

2

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Estratto dal vol. XXXIII, serie 5^a, 1^o sem., fasc. 9^o. — Seduta del 4 maggio 1924.

AZIONE DEL SOLFURO DI ALLUMINIO

SOPRA ALCUNI COMPOSTI ORGANICI

NOTA

DI

G. R. LEVI e G. NATTA

—————

—————

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

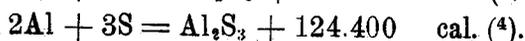
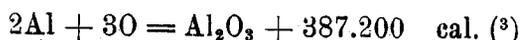
Chimica. — *Azione del solfuro di alluminio sopra alcuni composti organici* ⁽¹⁾. Nota di G. R. LEVI e G. NATTA, presentata dal Socio G. BRUNI ⁽²⁾.

Nella letteratura del solfuro di alluminio ed in quella dei principali composti organici solforati (mercaptani, solfuri ecc.) non si trovano indicazioni sulla azione di questo solfuro sui principali composti organici (alcooli, eteri, fenoli ecc.). *A priori* si può pensare che l'azione del solfuro di alluminio si possa esplicare in tre diversi modi: *a*) azione condensante analoga a quella dei sali anidri dell'alluminio con gli alogeni; *b*) azione disidratante con formazione di ossido di alluminio ed eliminazione di acido solfidrico; *c*) azione solforante per sostituzione dell'ossigeno con lo zolfo. Si può anche presumere che tali azioni possano essere contemporanee.

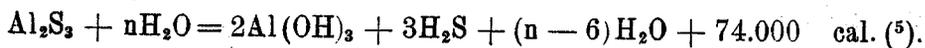
Dai risultati preliminari esposti in questa Nota risultano esempi del tipo *b*) e *c*) mentre finora non abbiamo avuto occasione di constatare alcuna azione condensante specifica del solfuro di alluminio.

Per i composti alifatici sperimentati è stata constatata prevalentemente azione solforante e come concomitante anche eventuale azione disidratante, mentre per i composti aromatici si è osservata sinora essenzialmente azione disidratante.

La sostituzione dello zolfo con l'ossigeno nel solfuro di alluminio trova facile spiegazione dal confronto dei rispettivi calori di formazione dell'ossido e del solfuro essendo il primo assai superiore:



L'azione disidratante trova spiegazione nel forte sviluppo di calore che si origina per azione dell'acqua sul solfuro di alluminio:



Fra i metodi di sintesi dei mercaptani che trovano qualche analogia con quello descritto in questo lavoro ricordiamo quello di Plotnikow ⁽⁶⁾ che

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale del R. Politecnico di Milano.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 13 aprile 1924.

⁽³⁾ Richards J. Franklin Inst., 139, pag. 295.

⁽⁴⁾ Sabatier, Comp. Rend., 90, pag. 619.

⁽⁵⁾ Sabatier, loc. cit.

⁽⁶⁾ Journal Russ. Phys. Chem. Ges., 45, pag. 1162 e 48, pag. 1896.

adopera come sostanze solforanti i prodotti di addizione dell'acido solfidrico col bromuro di alluminio e come sostanze organiche i bromuri alchilici.

Per azione dell'acetilene sull'acido solfidrico in presenza di catalizzatori si forma accanto a tiofene una certa quantità di mercaptano⁽¹⁾, mentre da alcool e solfuro di carbonio su ossido di titanio⁽²⁾ si ottengono anche considerevoli quantità di mercaptano.

Il metodo di R. L. Kramer ed E. Emmet Reid⁽³⁾ di preparazione dei mercaptani è quello che come rendimenti più si avvicina al nostro.

Questi AA. hanno ottenuto delle rese rispettivamente del 41 e 35 % in metil ed etil mercaptano facendo passare su della pomice all'ossido di torio convenientemente preparata e riscaldata a 380° i vapori di alcool ed acido solfidrico in rapporti equimolecolari.

Recentemente K. Kindler e F. Fiundorf⁽⁴⁾ hanno preparato le tioamidi utilizzando come sostanza solforante il solfuro di alluminio.

* * *

1°) Gli idrocarburi della serie aromatica (benzolo, toluolo ecc.) sino a temperature non molto superiori al punto di ebollizione non reagiscono col solfuro di alluminio. A temperature più elevate (800-900°) il benzolo in vapore condotto su pezzi di solfuro di alluminio subisce una parziale decomposizione e si formano prodotti di condensazione con contemporaneo svolgimento di acido solfidrico e deposito di carbone. Tra i prodotti che si formano abbiamo separato per distillazione frazionata o cristallizzazione con solventi difenile, fenantrene, trifenilene ecc., ma non composti solforati; però tale condensazione del benzolo, a parte la formazione di acido solfidrico, avviene anche, come è ben noto, in assenza di solfuro di alluminio per presenza di corpi porosi inerti per es. pietra pomice.

I rendimenti sono circa eguali nei due casi per es. in due prove di confronto si ottennero gr. 6,94 di difenile in presenza di solfuro di alluminio e gr. 6,79 in presenza di pietra pomice su gr. 40 di benzolo alla stessa temperatura di 800°. Praticamente le due azioni si possono ritenere eguali per quanto dal punto di vista chimico non si possa dire che esse si equivalgano esattamente; l'idrogeno che nel solfuro di alluminio dà acido solfidrico nel caso della pietra pomice o deve eliminarsi allo stato libero o come idrocarburi più idrogenati del benzolo.

2°) Ben diverso è il comportamento dei composti ossigenati sia della serie grassa che di quelli della serie aromatica. Un esempio di azione semplicemente disidratante è quella esercitata sui fenoli o naftoli a temperatura

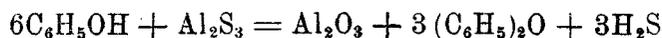
(1) F. P. 524958 del 30/6/1920 e Cent. Blatt. (1922), II, pag. 204.

(2) F. A. Gilfillan, J. Am. Chem. Soc., 44, pag. 1323 (1922).

(3) J. Am. Chem. Soc., 43, pag. 880 (1921).

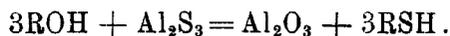
(4) Berichte, 54, pag. 1079.

relativamente bassa per es.:



che equivale alla eliminazione di una molecola di acqua da due molecole di fenolo. La reazione si completa in breve tempo a temperatura anche un po' inferiore a quella di ebollizione del fenolo. Il rendimento in etere fenilico è elevato ed il prodotto si ricava facilmente puro per semplice distillazione; se l'azione del solfuro di alluminio in eccesso viene prolungata, si ottengono composti di condensazione più complessi di aspetto resinoso che si decompongono ad alta temperatura senza fondere.

3°) Importante è l'azione del solfuro di alluminio sugli alcoli della serie grassa, azione che avviene prevalentemente secondo lo schema:



I vapori dell'alcool furono fatti passare attraverso un tubo convenientemente riscaldato e contenente uno strato di solfuro di alluminio in pezzi per una lunghezza di circa 40 cm. La quantità di alcool usata in ogni operazione fu di 40-50 gr. introdotto in un intervallo di tempo di circa 3 ore; i prodotti venivano condensati in un serpentino immerso in ghiaccio e sale. Dal prodotto così raccolto venivano separati i vari componenti per distillazione frazionata identificandoli poi come mercapturi di mercurio. Le singole porzioni distillate furono anche analizzate per determinazione iodometrica (1). È da osservare come in queste operazioni si possa adoperare sia un solfuro di alluminio in massa porosa che un prodotto fuso e compatto; per la rapidità della reazione è preferibile un prodotto un poco poroso.

Riportiamo sotto i rendimenti di mercaptano e solfuro etilico a diverse temperature:

Temperatura	Alcool inalterato	Mercaptano etilico	Solfuro etilico	Composti a punto di eboll. superiore
	%	%	%	%
I. 150-200°	—	tracce	—	—
200-250°	17,5	12,5	tracce	—
260-310°	14,3	44,6	10,7	2,1
310-360°	2,9	39,1	18,5	5,5

Operando a temperature inferiori a 300° si formano dei composti alluminio organici che vengono trascinati dai vapori e vanno a condensarsi nei tubi dando facilmente luogo a ostruzioni.

A temperature superiori ai 300° tale inconveniente non si verifica; si possono scomporre facilmente questi composti facendoli passare su lana di vetro o amianto riscaldati. Mentre a basse temperature si ritrova parte dell'alcool inalterato e perciò facilmente recuperabile in pratica, a temperature

(1) Kimball, Kramer e Emmet Reid. J. Am. Chem. Soc., 43 (1921), pag. 1199.

più elevate esso viene quasi totalmente decomposto dal solfuro di alluminio con produzione di acido solfidrico e di idrocarburi. Operando più rapidamente e cioè facendo passare la stessa quantità di alcool in un'ora di tempo, si ebbe a 300° il seguente risultato:

Alcool inalterato 40 % mercaptano 43 % solfuro etilico assente
e a 330°

Alcool inalterato 37,8 % mercaptano 46 % " " "

In tali condizioni perciò oltre ad ottenere un mercaptano esente di solfuro si ha il vantaggio di riottenere la maggior parte dell'alcool che non ha reagito.

Operando nelle condizioni della tabella I) l'alcool metilico diede a 300° 40-45 % di metilmercaptano e 15 % di solfuro metilico: l'alcool propilico normale a 310° diede 32,5 di propilmercaptano p. eb. 67-68° e 7,5 % di solfuro propilico p. eb. 142° e 11,3 % di alcool propilico inalterato. Il propilmercaptano identificato attraverso il suo mercapturo di mercurio $\text{HgS}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ p. f. 68° è dotato in minimo grado dell'odore tipico di queste sostanze.

I rendimenti in mercaptani sopra riportati sono nettamente superiori a quelli del metodo catalitico di Kramer e Emmet Reid (loc. cit.) ed il procedimento è notevolmente più semplice dal punto di vista pratico.

4°) Gli eteri ossidi degli alcoli reagiscono facilmente col solfuro di alluminio sostituendo l'ossigeno con lo zolfo e dando origine ai corrispondenti solfuri alchilici. In condizioni analoghe a quelle usate per gli alcoli abbiamo ottenuto a temperature sensibilmente superiori i seguenti risultati:

Temperatura	Etere etilico inalterato %	Solfuro etilico %	Composti a punto di eboll. superiore %
300-330°	67,5	23,1	1,0
350-375°	35,0	44,0	1,5
400-425°	10,1	11,5	3,0

La reazione procede regolarmente, il solfuro etilico è praticamente puro per semplice distillazione. Riutilizzando l'etere inalterato per successive operazioni si ha una resa dell'80 % rispetto all'etere impiegato a temperature intorno a 350°; anche qui, come per i mercaptani, a temperature più elevate si formano prodotti gassosi che abbassano il rendimento.

Riferiremo, a seguito delle presenti ricerche, sull'azione del solfuro di alluminio su altre sostanze organiche ossigenate.