
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

**Sulla presenza di ioni «ossicarbonio» (RCO)⁺ nello
strato adsorbito di alcune anidridi organiche su
cloruro di alluminio solido**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.5, p. 306–309.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_5_306_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/>

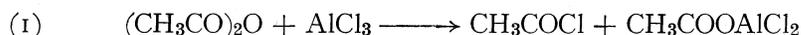
Chimica. — *Sulla presenza di ioni « ossicarbonio » (RCO)⁺ nello strato adsorbito di alcune anidridi organiche su cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.

È nota da tempo la reazione di condensazione fra le anidridi di acidi monocarbossilici e gli idrocarburi aromatici in presenza di cloruro di alluminio, reazione che conduce alla formazione di alchil-aril chetoni [1].

C. Friedel e J.M. Crafts [2] ed altri Autori [3] per primi provarono, per la sintesi dei chetoni, l'uso di anidridi alifatiche al posto dei più noti e usati cloruri degli acidi corrispondenti, ottenendo però scarsi risultati. Essi usarono soltanto 1 equivalente (o meno) del catalizzatore rispetto all'anidride.

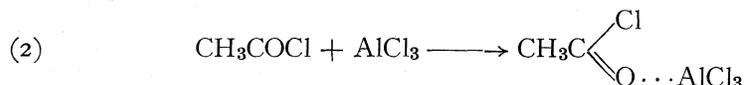
A. Adrianowsky [4] e G. Gustavson [5] proposero i primi meccanismi della reazione di acetilazione del benzolo con anidride acetica in presenza di AlCl_3 . Successivamente C.R. Noller e R. Adams [6] riscontrarono che il rendimento della reazione era notevolmente migliorato e si ottenevano prodotti eccezionalmente puri se la quantità di cloruro di alluminio era di almeno 2 equivalenti rispetto all'anidride acetica. P. H. Groggins e R. H. Nagel [7] trovarono che la reazione di condensazione dell'anidride acetica richiede da 2 a 3 equivalenti di AlCl_3 [8] e pensarono che essa proceda tramite la formazione di un composto intermedio costituito dal cloruro dell'acido.

La prima molecola di cloruro di alluminio reagirebbe con l'anidride



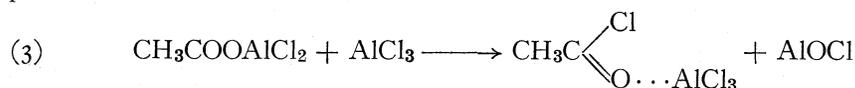
con formazione di cloruro di acetile e di cloroacetato di alluminio.

La seconda molecola interagirebbe con il cloruro dell'acido per formare un complesso attivo non volatile



al quale gli Autori proposero la struttura che compare nella reazione (2).

Infine se una terza mole del catalizzatore è fatta reagire, il cloroacetato di alluminio che prima si era formato (reazione 1) si renderebbe pure attivo, probabilmente secondo la reazione



(*) Dal Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 13 novembre 1965.

Validità a questo meccanismo fu assegnata dagli Autori osservando che l'anidride acetica e altre anidridi alifatiche di acidi monocarbossilici reagiscono, in accordo con la sintesi dei chetoni di Friedel e Crafts, in presenza di almeno 2 o anche 3 equivalenti di AlCl_3 [9].

In una nostra precedente ricerca [10] abbiamo esaminato il comportamento dell'anidride acetica gasosa adsorbita su cloruro di alluminio solido: risulterebbe dall'esame di un tratto dello spettro U.R. che l'anidride si adsorbe, in minor quantità, sotto forma indissociata tramite l'ossigeno carbonilico, e in quantità maggiore sotto forma dissociata.



dando luogo a ioni acetilio $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ e acetato $(\text{CH}_3\text{COO})^-$.

Lo ione acetilio era stato da noi precedentemente individuato anche nell'adsorbimento di CH_3COCl su AlCl_3 solido [11], esso costituisce verosimilmente la specie ionica di particolare azione acetilante nel caso del cloruro di acetile in presenza di AlCl_3 . Alla stessa specie ionica dovrebbe essere attribuita l'azione acetilante dell'anidride acetica su AlCl_3 e il meccanismo di reazione dei due agenti acetilanti diventa pertanto parallelo [10].

Per quanto riguarda lo ione acetilio ricordiamo che esso è stato spettroscopicamente individuato da B. P. Susz e J. J. Wuhrmann [12] studiando il composto di addizione CH_3COF , BF_3 ; il suo spettro U.R. è caratterizzato da una banda di assorbimento a $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$.

Successivamente B. P. Susz e J. J. Wuhrmann [13] e D. Cook [14] hanno individuato spettroscopicamente questa specie ionica nei composti di addizione fra cloruro di acetile e acidi di Lewis (AlCl_3 , TiCl_4 , ecc.). G. A. Olah e Coll. [5] hanno messo in evidenza lo ione acetilio anche negli spettri U.R. (e di R.N.M.) dei composti di addizione tra fluoruro di acetile e BF_3 , PF_5 , SbF_5 e AsF_5 e tra cloruro di acetile e SbCl_5 .

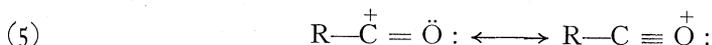
Lo ione acetilio non era stato però messo in evidenza spettroscopicamente — per quanto ci risulta — nel sistema anidride acetica-cloruro di alluminio.

Nel corso delle nostre esperienze abbiamo osservato che la specie ionica $(\text{RCO})^+$ è particolarmente reattiva con molecole successivamente adsorbite sul primo strato (anche con le stesse molecole di anidride) e ci sembra che questa sia la ragione più probabile della difficoltà di individuare sperimentalmente detta specie ionica nei complessi di addizione tra acidi di Lewis e anidridi alifatiche e aromatiche.

Nel caso invece dell'adsorbimento del gas sulla superficie del catalizzatore, cioè nelle condizioni operative della catalisi solido-gas, si possono venire a formare specie chimiche ben definite ed individuabili spettroscopicamente, come mostra la nostra precedente ricerca sulla anidride acetica gasosa adsorbita su cloruro di alluminio [10].

A completamento di questa ricerca abbiamo voluto ora estendere l'indagine spettrometrica agli omologhi superiori dell'anidride acetica adsorbiti su AlCl_3 .

Ioni « ossicarbonio » $(\text{RCO})^+$, omologhi superiori dello ione acetilico $(\text{CH}_3\text{CO})^+$,



non ci risulta siano stati fino ad ora spettroscopicamente individuati nei complessi degli acidi di Lewis con le anidridi.

Le anidridi esaminate sono:

anidride propionica (prodotto B.D.H.);

anidride butirrica (prodotto B.D.H.);

anidride n-esanoica (prodotto B.D.H.).

Esse sono state ulteriormente purificate prima dell'uso.

In analogia con l'anidride acetica, le anidridi esaminate presentano in fase gasosa non adsorbita due bande nella zona carbonilica: una, a più alta frequenza, riferibile all'oscillazione simmetrica dei carbonili, l'altra a frequenza più bassa, riferibile a quella antisimmetrica. Gli spettri U.R. delle anidridi adsorbite su AlCl_3 presentano, come nel caso dell'anidride acetica, due zone spettrali di assorbimento carbonilico caratteristiche: una verso i 2300 cm^{-1} e l'altra tra $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$. In particolare per quanto riguarda la prima zona a 2300 cm^{-1} si osserva una netta, intensa e caratteristica banda (Tabella I) da attribuirsi nel nostro caso ad un legame carbonilico con parziale carattere di legame triplo.

La presenza di questa banda è indice dunque della formazione di ioni « ossicarbonio » per adsorbimento delle anidridi su cloruro di alluminio.

TABELLA I.

Frequenza carbonilica U.R. di ioni « ossicarbonio » $(\text{RCO})^+$ ().*

$\text{R} = \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{CO})^+$	2283 cm^{-1}
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})^+$	2270 cm^{-1}
$\text{R} = n\text{C}_3\text{H}_7$	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})^+$	2268 cm^{-1}
$\text{R} = n\text{C}_5\text{H}_{11}$	$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO})^+$	2263 cm^{-1}

(*) Misure eseguite con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma.

Osserviamo in particolare per la frequenza carbonilica « perturbata » una netta separazione fra il primo termine della serie ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\nu_{\text{CO}} = 2283 \text{ cm}^{-1}$) ed i termini successivi (Tabella I). La più spiccata differenza fra le proprietà del primo e del secondo termine e successivi è comune nello studio delle proprietà chimico fisiche di serie omologhe.

Pensiamo che la differenza dei numeri d'onda della vibrazione carbonilica fra il primo termine di Tabella I ed i successivi possa permettere la

identificazione spettroscopica della struttura di ioni « ossicarbonio » formantisi per dissociazione di anidridi miste (del tipo CH_3COOCOR) sul catalizzatore. Abbiamo in corso alcune misure sull'argomento.

Si ringrazia il prof. G. B. Bonino per il costante interessamento a questa ricerca e per le discussioni in merito.

Si ringrazia il prof. G. Semeraro per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna da Lui diretto e dove è stata eseguita gran parte delle esperienze riassunte in questa Nota.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York (1941).
- [2] « Comp. Rend. », 86, 1368 (1878); « Ann. chim. phys. », 6, 14 455 (1888).
- [3] a) A. MICHAELIS, « Ber. », 15, 185 (1882); b) V. ROUX, « Ann. chim. phys. », (6) 12, 334 (1887).
- [4] J. RUSS, « Phys. Chem. Soc. », 11, 116 (1879).
- [5] « Ber. », 12, 853 (1879).
- [6] « J. Am. Chem. Soc. », 46, 1889 (1924).
- [7] « Ind. Eng. Chem. », 26, 1313 (1934).
- [8] P. H. GROGGINS e R. H. NAGEL, U.S. Patent 1966797.
- [9] P. H. GROGGINS e R. H. NAGEL, « Ind. Eng. Chem. », 26, 1317 (1934).
- [10] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, 37 (1965);
- [11] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, 34, 481 (1964).
- [12] « Helv. Chim. Acta », 40, 722 (1957).
- [13] « Helv. Chim. Acta », 40, 971 (1957); idem, 44, 943 (1961);
- [14] « Canadian J. Chem. », 40, 481 (1962).
- [15] G. A. OLAH, S. J. KUHN, W. S. TOLGYESI e E. B. BAKER, « J. Am. Chem. Soc. », 86, 2733 (1962).

SUMMARY. — The infrared spectra of gaseous propionic, butyric and *n*-hexanoic anhydrides adsorbed on solid aluminum chloride catalyst are investigated to afford a spectroscopic contribution to knowledge of the acylation mechanism of these anhydrides with aluminum chloride.

We have investigated to $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ the spectrum of these anhydrides to determine, in analogy with the behaviour of the acetic anhydride, if they give "oxocarbonium" ions by adsorbing on the catalyst.

The presence of a strong and characteristic band in this range of the spectra of every anhydride assures us of the formation of "oxocarbonium" ions by adsorbing on the catalyst.