

## L'ACCIO CATALITZADORA DEL CLORUR D'ALUMINI

(REACCIO DE FRIEDEL)

**E**NTRE la sèrie extensíssima de cossos usats per augmentar la velocitat de reacció, o sigui que serveixen de catalitzadors, figura el clorur d'alumini, que és d'una fecunda activitat.

S'usa com a agent de cloruració, que realitza ràpidament la transformació del  $S_2C$  en tetraclorur de carboni (MOUNEYRAT); clorura fàcilment el benzè, anant des del monoclorur fins a l'exa-clorobenzè<sup>1</sup>. Provoca la fixació del O, del S, del  $SO_2$  sobre el nucli benzènic, com també el desdoblament de clorurs formènics, per exemple el del clorur de propil en propilè (KEREZ). Segons BOESEKEN, intervé, com a catalitzador més actiu que l'àcid clorhídric, per a l'acetilació de la urea amb l'anhídrid acètic. El Prof. GIRAL PEREIRA sintetitzà la ionona (essència de violeta) per condensació del citral i propanona, en presència de petites quantitats de clorur d'alumini.

Exposem aquests exemples (per no citar-ne molts més) per demostrar l'eficàcia del clorur d'alumini com a catalitzador, el qual no té sols un interès científic, sinó que és d'ús constant en el laboratori i en la indústria per ésser la base d'un mètode general de condensació de compostos orgànics, degut a FRIEDEL i CRAFTS<sup>2</sup>.

La reacció de FRIEDEL i CRAFTS es verifica entre un compost aromàtic i un derivat halogenat, actuant de catalitzador el clorur d'alumini. A causa del poder higroscòpic d'aquest últim, cal actuar en medi absolutament anhidre, i, per tal que la reacció sigui profitosa, amb el catalitzador recentment sublimat (RADZIEWANOWSKI). A més d'ésser la reacció reversible, segons indiquen els Prfs. ANSCHUETS i JACOBSEN, sempre es produeixen combinacions secundàries; tot això fa que el rendiment sigui feble, ja per ell mateix arriscat, a causa de les delicades condicions en què treballa el catalitzador.

BILTZ<sup>3</sup> recomana el  $Cl_3Al$  ordinari o que hagi estat exposat a l'aire,

<sup>1</sup> MOUNEYRAT i POURET. *Bulletin de la Société Chimique*. (3), 19, 801.

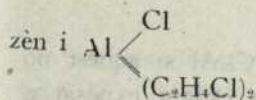
<sup>2</sup> *Annales de Chimie et de Physique*. (6), I, 489, 1884.

<sup>3</sup> *Bull.* 10, 1107 1893.

per donar, segons ell, millors resultats que el puríssim (en la preparació del trifenilmetan empra el  $\text{Cl}_3\text{Al}$  pur). Pràcticament, és necessari emprar pesos elevats de catalitzador, de vegades més grans que els de carbur aromàtic, la qual cosa, si no fos ben provada la seva acció catalítica, (BOESEKEN <sup>4</sup>, en les seves investigacions sobre el clorobenzè, obtingué més d'un kilo d'aquest producte amb sols 0'5 gr de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  que restà inalterat) podria fer creure que entra com a cos reaccionant.

Això és degut a què, en la majoria dels casos, les reaccions són lentes i per fer-les més ràpides és convenient augmentar la proporció de l'intermediari útil, i, en altres, perquè el clorur forma amb alguns factors de la reacció combinacions estables que n'immobilitzen una certa proporció, trobant-se aleshores el  $\text{Cl}_3\text{Al}$  sotstret a la seva funció de catalitzador (HELLER i SCHÜLKE).

La realitat de la formació d'aquestes combinacions mixtes del clorur amb elements orgànics ha estat establerta per GUSTAVSON (M. SABATIER col·loca la reacció de FRIEDEL dins la sèrie de catàlisis amb combinacions intermitges no isolables), qui separà, en el cas del benzè, un oli roig,  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ , que es descomposa per l'aigua, i en el cas del clorur d'etil i del benzè,  $\text{AlCl}_3 (\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ , cos que és dissociat pel calor en ben-



el qual es conserva i serveix de catalitzador de la barreja.

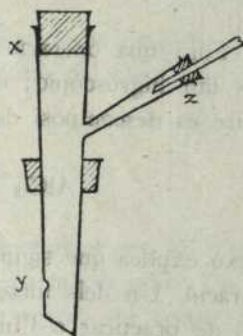


Fig. 1

Pot emprar-se el  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , directament o mitjançant dissolvents apropiats. Si la reacció permet el  $\text{Cl}_3\text{Al}$  directament, per la seva introducció al matràs pot usar-se amb èxit l'aparell indicat en la figura 1. El tub  $z$  serveix per unir-lo a un refrigerant; per  $x$  s'introdueix el clorur d'alumini i, cas que sigui necessari, un termòmetre. El forat  $y$  és per a la sortida del vapor. Emprant aquest mètode, M. SABATIER <sup>5</sup> recomana que a la part superior del refrigerant que hi ha a  $z$  hom col·loqui un tub per des-

<sup>4</sup> "Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas", 1905, pàg. 10.

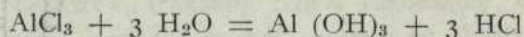
<sup>5</sup> "La Catalyse", en *Chimie Organique*, pàg. 351.

prendiment de HCl el qual és recollit en un vas d'aigua tarat; l'augment de pes pot donar idea de la marxa de l'operació i, així, hom pot parar aquesta quan s'hagi després el pes teòric d'àcid.

El Prof. OSTWALD assenyala que els dissolvents poden ésser considerats com a catalitzadors, i fou ANSCHUETS qui notà que el sulfur de carboni facilita moltes vegades la reacció; recordarem que en la cèlebre reacció de GRIGNARD, dels òrgans magnesiàns, s'usa l'èter anhidre com a dissolvent; però sembla provat que, en realitat, és un catalitzador positiu de la reacció. Els dissolvents més freqüentment emprats són el sulfur de carboni, l'èter de petroli (aquest molt interessant per la condensació del benzèmetilol i el fenol, HUSTON), el nitrobenzè, el qual, segons BEHN (patent alemanya 85.901), té el gran avantatge de dissoldre el catalitzador, i també el mateix benzè que entra en la reacció quan se n'hi posa un gran excés. Pràcticament, es col·loca en el matràs el clorur d'alumini i després el dissolvent de manera que el primer quedi totalment cobert; aleshores s'hi tira la barreja de cossos que han de condensar-se. El matràs porta un refrigerant ascendent.

#### Preparació del clorur d'alumini

Fóra una operació senzillíssima la preparació del  $\text{Cl}_3\text{Al}$  si aquest no fos tan higroscòpic; d'ací que per pocs moments que estigui exposat a l'aire es descomposi de seguida segons la reacció:



Això explica que siguin necessàries algunes precaucions per a la seva preparació. Un dels mètodes que dona bons resultats, i que vaig tenir ocasió de practicar a l'Institut Químic de Sarrià <sup>6</sup>, és el següent: sobre llimalla d'alumini (netejada amb alcohol i èter), posada en un tub de vidre de Jena com els d'anàlisis orgànics, de gairebé un metre de llargada, es fa passar un corrent de HCl, el qual ha estat prèviament dessecat amb l'àcid sulfúric. El tub és escalfat amb precaució, i el clorur d'alumini format es recull en un flascó de boca ampla, per tal de facilitar el treure'l i evitar obstruccions. Abans de començar l'operació, es fa passar un corrent de HCl, de manera que tot l'aparell quedi privat d'aire. El mètode descrit és el que recomanen STOKHAUSEN i GATTERMANN (fig. 2). El clorur d'alumini el guardàvem dins d'uns tubs de vidre tancats a la làmpara, pesats abans i després de plens, i així, coneguda per a una operació determina-

<sup>6</sup> P. VITORIA, "Prácticas químicas", LUM. 1026.

da la quantitat necessària de clorur d'alumini, sabiem quans tubs havíem d'obrir, evitant d'aquesta faísó la pèrdua de grans quantitats de catalitzador.

ASQUENASY fa actuar un corrent d'àcid clorhídric sec sobre alumini, a la temperatura del vapor de sofre.

L'aparell consta d'un tub *A* bastant ample, que conté sofre, dins del qual hi ha el *C* més petit que el primer, amb dos tubets, un que arriba fins el fons i serveix per a l'entrada del HCl i per l'altre s'escapa el sobrant. S'escalfa amb precaució, de manera que el vapor de sofre cobreixi les 2/3 parts del tub interior; en la part superior d'aquest es diposita el clorur d'alumini format.

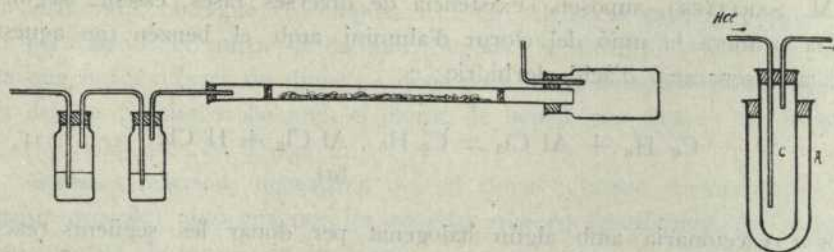
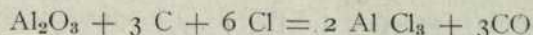


Fig. 2

Un procediment conegut de temps i que és l'indicat en la majoria d'obres de química és el d'OERSTED, que recolza en l'acció del clor sobre la barreja de carboni i alumina <sup>7</sup>:



mètode que, en la pràctica, resulta costós, i que fou modificat per M. FAURE <sup>8</sup> fent passar un corrent de HCl amb vapors de naftalina sobre l'òxid d'alumini; o, segons P. CURIE <sup>9</sup>, HCl barrejat amb vapors de sulfur de carboni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en calent: primerament, hi ha formació de sulfur d'alumini que es descomposat per l'àcid clorhídric. (El clorur d'alumini format es separa per destil·lació en presència de ferro.)

A causa de la inestabilitat del clorur d'alumini s'hauria de preparar moments abans de fer l'operació, o bé sublimar-lo de nou; en algunes pràctiques, és recomanable fer passar àcid clorhídric sec dins el mateix matràs on es faci la reacció de condensació, en el qual matràs s'han posat trossos d'alumini netejats com diem al començament. També

<sup>7</sup> JOANNIS recomana barrejar el C i el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ben fins, amb oli; per calcinació l'oli es carbonitza, assegurant així un perfecte contacte dels dits cossos.

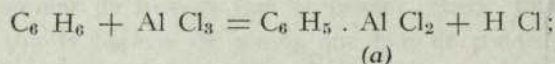
<sup>8</sup> Bull. 50, 720, 1888.

<sup>9</sup> Chemical News, 28, 307.

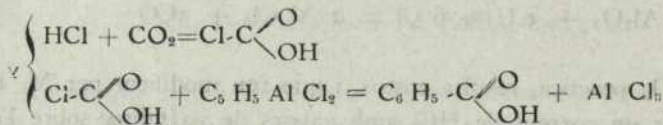
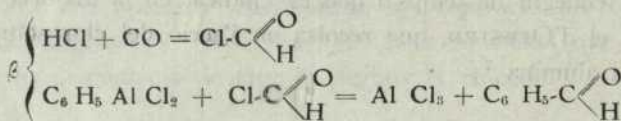
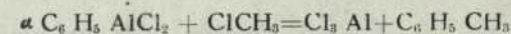
hom pot emprar l'alumini en presència de clorur mercúric, el qual ataca el primer, donant lloc a la formació del clorur d'alumini (RADZIEWA-  
NOWSKI); aquest mètode fóra, com es pot comprendre, de gran importà-  
cia, si fos aplicable a tots els casos, però no és així, (una de les síntesis  
feta amb el procediment indicat i que dona bons resultats, és la del dife-  
nilmetan).

#### Diverses interpretacions de la reacció

Els inventors de la reacció, i amb ells molts altres químics (podem ci-  
tar M. SABATIER), suposen l'existència de diverses fases, essent, segons  
ells, la primera la unió del clorur d'alumini amb el benzè (en aquest  
cas), amb separació d'àcid clorhídric: :

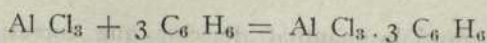


el cos *a* reaccionaria amb algun halogenat per donar les següents reac-  
cions:



En moltes d'elles, com es pot veure, hi ha desprendiment de HCl, re-  
generant-se últimament el catalitzador; en altres, per exemple les de la  
forma  $\beta$  i  $\gamma$  (formació d'aldehids i àcids), l'àcid clorhídric forma un com-  
post intermig que farà d'halogenat i reaccionarà amb el compost alumí-  
nic, quedant el  $Cl_3Al$  lliure. Els no partidaris de l'explicació de FRIEDEL  
objecten, amb raó, que mai no ha estat possible, fins ara, separar un com-  
post de fórmula  $C_6H_5AlCl_2$ .

Aquesta interpretació fou abandonada quan aparegué la de GUSTAV-  
SON. Com hem indicat més amunt, GUSTAVSON isolà un cos de fórmula  
 $AlCl_3 \cdot 3C_6H_6$ , descomposable per l'aigua, la qual cosa l'induí a creure  
que un  $Cl_3Al$  s'uneix integralment amb el benzè i reacciona després amb  
tres halurs:



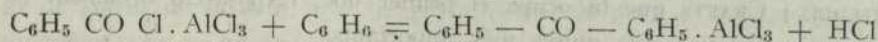
Aquesta opinió és contrariada, segons FRIEDEL i CRAFTS <sup>10</sup>, pel fet que quan es treballa en medi absolutament anhidre, no es forma el compost intermig  $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ , estudiat per l'autor citat. A més, l'experiència ens demostra que en la majoria dels casos, una molècula de clorur d'alumini no en condensa més que una d'halur orgànic amb una de carbur aromàtic (BOESEKEN) <sup>11</sup>.

PERRIER, fent reaccionar en calent i a sec els clorurs d'àcid amb clorur d'alumini, obtingué el compost  $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ , el qual aconseguí isolar per l'acció del sulfur de carboni. Segons els treballs de KOLLER, sembla que havia d'ésser un dímer; i dona més força a aquest raonament el fet de què STEELE trobà amb el clorur de benzil un dímer de fórmula  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3)_2$ .

Aquestes reaccions demostren que el clorur s'uneix molecularment a l'halur orgànic; això ens pot fer sospitar que en l'explicació de FRIEDEL són invertits els termes de les fases.

BOESEKEN <sup>12</sup>, intrigat segurament per la diversitat d'opinions donades pels seus contemporanis, emprengué, junt amb els seus deixebles, una sèrie d'estudis que anaven encaminats a veure quina de les interpretacions podia considerar-se basada en els fets reals.

En un dels assaigs prengué com a dissolvent el sulfur de carboni i com a cossos reaccionants el  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  i el clorur d'alumini. Aquest fou dissolt en el  $\text{S}_2\text{C}$  amb desprendiment de calor, i al cap de poca estona es formaren uns cristalls blancs molt higroscòpics. Analitzaren amb tota pulcritud el clor del cos format pel mètode de VOLHARD i l'alumini a l'estat d'òxid i trobaren que havia de tenir la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ . Aquest producte, el feren reaccionar amb el benzè en solució de sulfur de carboni i recolliren el HCl per dosificar-lo; com a resultat obtingueren el 0,98 del total de la molècula, és a dir, que la reacció es pot escriure com segueix: :



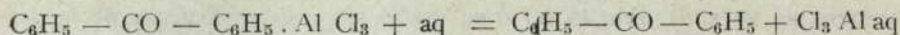
el què acabaren de demostrar, isolant el compost del segon membre, que era un oli espès que va cristallitzar al cap de pocs dies en sulfur de carbo-

<sup>10</sup> *Ann. Chim. Phys.* (6), XIV, 467.

<sup>11</sup> *Rec. Trav. Chim. P. B.* 19, 20.

<sup>12</sup> *Rec. Trav. Chim. P. B.* 19, 20.

ni, i que, analitzat, donà la quantitat de clor que correspon al dit complex. Per reacció amb l'aigua, dóna quantitativament la benzofonena:



És a dir, que en aquest cas les tres fases de la reacció de FRIEDEL i CRAFTS es poden interpretar de la següent manera:

- α)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} \text{ Cl} + \text{Al Cl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} \cdot \text{Cl Al Cl}_3$   
 β)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl Al Cl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Al Cl}_3 + \text{H Cl}$   
 γ)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Al Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{Al Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### Muscos sintètics

El musc natural es troba en la secreció d'un òrgan d'un rumiant (*Moschus moschiferus*), existent en les regions muntanyenques del centre de l'Àsia. Conté, principalment, una cetona, la muscona, la constitució de la qual encara no ha estat ben definida. És a dir, que els muscs artificials o sintètics no tenen res de comú amb els naturals, puix els primers, com veurem, són compostos nitrats, i els últims, com hem dit, tenen el grup cetònic.

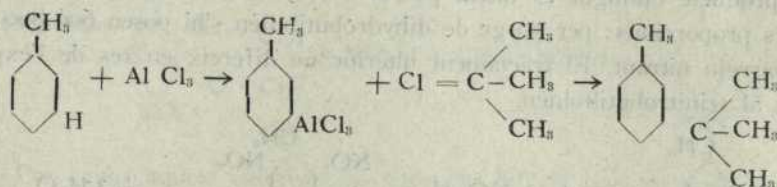
A causa de la gran valor que tenen comercialment els muscos com a perfums, havia estat estudiada molt temps llur preparació sintètica. Ja en 1759, MARGRAFF havia obtingut un cos amb olor de musc, tractant l'ambre per l'àcid nítric, el qual passà desapercebut i fou molt després, en 1878, que VON GERITCHEN notà que els cimens cloro i bromonitrats tenien una olor semblant al musc natural.

Més tard KOLBE preparà un musc artificial; però, amb tot i això, el producte natural era encara preferit; fins que en 1888 l'alemany BAUR fabricà sintèticament cossos amb forta olor de musc. Fou aleshores, en 1892 i 1893, que a Alemanya i França es demanaren moltes patents d'obtenció de muscs per nitració de compostos cetònics, prenent un fort increment la preparació de perfums sintètics amb l'ajuda de la reacció de FRIEDEL i CRAFTS que hi ocupa el primer lloc. Exposarem breument la preparació d'alguns dels muscs més importants.

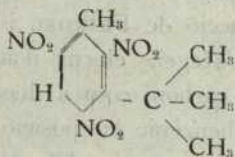
*Preparació del trinitrobutiltoluen.*—Es comença preparant el butiltoluen, escalfant una barreja de clorur d'isobutil i toluen, amb el clorur d'alumini com a catalitzador; BAUR<sup>13</sup> trobà que en aquesta reacció es forma, a més, bi-

<sup>13</sup> Bull. 12, 1167, 1894.

tilbenzè i butilxilèn, els quals separa per destil·lació fraccionada. Industrialment, l'operació es fa dins una gran marmita esmaltada interiorment, on es posa 1 kg. 500 de clorur d'isobutil, 4 kg 500 de toluèn i 30 grs de clorur d'alumini, i es remena quan comença a reaccionar, procurant que la temperatura no passi de 65°:



Una vegada acabada la reacció, s'afegeix aigua, en un corrent de vapor de la qual es destilla; l'oli que ha estat arrossegat és sotmès a una destil·lació fraccionada, i es recull la porció que passa entre 170-200°. El butilèn obtingut és nitrat per una barreja d'una part d'àcid nítric de 1'5 de densitat i dues d'àcid sulfúric fumant a 15 % d'anhidrid <sup>14</sup>, i es refreda de manera que la reacció no sigui tumultuosa. Hom veu que aquesta és acabada quan una petita mostra, tirada a l'aigua, cristal·litza immediatament; aleshores es renta amb aigua, es dissol amb alcohol i es fa cristal·litzar. Queda un producte que té per fórmula desenrotllada la següent:



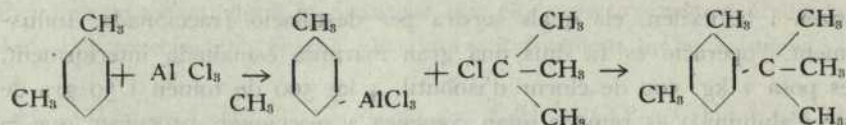
que és el musc anomenat de BAUR, sota l'aspecte de cristalls blancs insolubles en l'aigua i no tòxic.

*Preparació del trinitrobutilxilèn.*—La constitució d'aquest és anàloga a l'anterior, sinó que enlloc de prendre el toluèn es fa servir el xilèn de fórmula,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ .

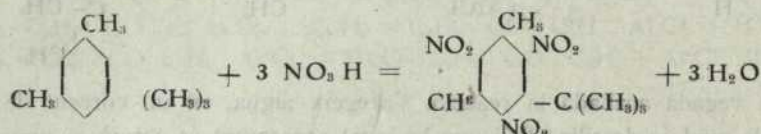
Pràcticament es fan reaccionar 108 gr de dihidroxilèn, dissolts en 500 gr de sulfur de carboni, amb 92 gr de clorur de butil, i s'afegeixen pausadament uns 20 gr de clorur d'alumini, escalfant al bany maria, fins que cessi el desprendiment d'àcid clorhídric. El sulfur de carboni sobrant és tret per evaporació. S'afegeix aigua i es destilla en un corrent de vapor. Per destil·lació fraccionada es separa el dihidrobutilxilèn que passa a 190-210°:

<sup>14</sup> BAUR, Bull. 8, 399, 1892.

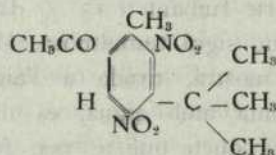




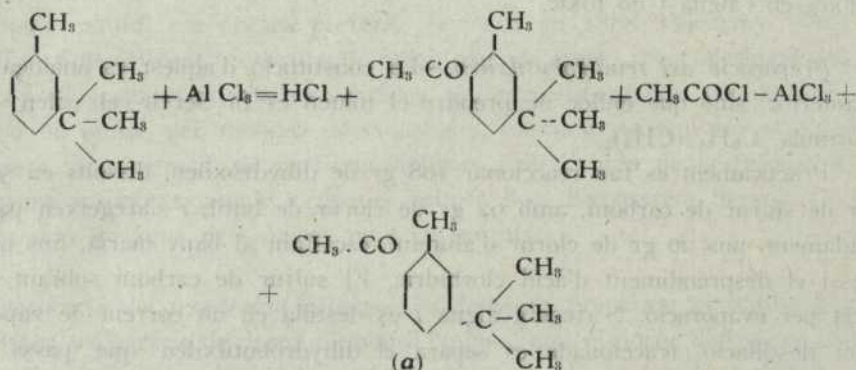
El producte obtingut és nitrat per la barreja sulfonítrica, emprant les següents proporcions: per 50 gr de dihydrobutilxilèn s'hi posen 600-800 gr de la barreja nitrant. El tractament ulterior no difereix en res de l'exposat per al trinitrobutiltoluen.



*Muscos dinitrats.*—El més important és el de MALLMANN, el qual té la següent constitució:

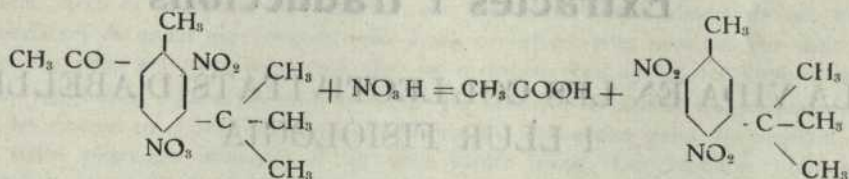


Es prepara partint del toluèn, tractant-lo pel clorur d'isobutil de la manera descrita per a la reacció de FRIEDEL i GRAFTS. Una vegada obtingut el pseudobutiltoluen, s'afegeix clorur d'acetil en presència de clorur d'alumini i de sulfur de carboni com a dissolvent; aleshores, el grup  $\text{CH}_3\text{CO}$ - s'enganxa al nucli benzènic en posició *orto* respecte al  $\text{CH}_3$ - o *para* al  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , és a dir que ocupa un dels grups  $\text{NO}_2$  del trinitrobutiltoluen <sup>15</sup>.



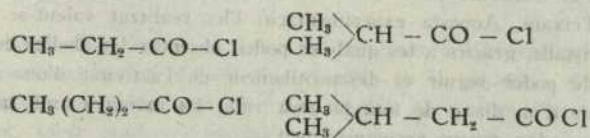
<sup>15</sup> BAUR-THURGAN. *Bull.* 20, 104, 1898.

El compost (a) obtingut és nitrats, havent de tenir la precaució de no emprar un àcid nítric massa concentrat, puix podria fer-se una oxidació del  $\text{CH}_3\text{CO}$ - que donaria àcid acètic, quedant un musc trinitrat o sigui el de BAUR:



Per evitar aquest contratemps s'usa un  $\text{NO}_3\text{H}$  que no passi de  $42^\circ \text{B}$ . i es fa la reacció en fred.

Per a l'obtenció d'un musc cetònic no és necessari emprar el clorur d'acetil, com en l'exemple anterior, sinó que donen bé la reacció tots els clorurs d'àcid de fórmula general  $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$ . Pràcticament, els més usats són:



Els Profs. SCHNAUFER i HUPFELD, i VALENTINER, han preparat altres compostos semblants al musc de MALLMANN; l'últim és el que té l'olor més fina i agradable. Segons sembla, la qualitat d'aquests muscs cetònics depèn de la puresa de la cetona obtinguda, puix els productes secundaris que aquesta conté quan és impura, donen, per nitració, compostos d'olor desagradable.

E. REBÉS