

10

G. NATTA

**Azione del seleniuro, del tellururo,
dell'arseniuro di alluminio
e dell'arseniuro di magnesio
sugli alcoli e gli eteri**

.....

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata,"

Anno VIII, LUGLIO 1926

—*—

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

Azione del seleniuro, del tellururo, dell'arseniuro di alluminio e dell'arseniuro di magnesio sugli alcoli e gli eteri

Il particolare comportamento del solfuro di alluminio sui composti ossigenati organici, che già avevo studiato in collaborazione col Prof. G. R. LEVI e che ci permise di trovare un metodo pratico per la preparazione dei mercaptani e solfuri alchilici, oggetto di precedente pubblicazione (1), mi suggerì l'idea di esaminare se alcuni composti di alluminio con altri metalloidi posseggono rispetto a sostanze ossigenate organiche analoghe proprietà. Come fu esposto il solfuro di alluminio reagisce facilmente a temperature superiori ai 250° con gli alcoli e con gli eteri sostituendo l'ossigeno del composto organico con lo solfo del solfuro, generando i corrispondenti mercaptani o solfuri alchilici ed un residuo di ossido di alluminio; in altri casi è stata constatata una semplice azione disidratante.

Tra i composti di alluminio, che ho sinora esaminati, manifestano un comportamento analogo al solfuro pure il seleniuro, il tellururo ed anche, ma in grado minore, l'arseniuro di alluminio. Di questi riferisco in questa nota, mentre delle proprietà, pure analoghe, del fosfuro e di quelle dell'azoturo di al-

(1) G. R. LEVI e G. NATTA - *Rend. Acc. Lincei* [5], 33, 1924, 1° sem., 359.

luminio, queste ultime specialmente interessanti e suscettibili di applicazioni pratiche perchè ci offrono un metodo molto semplice per la preparazione delle amine, riferirò in altra nota.

1 - Azione del seleniuro e del tellururo di alluminio.

Nella letteratura i composti binari dell'alluminio col selenio e col tellurio non appaiono esser stati oggetto di studi numerosi.

Il sistema alluminio-selenio è stato esaminato solo recentemente in tutta la sua estensione con i metodi termici (2), ma mentre in base a questi gli è stato attribuito un solo composto di composizione corrispondente alla formula Al_3Se_4 , da tutti i lavori precedenti risulterebbe invece che per combinazione diretta dell'alluminio col selenio si ottiene una massa fusa contenente cristalli del composto Al_2Se_3 (3), come si dedurrebbe dal numero delle valenze normali del selenio e dell'alluminio.

Per il sistema tellurio-alluminio tutti ammettono un composto Al_2Te_3 , ma con i metodi termici inoltre sarebbe stato identificato un altro composto Al_5Te (4).

L'alterabilità del seleniuro e del tellururo di alluminio è una proprietà comune con molti dei composti binari tra metalloidi e alluminio, giustificata dal carattere debolmente basico di questo; infatti oltre al seleniuro ed al tellururo, anche il solfuro, il fosfuro, l'azoturo e l'arseniuro di alluminio reagiscono facilmente e rapidamente con l'acqua producendo il derivato idrogenato del metalloide (SeH_2 , TeH_2 , SH_2 , PH_3 , NH_3 , AsH_3) già combinato con l'alluminio e l'idrato di questo.

(2) MASUMI CHIKASHIGHE e TSUGHUJI AOKI - *Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto Imp. Univ.*, [2], 1917, 249.

(3) FONCEZ-DIAÇON - *Comp. rend.* 130, 1902, 1315.

(4) MASUMI CHIKASHIGHE e TSUGHUJI AOKI - *Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto Imp. Univ.*, [2], 1917, 227-32.

Il seleniuro di alluminio, del quale dapprima mi sono occupato, lo ottenni per sintesi diretta dagli elementi, mescolati non troppo intimamente ed in polvere non troppo fina, provocando l'ignizione della miscela con una spirale metallica arroventata dalla corrente elettrica: non trovandosi così preriscaldata che una piccola porzione della miscela, la reazione, pur procedendo vivamente perchè fortemente esotermica, non si propaga con violenza esplosiva, come avverrebbe se il riscaldamento del crogiuolo, contenente una miscela intima fosse dall'esterno.

La reazione tra tellurio ed alluminio è meno violenta: ottenni il tellururo Al_2Te_3 scaldando la miscela degli elementi in tubo di porcellana fuori del contatto dell'aria.

Non mi risulta che nessuno prima di ora abbia studiato l'azione del Al_2Se_3 e del Al_2Te_3 su composti ossigenati organici.

Dapprima in alcune prove qualitative feci reagire gli alcoli e gli eteri con detti composti di alluminio ad una temperatura di 250° - 300° in tubi di vetro saldati. Ottenni però migliori risultati facendo avvenire la reazione in un dispositivo costituito da un tubo di vetro o di porcellana del diametro interno di 15-20 mm., riscaldato in un forno elettrico a resistenza a più segmenti. Nella prima parte di preriscaldamento, scaldata moderatamente, si volatilizza l'alcool o l'etere introdotta goccia a goccia con velocità regolabile. La corrente del vapore passa ad una velocità di 2-4 cm. al secondo attraverso la zona di reazione formata da uno strato di 30-40 cm. di lunghezza del composto di alluminio in pezzi, mantenuto alla temperatura voluta. Ho sempre controllato la temperatura con termometri immersi nella massa reagente, perchè con variazioni anche piccole della temperatura si può alterare notevolmente l'andamento della reazione. I vapori sono condensati in un refrigerante ad acqua ed eventualmente in uno successivo a ghiaccio e sale. I gas non condensati, di odore sgradevole, sono fissati

in una torre di assorbimento ripiena di pomice imbevuta di una soluzione alcalina di permanganato.

Con questo dispositivo, venendo rapidamente raffreddati i prodotti della reazione, si ottengono risultati diversi, rendimenti migliori e prodotti meno alterati di quelli che si otterrebbero facendo avvenire la reazione in tubo chiuso.

La reazione è per sè fortemente esotermica, perchè l'alluminio ha per l'ossigeno una affinità notevolmente superiore a quella che possiede verso i metallodi indicati (ad esempio la differenza tra il calore di formazione dell'ossido e quello del solfuro di alluminio è di circa 262.800 calorie); di ciò si deve tener conto affinchè la temperatura, se non si diminuisce la corrente di riscaldamento del forno, non si elevi sino al punto in cui si inizia spontaneamente la decomposizione pirogenica dei prodotti ottenuti.

Esaminai dapprima l'azione del seleniuro di alluminio sugli alcoli. Con l'alcool etilico alla temperatura di 250°-300° si ottiene per condensazione un liquido giallo, che fornisce per distillazione come prima frazione una miscela di selenomercaptano e di alcool etilico inalterato. Nel residuo individuai il seleniuro ed il diseleniuro etilici. Trattandosi di sostanze già note mi accontentai della loro identificazione qualitativa attraverso i loro composti di addizione con $PICl_4$, senza procedere ad una ulteriore purificazione.

Preparai quindi con lo stesso metodo il selenidrato ed il diseleniuro isopropilici, che non mi risultavano noti.

La reazione tra alcool isopropilico e seleniuro di alluminio si inizia sopra i 240°. Da 260° a 270° la formazione di selenomercaptano avviene già con buona resa e non si hanno che perdite minime per decomposizione pirogenica. A 280°-290° con una velocità di vapori di 2-3 cm. al secondo si decompone, in prodotti gassosi non condensabili, più della metà dell'alcool impiegato. A 290°-300° si ottengono solo po-

che gocce di liquido condensato, mentre a temperature superiori a 300° si ha la decomposizione completa in prodotti gassosi.

Il liquido condensato nella reazione a 270°-280° contiene circa:

60 % di selenomercaptano isopropilico;

15 % di alcool isopropilico inalterato;

20 % di seleniuro e di diseleniuro isopropilici;

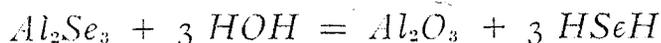
oltre a piccole quantità di un residuo bollente sopra i 215°.

Il prodotto della reazione a 260°-270° è composto di un liquido che si separa spontaneamente in due strati: l'inferiore giallo, il superiore limpido incolore. Più del 30 % dell'alcool isopropilico si ritrova inalterato, il rimanente è trasformato quasi quantitativamente in selenomercaptano isopropilico; il seleniuro ed il diseleniuro sono qui presenti solo in tracce.

Il selenomercaptano purificato per semplice distillazione si presenta come un liquido bollente entro 70°-75°, incolore.

Il diseleniuro isopropilico è un liquido rosso cupo bollente a 210°. Si ottennero solo piccole quantità di seleniuro isopropilico.

Da queste reazioni risulta che gli alcoli reagiscono con il seleniuro di alluminio in modo analogo a quello dell'acqua, ma a temperature superiori, alle quali invece dell'idrato di alluminio si ottiene l'ossido:



dove R è un radicale alchilico.

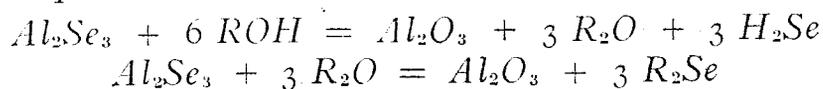
Da prove qualitative eseguite con altri alcoli risulta che questa reazione vale pure per essi e fornisce quindi un metodo generale per la sintesi dei selenomercaptani alchilici.

Si è visto però che nelle reazioni tra alcoli e seleniuro di alluminio si ottengono, specialmente agendo a temperature più alte, anche dei seleniuri e dei

diseleniuri alchilici. Una interpretazione alla loro formazione può venir data ammettendo una decomposizione pirogenica dei selenomercaptani:



oppure supponendo che ad alta temperatura la reazione di disidratazione dell'alcool ad etere possa precedere quella di sostituzione del selenio all'ossigeno:



A quest'ultima interpretazione si oppone il fatto che non si è mai ritrovato quantità apprezzabili di eteri nei prodotti della reazione, nemmeno quando questi contengono oltre al seleniuro ancora dell'alcool inalterato, mentre si è constatato che gli eteri reagiscono col seleniuro di alluminio solo a temperature notevolmente superiori che non gli alcoli.

Agendo invece a temperature molto più basse possono formarsi composti allumino-organici, inconvenientemente, già verificatosi nella sintesi dei mercaptani con il solfuro di alluminio, che si evita facilmente elevando la temperatura di reazione.

La temperatura migliore è dai 250° ai 300°. A temperature superiori i rendimenti si abbassano rapidamente, per le decomposizioni che hanno luogo con formazione di prodotti gassosi non condensabili.

Gli eteri alchilici reagiscono con il seleniuro di alluminio un poco meno facilmente degli alcoli dando i seleniuri dialchilici. La temperatura più adatta è dai 300° ai 350°. Contemporaneamente si formano sempre delle piccole quantità di diseleniuri, facilmente separabili dai seleniuri per la grande differenza di temperatura di ebollizione che li distingue.

Descrivo qui la reazione con etere etilico: Impiegai dell'etere che avevo purificato per distillazione su sodio metallico; ne feci passare 30 cmc. in lenta corrente nel tubo di reazione impiegando un'ora e 30'. Nel primo refrigerante si condensò un liquido giallo limpidissimo, composto per la maggior parte di se-

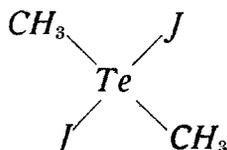
leniuro etilico, mentre i gas sfuggenti ricchi di idrogeno seleniato vennero condotti in una torre di assorbimento. Per distillazione e rettificazione ho separato ed individuato i vari componenti.

La composizione del prodotto condensato nel primo refrigerante corrisponde ai seguenti dati: Etere inalterato 3 gr., seleniuro etilico 15 gr., diseleniuro etilico 3 gr.; la notevole quantità di H_2Se è da attribuirsi alla decomposizione profonda di parte dell'etere con formazione contemporanea di idrocarburi non saturi.

Il seleniuro etilico così ottenuto si presenta come un liquido leggermente giallognolo bollente per la maggior parte a 110° . Esso era stato preparato da RATHKE (5) facendo bollire una soluzione concentrata di potassa caustica con etilsolfato di potassio e con pentaseleniuro di fosforo: processo molto meno semplice di quello da me seguito.

Ottenni il diseleniuro come un liquido di un bel colore giallo arancio, limpido, bollente a 137° , che solidifica nell'aria liquida e fonde da -90° a -98° .

Il tellururo di alluminio reagisce con gli alcoli e con gli eteri analogamente al seleniuro. Da prove preliminari risulta: Con alcool metilico; di cui impiegai 25 cmc., ottenni a 320° - 335° 20 cmc. di un liquido giallo arancio contenente ancora parte dell'alcool inalterato. La frazione bollente tra 80° e 90° è costituita principalmente da tellururo dimetilico, che ho identificato ossidandolo nella base $Te(CH_3)_2(OH)_2$, e precipitandone con HCl e KJ l'ioduro di colore rosso mattone. Esso corrisponde alla modificazione α del diioduro di dimetiltelluronio, a cui è stata attribuita la costituzione trans, che è la più stabile (6):



(5) RATHKE - *Annalen*. 152, 210.

(6) R. H. VERNON - *J. Chem. Soc.* 117, 1920, 889.

Il tellururo dimetilico era stato ottenuto, ma solo molto impuro, da WÖHLER e DEAN (7) per azione del metilsolfato di bario sul tellururo potassico, come un liquido bruno nero. Tale prodotto di odore sgradevolissimo contiene per lo più zolfo, e da esso non fu possibile isolare il tellururo dimetilico allo stato puro. Questo fu ottenuto solo molto posteriormente (8) per riduzione dell'ioduro di dimiltelluronio con iposolfito sodico. Il processo che io ho seguito è indubbiamente più semplice di quelli descritti e possiede il vantaggio di dare prodotti esenti da zolfo.

L'alcool etilico comincia a reagire col tellururo di alluminio già a 240° - 260° . Credo di aver ottenuto in questa reazione il telluromercaptano etilico, liquido facilmente ossidabile all'aria, di odore intensissimo sgradevole, molto simile a quello dei tartufi, bollente a temperatura poco diversa da quella dell'alcool. Le ricerche in questo argomento sono tuttora in corso.

E' da osservarsi che nessun telluromercaptano alchilico della serie alifatica risulta sinora noto. Gli eteri invece reagiscono col tellururo di alluminio con grande difficoltà e a temperature superiori ai 380° , temperature alle quali si inizia già la decomposizione dell'etere, che pertanto sfugge ancora in gran parte inalterato.

2. - Azione dell'arseniuro di alluminio e dell'arseniuro di magnesio.

Dell'arseniuro di alluminio, preparato già da WÖHLER nel 1827 (9) non mi risulta che alcuno, fuorchè FONCEZ-DIACON (10), si sia occupato posteriormente. Solo WINKLER (11) dice che l'alluminio fuso non discioglie l'arsenico.

Io preparai l'arseniuro di alluminio scaldando quantità equimolecolari dei due elementi a 900° in tubo

(7) *Annalen*, 93, 1855, 233.

(8) E. H. VERNON - loc. cit.

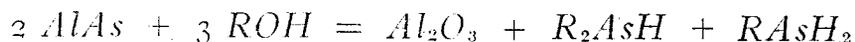
(9) *Pogg. Ann.* 11, 1827, 161.

(10) Loc. cit.

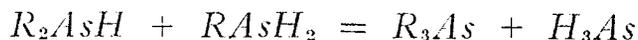
(11) *J. prakt. Chem.*, 91, 1864, 206.

di porcellana fuori del contatto dell'aria ed ottenni una massa porosa color bruno scuro contenente internamente cristallini di lucentezza metallica. Tale prodotto, come quello descritto da Wöhler, reagisce con l'acqua molto lentamente a freddo, rapidamente a caldo, svolgendo H_3As ; lasciato all'aria si decompone lentamente. Alla minor facilità di reagire con l'acqua rispetto a quella del solfuro, del seleniuro, del tellururo di alluminio, corrisponde una maggior stabilità rispetto agli alcoli, con i quali reagisce solo a temperature superiori ai 300° .

La reazione si può interpretare in modo analogo a quello precedentemente indicato per altri composti di alluminio; è solo complicata dal fatto che si possono formare contemporaneamente la mono-, la di-, la trialchilarsina:



Per l'alta temperatura a cui avviene la reazione la mono- e la dialchilarsina non possono, data la loro poca stabilità, rimanere inalterate e si condensano in parte, formando trialchilarsina, idrogeno arsenicale od altri composti arsenicali più complessi:



Per queste ragioni dalla reazione dell'alcool metilico con l'arseniuro di alluminio ottenni accanto alla mono- ed alla dimetilarsina come prodotto principale la trimetilarsina.

La reazione deve essere condotta fuori del contatto dell'aria, perchè con essa il liquido, condensato limpidissimo, rapidamente si intorbida ed i vapori fumano fortemente.

Con alcool metilico a 310° - 360° ottenni un liquido composto per il 15 % di alcool metilico inalterato, 45 % di trimetilarsina bollente dai 68° ai 73° , 25 % di un liquido bollente tra 95° - 98° contenente arsenico, non ancora identificato, inoltre poca dimetilarsina, raccolta quasi totalmente nel refrigerante a ghiaccio e sale. Nella parte meno calda del tubo di rea-

zione è sublimata una sostanza nera, simile a quella che si ottiene per decomposizione pirogenica della dimetilarsina scaldata sopra i 300° in tubo chiuso, formata da un composto probabilmente di costituzione $(CH_3As)_x$ (12). Un prodotto analogo, forse $(C_2H_5As)_x$, si ottiene per azione dell'etere etilico a 300° - 350° sull'arseniuro di alluminio. L'etere reagisce però con maggiore difficoltà che non l'alcool e praticamente non subisce che una decomposizione pirogenica.

Con gli alcoli superiori l'arseniuro di alluminio reagisce, ma le alchilarsine, che dovrebbero formarsi, non sono stabili alla temperatura di reazione e si decompongono dando in parte prodotti condensati solidi ed un forte sviluppo di prodotti gassosi, idrocarburi e idrogeno arsenicale.

Per evitare queste decomposizioni ho sostituito all'arseniuro di alluminio l'arseniuro di magnesio: questo reagisce con gli alcoli a temperature notevolmente inferiori. Preparai l'arseniuro di magnesio per sintesi diretta fuori del contatto dell'aria provocando per riscaldamento in un punto l'accensione della miscela degli elementi. La reazione è violentissima; è bene non mescolare troppo intimamente gli elementi ed agire su piccole porzioni per volta, perchè può avvenire con violenza esplosiva.

Con alcool etilico purissimo (99,8 % prodotto Kahlbaum) l'arseniuro di magnesio reagisce lentamente già alla temperatura di ebollizione dell'alcool; però contemporaneamente all'idrogeno arsenicale si formano composti magnesio-organici.

A 280° - 295° ottenni una miscela di monoetilarsina, dietilarsina ed alcool inalterato e solo pochissima trietilarsina. La dietilarsina bolle a temperatura poco diversa da quella dell'alcool ed è difficile separarla da questo per semplice rettificazione.

L'arseniuro di magnesio reagisce quindi con gli

(12) DEHN e WILCOX - *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1913, 8.

alcooli in modo analogo all'arseniuro di alluminio:

$$Mg_3As_2 + 3 ROH = 3 MgO + R_2AsH + RAsH_2$$

ma a temperature molto inferiori che non questo, alle quali le alchilarsine sono ancora stabili e quindi, a differenza che con l'arseniuro di alluminio, possono raccogliersi indecomposte.

Riassunto.

È stata studiata l'azione del seleniuro, del tellururo, dell'arseniuro di alluminio e dell'arseniuro di magnesio sugli alcooli e sugli eteri.

La reazione avviene per l'arseniuro di magnesio entro un largo intervallo di temperatura (70°-300°), ma in modo diverso a seconda di questa; avviene bene a 250°-300° per il seleniuro e per il tellururo di alluminio, e solo a temperature superiori ai 300° per l'arseniuro. In queste condizioni avviene la sostituzione dell'ossigeno del composto organico con il metalloide, prima combinato con l'alluminio, con formazione dell'ossido di questo.

Poterono così essere preparati alcuni selenomercaptani, seleniuri, tellururi alchilici e mono-, di-, trialchilarsine; tra questi non erano precedentemente noti il selenomercaptano ed il diseleniuro isopropilici.

La reazione, che avviene nella maggior parte dei casi con buoni rendimenti e fornisce dei prodotti abbastanza puri o facilmente purificabili, può essere applicata in modo generale agli alcooli ed agli eteri della serie alifatica (purchè essi ed i prodotti della reazione siano sufficientemente stabili a dette temperature) per la preparazione dei corrispondenti derivati del selenio, del tellurio e dell'arsenico.

Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano, maggio 1926.

G. NATTA