁽¹⁾ sulle reazioni tra biossido di azoto e cicloparaffine, riferiamo ora sui risultati delle ricerche da noi condotte sull'azione dell'ipoazotide su alcuni *chetoni cicloalifatici* (cicloesano, cicloesano, α -tetralone), *alifatici* (acetone, metiletilchetone, metilpropilchetone) e β -*chetoesteri* (estere acetilacetico). Per quanto esista da tempo una copiosa letteratura sull'azione degli ossidi di azoto e degli acidi che da essi derivano sui composti carbonilici, le condizioni sperimentali adottate in quelle ricerche non erano tali da permettere di scervere tra l'azione dei singoli reagenti contemporaneamente presenti, e da consentire l'isolamento di prodotti intermedi che potessero gettare luce sul meccanismo delle reazioni che portano ai prodotti finali.

Nelle nostre esperienze, in considerazione della facile alterabilità dei possibili prodotti intermedi, abbiamo fatto reagire l'ipoazotide liquida, pura e secca, sulle sostanze carboniliche disciolte o meno in solventi inerti (CCl_4 , CHCl_3) a temperature basse o notevolmente basse (fino a -30°); siamo così riusciti in alcuni casi ad isolare e caratterizzare intermedi che ci hanno permesso di chiarire il meccanismo generale della reazione. Lo studio chimico di questi intermedi ha inoltre portato alla conoscenza di alcune nuove reazioni degli *pseudonitroli dei chetoni ciclici* e degli *acidi nitrolici* che saranno qui brevemente riassunte, rimandando ad altra sede la trattazione completa e la pubblicazione dei dettagli sperimentali.

AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SUL CICLOESANO. — Lo studio di questa reazione era già stato affrontato da altri ricercatori, in vista dell'interesse pratico che l'ossidazione del cicloesano tuttora presenta per la produzione di acido adipico. H. Schmid e A. Maschka⁽²⁾ trovarono che operando in soluzione di CCl_4 intorno a 20° , si forma essenzialmente *acido adipico* (in resa di circa il 77%) e prodotti gassosi costituiti per il 90% di azoto elementare. In base a questi dati formularono come segue la reazione finale:



che rappresenta una ossidazione del chetone ad acido adipico, senza peraltro fornire alcuna notizia sui possibili precursori dell'acido adipico e sul meccanismo del processo. L'azione dell'ipoazotide sul cicloesano in fase di

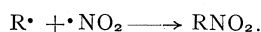
(*) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerca della Montecatini presso l'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 10 febbraio 1962.

(1) F. MINISCI e A. QUILICO, questi « Rendiconti » [VIII], 32 (1962).

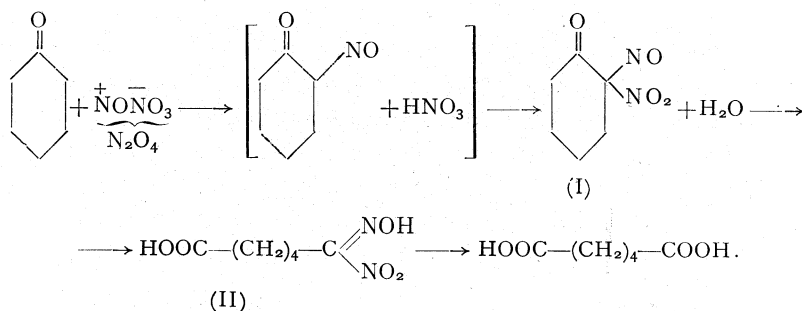
(2) « Monatsh. », 80, 235 (1949).

vapore, studiata da H. B. Hass e D. E. Hudgin⁽³⁾, porta secondo questi Autori pure ad acido adipico accanto a prodotti peciosi, mentre altri chetoni nelle stesse condizioni forniscono *nitroderivati*; quest'ultima reazione, che si svolge a temperatura relativamente elevata, è evidentemente riconducibile al processo di nitrizzazione delle cicloparaffine precedentemente discusso⁽⁴⁾, con l'intervento prevalente della forma monomera del biossido d'azoto:



Nelle nostre esperienze, condotte tra -20° e $+10^\circ$ in solventi come il CCl_4 , CHCl_3 e cicloesano, siano riusciti ad isolare come prodotti di reazione il *2-nitroso-2-nitrocicloesano* (I) a l'acido ϵ -*nitro- ϵ -isonitrosocapronico* (II) non ancora descritti in letteratura. Il primo, che rappresenta lo pseudonitrolo del cicloesano, forma cristalli incolori a p. f. 93° con dec., ed è colorato in bleu-verde allo stato fuso o di soluzione; il secondo, p. f. 77° con dec., ha tutte le caratteristiche degli acidi nitrolici, si scioglie negli alcali con colorazione rossa e dà un *monobenzoilderivato* a p. f. 137° con dec.

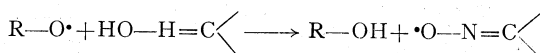
Considerata l'alta reattività dello *pseudonitrolo* (I) che, come è più avanti riferito, soggiace facilmente per azione di differenti reattivi all'apertura dell'anello con formazione dell'*acido nitrolico* (II) e suoi derivati, era a presumere che l'acido nitrolico stesso rappresentasse un prodotto di successiva idrolisi di (I). Operando infatti in presenza di anidride acetica, che fissa l'acqua di reazione, si ottiene esclusivamente e in alta resa lo pseudonitrolo (I). Poiché l'acido nitrolico (II) è facilmente idrolizzabile ad acido adipico, la reazione tra N_2O_4 e cicloesano che porta come prodotto finale all'acido adipico può essere formulata come segue:



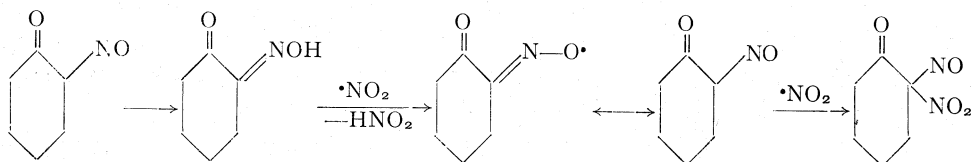
Il processo può essere arrestato allo stadio (I) operando in presenza di sostanze capaci di fissare l'acqua di reazione; l'acido adipico proviene da una ulteriore trasformazione di (II) quando si opera a temperatura non sufficientemente bassa. Secondo lo schema sopra indicato, si avrebbe inizialmente nitrosazione del chetone seguita dalla nitrizzazione pure in 2; tuttavia, per quanto le basse temperature alle quali la reazione è condotta, che ridu-

(3) « J. Am. Chem. Soc. », 76, 2692 (1954).

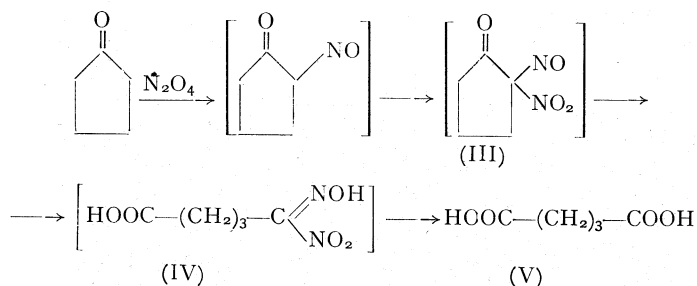
cono fortemente la quantità di ipoazotide monomera presente, lo rendono poco probabile, i risultati di ricerche recentissime⁽⁴⁾ sulle interazioni tra radicali liberi all'ossigeno e ossime formulate come:



non consentono interamente di escludere la possibilità dell'intervento, nella seconda fase della reazione, del monomero NO_2 , secondo lo schema:

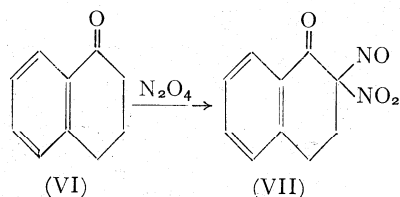


AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SUL CICLOPENTANONE. - Non vi è dubbio che anche in questo caso la reazione proceda secondo lo schema:



L'intensa colorazione verde azzurra fugace che la soluzione del chetone assume per aggiunta dell' N_2O_4 indica chiaramente la formazione dello *pseudonitrolo* (III); tuttavia la scarsa reattività del ciclopentanone a bassa temperatura che ci ha costretto ad operare in condizioni più spinte alle quali lo pseudonitrolo (III) e l'*acido nitrolico* (IV) non sono stabili, non ci hanno permesso di isolarli. Come unico prodotto si è ottenuto l'*acido glutarico* (V).

AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SULL' α -TETRALONE. - L' α -tetralone (VI) si comporta in modo analogo al cicloesanoone e dà lo *pseudonitrolo* (VII):



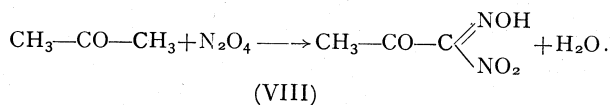
Questo forma cristalli bianchi a riflessi azzurri a p. f. 99° con dec. solubile nei solventi organici con colorazione azzurra che passa a caldo rapidamente

(4) E. MÜLLER, R. MAYER, B. NARR, A. SCHICK e K. SCHEFFLER, « Ann. der Chemie », 645, I (1961).

al giallo. Anche allo stato solido, dimero, il prodotto è poco stabile e si altera col tempo anche se mantenuto a -10° .

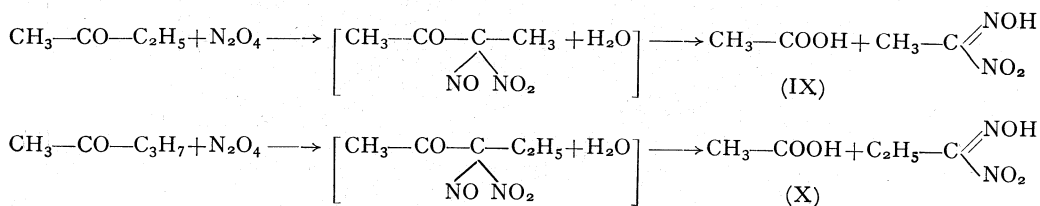
AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SULL'ACETONE. - Secondo A. D. Yoffe ⁽⁵⁾ l'acetone reagisce a 400° con l'ipoazotide per dare prodotti di nitrizzazione, rimane inalterato a 160° , mentre a temperatura ambiente si ha una reazione complessa che porta a numerosi prodotti tra i quali nitroderivati, esteri nitrici non specificati e acido cianidrico. Il fatto che a 160° , temperatura alla quale la dissociazione dell' N_2O_4 è praticamente completa non si abbia reazione, fa pensare che la reazione a temperatura ordinaria sia dovuta al prevalente intervento del dimero.

Operando a bassa temperatura, abbiamo ottenuto come era prevedibile l'acido acetilmetilnitrolico (VIII):



Come è noto ⁽⁶⁾, questo si forma anche per lenta azione dell'acido nitrico sull'acetone a freddo, ed è probabile che anche in questo caso l'ipoazotide che si forma per riduzione dell' HNO_3 sia responsabile dell'attacco nitroso-nitrante.

AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SUL METILETILCHETONE E SUL METILPROPILCHETONE. - Anche in queste reazioni siamo riusciti ad isolare rispettivamente l'acido etilnitrolico (IX) e l'acido propilnitrolico (X) già noti ⁽⁷⁾, la cui formazione può essere così schematizzata:



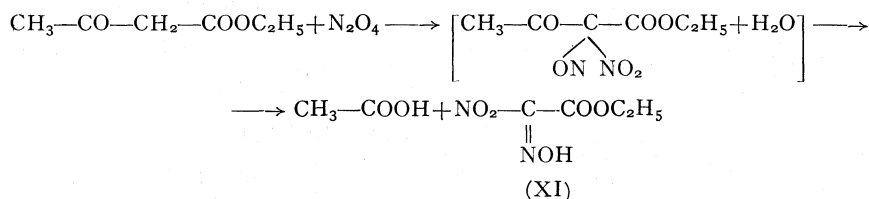
AZIONE DELL'IPOAZOTIDE SULL'ESTERE ACETILACETICO. - La reazione tra N_2O_4 ed estere acetilacetico ha andamento violento anche a 0° e in soluzione diluita di solventi inerti (CCl_4 , $CHCl_3$), tuttavia, operando tra -30° e $+20^{\circ}$ si riesce a controllarla. Aggiungendo a questa temperatura N_2O_4 alla soluzione del chetoestere in CCl_4 si ha intensa colorazione verde-azzurra e si separa un olio verdastro che si decompone violentemente quando viene portato a temperatura ordinaria. Lasciandolo invece a bassa temperatura,

(5) «Chem. Revs.», 55, 1129 (1955).

(6) H. APETZ e C. HELL, «Ber.», 27, 939 (1894).

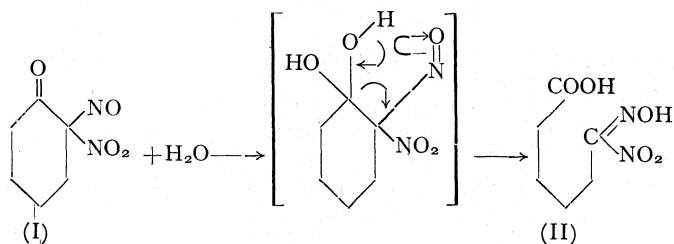
(7) V. MEYER, «Ann. der Chemie», 175, 98 (1875).

si separa col tempo in buona resa l'estere *nitro-ossimminoacetico* (XI), la cui formazione può essere rappresentata con lo schema:

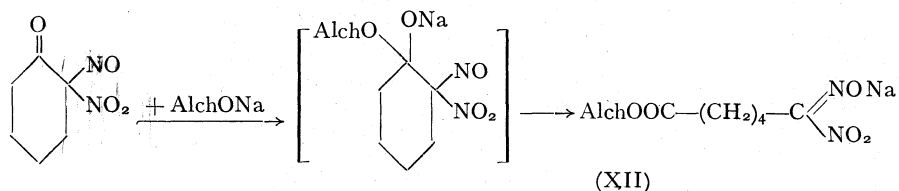


In questo stesso senso deve essere interpretata la formazione dello stesso estere a partire da una soluzione nitrica di estere acetilacetico e nitrito alcalino (8); sotto l'aspetto preparativo, l'impiego dell'ipoazotide nelle condizioni sopra indicate appare più conveniente.

COMPORAMENTO CHIMICO DEL 2-NITROSO-2-NITROCICLOESANONE; ALCUNE NUOVE REAZIONI DEGLI ACIDI NITROLICI. — La facile accessibilità dello *pseudonitrolo* (I) del cicloesanoone ci ha indotto ad approfondirne lo studio chimico, ciò che ci ha permesso di ritrovare alcune nuove reazioni degli acidi nitrolici. Il 2-nitroso-2-nitrocicloesanoone possiede una elevata reattività e si comporta in molte reazioni come se fosse un estere ciclico piuttosto che un chetone. Esso viene infatti attaccato dall'acqua già a temperatura ambiente con apertura dell'anello e formazione di *acido ε-isonitroso-ε-nitrocapronico* (II), p. f. 77° con dec.:



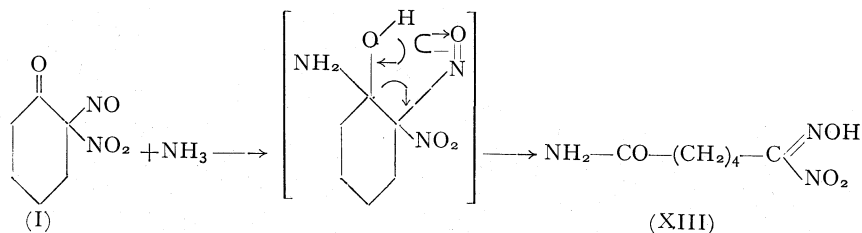
Questa stessa reazione ha luogo istantaneamente per azione degli alcali acquosi a freddo, ottenendosi i sali alcalini intensamente colorati in rosso dell'acido nitrolico (II). Se si impiegano gli alcoolati alcalini, si ha la formazione degli *esteri* (XII) corrispondenti:



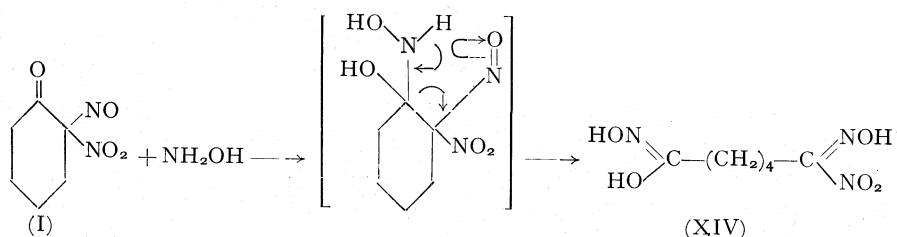
L'ammoniaca acquosa discioglie a freddo lo pseudonitrolo (I) con intensa colorazione rossa e, per rapida evaporazione nel vuoto, si ottiene l'*ε-isoni-*

(8) M. Z. JOVITCHITCH, « Ber. », 35, 152 (1902).

troso-ε-nitrocapronamide (XIII) a p. f. 99° con dec. (benzoilderivato p. f. 122°), formatasi secondo lo schema:

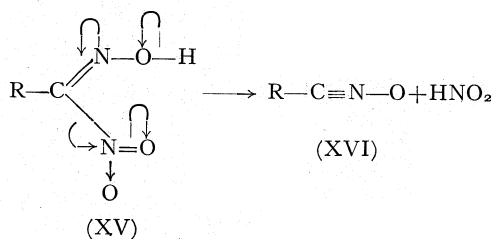


In modo analogo reagisce l'idrossilammina libera. Si ottiene l'*acido ε-isomitroso-ε-nitrocaproidrossammico* (XIV), p. f. 136° con dec. (dibenzoilderivato p. f. 126° con dec.), secondo il meccanismo;



È da notare che, secondo quanto era noto sul comportamento degli pseudonitroli di fronte all'idrossilammina ⁽⁹⁾, era da attendere la formazione della diossima dell'1, 2-cicloesandione.

Le reazioni che ora esponiamo seguono in un primo stadio gli schemi sopra indicati, ma interessano in un secondo tempo la funzione $\text{—C(NO}_2\text{)NOH}$ di acido nitrolico presente nel prodotto di apertura dell'anello; esse mettono in rilievo la spiccata reattività nucleofila del nitrogruppo degli *acidi nitrolici* (XV), della quale si ha già un esempio nella facilità con cui essi eliminano acido nitroso per dare i *nitrilossidi* (XVI) ⁽¹⁰⁾:

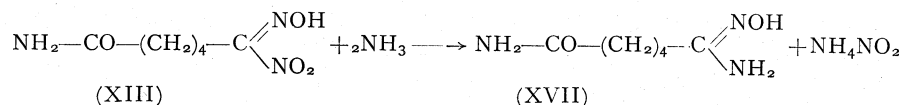


Protraendo, sempre a freddo, l'azione dell'ammoniaca sullo pseudonitrolo (I), si osserva che la soluzione intensamente rossa dell'ammide (XIII) formatasi in un primo tempo si schiarisce fino a divenire giallo chiara; svaporando

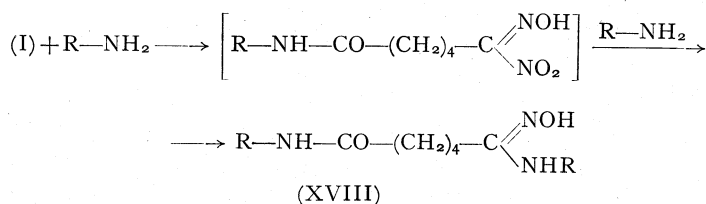
(9) J. HOUBEN, *Die Methoden der organischen Chemie*, vol. IV, 333 (1941).

(10) H. WIELAND, « Ber. », 39, 2553 (1906); 40, 418 (1907); A. QUILICO e M. SIMONETTA, « Gazz. Chim. It. », 76, 200 (1946); 77, 586 (1947).

la soluzione si ottiene un prodotto a p. f. 158° al quale spetta la costituzione (XVII) di *amidossima-ammide dell'acido adipico*. Poiché allo stesso prodotto si arriva trattando con NH_3 l'ammide (XIII) dell'acido ϵ -isonitroso- ϵ -nitro-capronico, esso si è formato in seguito alla reazione:



Analoghe reazioni abbiamo potuto realizzare con le ammine alifatiche che, agendo sul 2-nitroso-2-nitrocicloesano, dànno le corrispondenti *N-alchil-ammidi-N-alchilamidossime* (XVIII) dell'acido adipico:



Questa reazione degli acidi nitrolici ha carattere generale, come abbiamo potuto verificare sperimentando su numerosi termini, e può presentare qualche interesse per la preparazione di amidossime sostituite all'azoto che non possono essere ottenute con la reazione classica tra nitrili e idrossilammina.

Un comportamento del tutto diverso si è invece osservato di fronte alle ammine aromatiche come l'anilina. Dallo pseudonitrolo (I) e anilina si ottiene una sostanza gialla a p. f. 128° alla quale compete la struttura (XXI). Si deve ammettere che in questo caso l'ammina aromatica reagisca con il nitrosogruppo prima che con il gruppo carbonilico dello pseudonitrolo (I) per dare l'intermedio (XIX); successivamente si avrebbe l'addizione di una seconda molecola di ammina sul CO con formazione di (XX) che si traspone poi al prodotto finale, secondo lo schema:

