

---

# FRIEDEL-CRAFTS EN DE FRIEDEL-CRAFTS-REACTIE

---

De Elzasser Charles Friedel werd op 18 maart 1832 in Straatsburg geboren. Hij deed eerst studies van boekhouder maar het beroep zelf kon hem niet lang boeien. Friedel liet de boekhouding in de steek en werd student aan de universiteit (faculteit wetenschappen) van zijn geboortestad. Niet alleen de chemie maar ook de mineralogie en kristallografie die er werd gedoceerd door Louis Pasteur (1822-1895), imponeerde hem geweldig. Friedel trok naar de Sorbonne in Parijs waar hij studeerde onder de bekende chemicus Adolphe Wurtz (1817-1884). Hier specialiseerde hij zich in de organische chemie zonder echter de mineralogie en kristallografie los te laten. Zo bestudeerde hij onder meer de vorming van de mineralen bij hoge temperatuur en hoge druk.

Reeds in 1856 werd hij "Conservateur à l'école des Mines" in Parijs.

In 1869 verdedigde Friedel een briljante doctoraatsthesis (in feite twee aparte thesissen) die het resultaat was van vijftien jaar onderzoek. Hierin komen ook de twee vermelde onderzoeksgebieden aan bod zoals blijkt uit de twee onderwerpen:

1. Recherches sur les acétones et les aldehydes (school van Wurtz)
2. Sur la pyroélectricité dans les cristaux conducteurs de l'électricité (kristallografie).

In 1884 volgde hij Wurtz bij diens overlijden op als hoogleraar in de organische chemie. Friedel was een bescheiden en graag geziene man. Hij was een streng overtuigd protestant wiens religieuze opvattingen in het Frankrijk van die tijd wel in bepaalde kringen tegenkantende. Hij overleed op 20 april 1899 in Montauban.

De Amerikaan James Mason Craft werd geboren te Boston, Massachusetts, USA, op 8 maart 1839. Hij overleed op 20 juni 1917 in Bridgefield Connecticut. Zijn vader was een fabrikant in wollen goed. Craft studeerde daarom af in machinebouw aan de universiteit van Harvard en deed er nog een jaar mijnbouw bij. Toen trok hij naar Europa. In Freiburg studeerde hij metallurgie, in Heidelberg werkte hij bij de beroemde Bunsen (1811-1899). Hier werd hij gefascineerd door de chemie. (Bunsen was niet alleen een eminent chemicus maar ook een groot mens, die zich volledig wijdde aan zijn taak en tevens een vaderfiguur was voor zijn studenten).

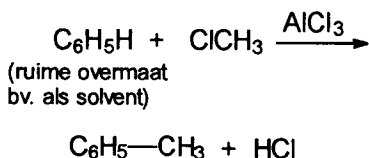
Toen trok Crafts naar Parijs waar hij terecht kwam bij Wurtz (1861). Hier leerde hij Friedel kennen. In 1865 keerde hij terug naar de USA en bekleedde kortstondig enkele functies tot hij hoogleraar chemie werd benoemd aan het Massachusetts Institute of Technology (MIT) in

1870. Hier bracht hij fundamentele wijzigingen aan zowel op het gebied van het chemie-onderwijs als in de practica en de research.

Toch was er een geheel andere factor die zijn leven lang zou blijven drukken op zijn activiteiten, zijn zwakke gezondheid. In 1874 ging Crafts terug naar Parijs en zou daar (wat hijzelf helemaal niet voorzien had) zeventien jaar blijven. In 1891 keerde hij terug naar de USA, werd opnieuw hoogleraar aan het MIT en trachtte dit instituut zoveel mogelijk te schoeien op Europees niveau, wat het gehele "wetenschappelijk gebeuren" betrof.

### De Friedel-Crafts-reactie

Friedel en Crafts slaagden erin, in nauwe samenwerking, aromatische koolwaterstoffen te synthetiseren uit alkylhalogeniden en benzeen. Ze gebruikten hierbij aluminiumchloride in plaats van aluminium (zie nota). Het aluminiumchloride speelde een essentiële rol als katalysator in het reactieverloop. Lieten ze bijvoorbeeld benzeen en methylchloride reageren in aanwezigheid van aluminiumchloride dan verkregen ze waterstofchloride en een waterstofatoom van de benzeenkern werd gesubstitueerd door een methylgroep (in feite verloopt de reactie veel complexer dan hieronder weergegeven; er grijpen nog verdere substituties plaats en andere nevenreacties):



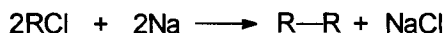
Dat deze reactie koolwaterstoffen leverde hadden ze helemaal niet verwacht. Hun eerste publicatie hierover aan de

"Académie des sciences" dateert van 11 juni 1877 en was getiteld: "Sur une nouvelle méthode, générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc."

Samen onderzochten zij dit reactieverloop verder en publiceerden zij een vijftigtal artikels hierover tussen 1877 en 1888. Nog succesvoller was daarbij de reactie van een carbonzuurchloride met benzeen omdat dit een monogeacyleerd benzeen opleverde zonder nevenreacties. Beiden zagen ook onmiddellijk in dat deze reactie geweldige perspectieven bood voor het bereiden van nieuwe producten zowel voor de industrie de research als op microschaal. Ze namen hierop dan ook patenten. Ook nu nog vindt men steeds nieuwe toepassingen. Een (chemische?) nevenreactie was ook dat Crafts (met zijn zwakke gezondheid) tijdens deze periode genoot van een veel betere gezondheid, wel de beste uit zijn leven.

Nota:

Door Wurtz was een succesvolle synthese ontwikkeld:



De verdere speurtocht naar mogelijke reacties tussen alkylhalogeniden met andere vrij reactieve metalen als aluminium, werd aangepakt door Friedel en Crafts. De reactie bleek aanvankelijk traag te starten tot na langdurig verwarmen een HCl-ontwikkeling optrad en de reactie bruusk afliep. Uiteraard moet hierbij  $\text{AlCl}_3$  gevormd zijn en kon dit de oorzaak van de snelheidstoename zijn. Dit bleek, maar de reactieproducten waren naast R-R ook hogere koolwaterstoffen. Misschien was dit een reactie tussen een alkeen dat door HCl-eliminatie kon ontstaan en de RCl met bemiddeling van  $\text{AlCl}_3$ . Omdat het mengsel al te complex was en niet goed kon geanalyseerd worden met de middelen uit die tijd, werd de proef gedaan

op benzeen als een minder reactief onverzadigd systeem. Aldus de eerste succesvolle stap. Noteer dat benzeen wel in

grote overmaat werd gebruikt want anders geeft verdere alkylering ook hier weer een complex mengsel.

---

## Literatuur

- J. M. Crafts, *Journal of Chemical Society*, 77, 1900, 993.
  - A.A. Ashdown, *Journal of chemical education*, 5, 1928, 911.
  - Behal, *Bulletin de la Société chimique de France*, (4) 51, 1932, 1432.
  - G.A. Olah, R.A. Dear, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, new York, 1963.
  - R.A. Roberts, A.A. Khalaf *Friedel-Crafts alkylation chemistry*, new york, 1984.
  - W.V. Farrar, *Biographical Dictionary of Scientists*, ed. T. Williams, Glasgow 1994, 186
  - W.V. Farrar, o.c., 113
  - R.R. Roberts, *Serendipity: Accidental Discoveries in Science*, New York, 1989, 96.
  - M. Dumas et col., *Histoire générale des techniques*, Tome 4, P.U.F., Paris, 1996.
- 

H. Van Elst  
Begeleider Chemie Bisdom Antwerpen