

# Acetamidación anódica en pequeña y gran escala de p-xileno y dureno

POR

FRUCTUOSO BARBÁ VALIENTE

Trabajo realizado durante el Curso 72-73 en el Departamento de Química Orgánica del Centro Químico de la Universidad de Lund, Suecia.

(Resultados comunicados en la XVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, Oviedo 1973).

## SUMMARY

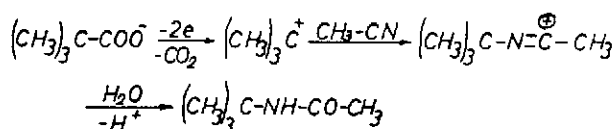
In the anodic acetamidation of p-xylene and durene, concentration of substrate 1 M, the formation of a solid precipitate on the anode was observed, which has represented a problema in large-scale.

## INTRODUCCION

Electrólisis de ciertos ácidos carboxílicos alifáticos en ánodo de platino dan productos que se forman por reacción entre carbocationes y el disolvente. Ebersson sugirió que si el radical alquilo formado en la reacción de Kolbe tiene un potencial de ionización menor que 8 eV, sufrirá una posterior oxidación a carbocatión (1). Un ejemplo de éste tipo de ácido carboxílico, es el ácido trimetilacético, el cual bajo electrólisis produce el catión terbutilo. Si el ácido es electrolizado en acetonitrilo conteniendo

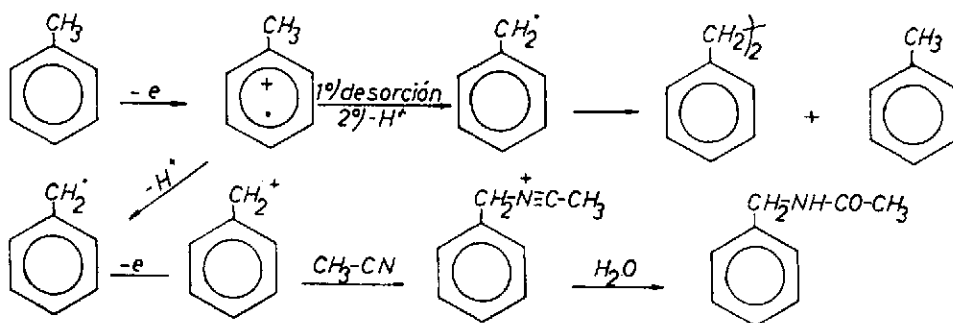


algo de agua, el producto mayoritario es la N-terbutil acetamida (2). Esta es una reacción electroquímica análoga a la de Ritter, que es un método de producir N-alquil acetamidas por tratamiento de un alqueno o un alcohol con ácido sulfúrico concentrado en acetonitrilo (3). El producto de Ritter se forma por reacción entre un carbocatión y acetonitrilo. La sal nitrilio intermediaria reacciona con agua para dar la N-alquil acetamida.



Esta reacción ha sido estudiada en ánodo de platino (4) y en ánodo de carbón (5). Empleando un ánodo de carbón se promueve la formación de carbocationes incluso con ácidos sin ramificaciones. Los ácidos grasos de cadena larga, sin embargo, producen principalmente productos de acoplamiento normal.

Esta reacción de sustitución anódica en metil bencenos, tiene lugar por oxidación del compuesto aromático a un catión radical, que por pérdida de un protón produce un radical bencilo, que es oxidado en una segunda etapa, para dar un catión bencilo, el cual por reacción con acetonitrilo de una sal de nitrilio, que reacciona con agua para dar el producto final en un camino análogo a la reacción de Ritter.



#### RESULTADOS DE LA ACETAMIDACION ANODICA DE P-XILENO Y DURENO

Se empleó  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  como electrolito soporte debido a que el  $\text{NaClO}_4$  podría ser peligroso cuando se realizase la electrólisis en gran-escala y además por ser el tetrafluorborato de tetrabutilamonio un excelente elec-

trolito soporte para trabajos anódicos ya que tiene un alto límite anódico y es fácilmente soluble en muchos disolventes orgánicos, pero es casi completamente insoluble en agua.

En electrolisis a pequeña escala, concentración de p-xileno 1 M, se observó la formación de un precipitado sólido sobre el ánodo, lo cual representó un problema en gran-escala. Una película de este precipitado cubría la superficie del electrodo y la corriente disminuía a casi cero parando la electrolisis.

Cambiando el electrolito por  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , hemos encontrado el mismo problema y con  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , en pequeña-escala no se formó precipitado, pero en gran-escala apareció de nuevo la formación de película.

Los resultados de nuestra investigación están sumarizados en la Tabla 1.

TABLA 1

*Pequeña-escala*

Anodo	Catodo	Concen.	Corriente	mA	Rend. %	Electrolito
C	Pt	0,05mol	50%	300	46,4	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$
C	Pt	0,01mol	50%	300	41,6	$\text{Bu}_4\text{NPF}_6$
C	Pt	0,01mol	50%	300	45	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$
C	Pt	0,05mol	50%	300	71,2	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$
C	Pt	0,05mol	50%	300	24,4	$\text{Bu}_4\text{NPF}_6$
Pt	Pt	0,05mol	50%	300	16,5	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

Otros intentos fueron hechos con el fin de eliminar el precipitado.

Anodo	Catodo	Electrolito	Resultado
C	C	$\text{NaClO}_4$	Precipitado en el cátodo
C	C	$\text{LiClO}_4$	Precipitado en el cátodo de Li metal
C	Pt	$\text{NaClO}_4$	Precipitado en el cátodo
Rotante de C	Acero inox.	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	Precipitado en la solución

*Gran-escala*

Conc. de sustrato	Corriente	A	Rend. %	Electrolito	Conc. de Electr.
1 mol	21,8%	20	8	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	0,01 mol
1 mol	40 %	20	5,5	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,01 mol
1 mol	50 %	20	17,2	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	0,1 mol

En todos los casos fue empleado p-xileno como sustrato.

Empleando dureno como sustrato, también se formó la película, pero aunque en gran-escala sólo se realizó la electrolisis al 50% de corriente, ya que a partir de entonces comenzó a disminuir la corriente debido a la formación de la película, el rendimiento obtenido fue superior que en el caso del p-xileno a pesar de haber empleado 0,01 mol del electrolito  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , si bien es verdad que la concentración de sustrato se disminuyó a 0,5 moles con el fin de tener mayor conductividad.

*Gran-escala con dureno como sustrato*

Conc. de sustrato	Corriente	A	Rend. %	Electrolito	Conc. de Electr.
0,5 mol	50%	20	22	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	0,01 mol

## DISCUSION

Ante los resultados expuestos, aparece un serio problema en cuanto al mecanismo admitido para la acetamidación anódica de compuestos metil bencénicos, ya que aparece una reacción competitiva para los carbocationes bencilo anódicamente electrogenerados.

La formación del polímero tiene lugar por ataque electrofílico del carbocatión bencilo electrogenerado sobre una molécula neutra de p-xileno o dureno, según el caso, conduciendo a un dímero que continúa reaccionando por éste mismo camino hasta la formación del polímero.

Este camino iónico para justificar la formación del polímero, se fundamenta en que si fuese por vía radical, a través de un radical bencilo procedente de la pérdida de un protón del catión radical inicialmente formado en la descarga del sustrato, se oxidaría muy rápidamente, ya que el potencial de onda media de los radiales bencilo ha sido estimado menor de 0,9 V (6); de manera que la oxidación tendría lugar con gran facilidad a los potenciales empleados en nuestras electrolisis, que fueron de 1,8 V respecto al electrodo saturado de calomelanos en aquellas realizadas a potencial controlado.

Por otra parte, utilizando ánodo de carbón, que es el obligatoriamente empleado en las electrólisis en gran escala por exigencias del diseño de la célula, debido a las propiedades paramagnéticas del carbón, los radicales generados quedarían retenidos sobre la superficie del ánodo, facilitando su posterior oxidación a carbocationes.

Finalmente, la espectrometría de masas de un fragmento del polímero, estaba en concordancia con una estructura difenilmetano.

Dado que no se tomaron precauciones para eliminar las trazas de agua que contuviese el acetonitrilo empleado, se encontraban en el medio dos nucleófilos, acetonitrilo y agua, mucho más fuerte el segundo que el primero, lo que hace sorprendente que pese a ellos, el catión bencilo evolucionara de la forma anteriormente descrita. Evidencia de la presencia de agua en el acetonitrilo es la detección de pequeñas cantidades de derivados bencil alcohol y aldehído entre los productos de reacción, determinados por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

La adición de agua al acetonitrilo no condujo a la disminución de la producción de polímero.

Una explicación de la predominante formación sobre la superficie del electrodo de la película de polímero, podría ser una preferente adsorción del sustrato orgánico sobre la superficie del electrodo, de tal manera que en la zona de la doble capa la composición del anolito sea muy diferente de la del seno de la disolución, reaccionando el catión bencilo electrogenerado con otras moléculas de sustrato neutro, fundamentalmente en razón de número.

## PARTE EXPERIMENTAL

Una vez realizadas las electrólisis, se eliminó el acetonitrilo en el rotavapor a temperatura ambiente y se le adiciona agua al residuo. El material orgánico se extrae repetidamente con éter, se elimina éste, y se añade una pequeña cantidad de diclorometano como disolvente.

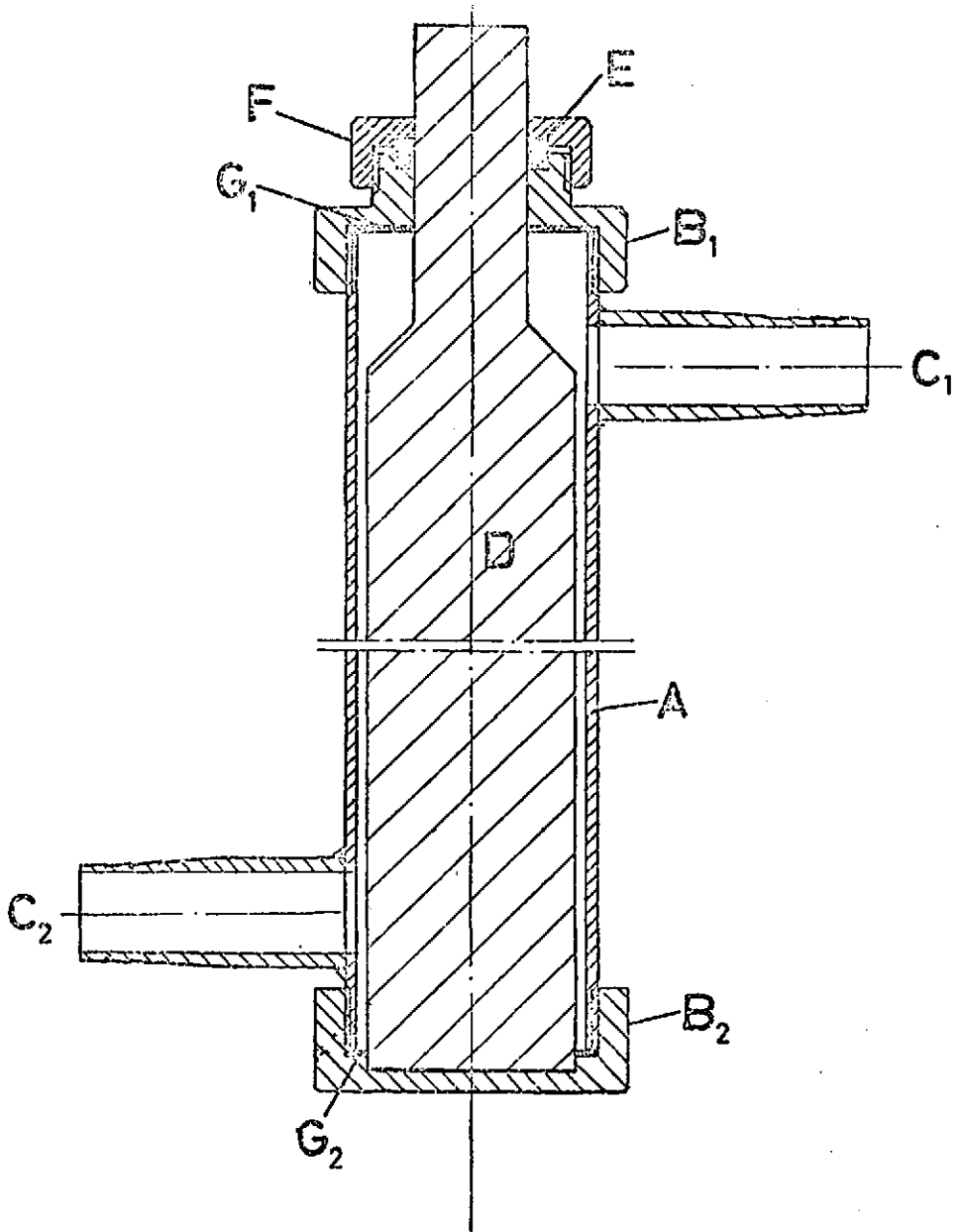
En las reacciones en gran-escala, la acetamida correspondiente se cristalizó en éter

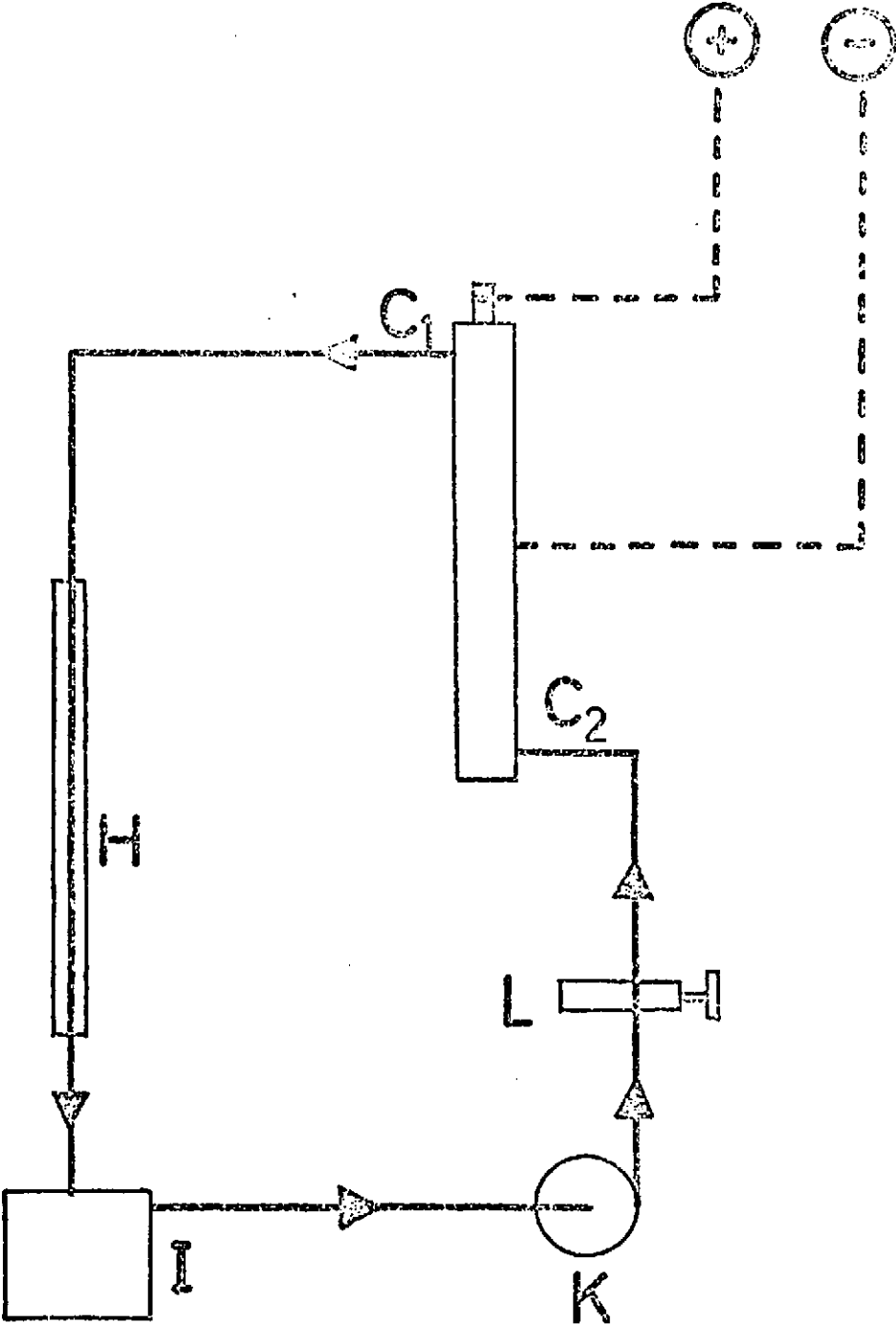
Para el dureno se eliminó el que no había reaccionado por destilación a 100°C y 3 mm de presión.

### *Descripción de la célula empleada para la electrolisis en gran escala de sistemas orgánicos*

Fue diseñada por el Prof. L. Ebersson y construida en el Centro Químico de la Universidad de Lund (Suecia).

Una sección longitudinal de la célula se muestra en la Fig. (1). El cátodo (A) es un tubo de acero inoxidable de 2 mm de espesor, con una longitud de 320 mm (célula 1) ó 500 mm (célula 2) y un diámetro interno de 44 mm, unido en ambos extremos a apropiados soportes para el ánodo (B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>; hechos de fibra de vidrio reforzada de politetrafluoretileno,





PTFE,) y con un tubo de entrada ( $C_2$ ) y de salida ( $C_1$ ) en los extremos. El ánodo (D) es una varilla cilíndrica de grafito (Unión Carbide AUC quality) cuyo diámetro es 1.0mm (célula 1) ó 4.0mm (célula 2) más corto que el diámetro interior del cátodo (A). Así la separación entre los electrodos es 0.5mm y 2.0mm respectivamente para las células 1 y 2. En el extremo superior, el cilindro de grafito disminuye su diámetro hasta 21mm en una longitud de aproximadamente 60mm. El ánodo se centra en el tubo de acero mediante un apropiado ajuste dentro de los soportes  $B_1$  y  $B_2$ , el superior  $B_1$  se acondiciona con un tapón a través del cual se pasa la parte superior del ánodo. El tapón se compone de un anillo (E, hecho de mezcla de goma de silicona, cubierto con PTFE procedente de Sovirel, 92 Levallois-Perret, Francia) y un tapón de tornillo (F) del mismo material que  $B_1$  y  $B_2$ . Para evitar escapes, las uniones del tubo de acero con  $B_1$  y  $B_2$  se cubren con una pequeña capa de cinta de PTFE y dos anillos Viton ( $G_1$  y  $G_2$ , de 3mm de espesor) antes de montar la célula. Las áreas anódicas efectivas de las dos células son 360 y 580cm<sup>2</sup> respectivamente.

La célula se conecta a un sistema de flujo a través de  $C_1$  y  $C_2$ . Todas las conexiones entre tubos en este sistema están hechas con juntas de rótula Sovirel, unidas a los distintos componentes por tubos de PTFE, cubiertos de un soporte de gasa de acero flexible. El montaje del sistema de flujo se muestra esquemáticamente en la Fig. 2. Desde  $C_1$  el electrolito se pasa a través de un cambiador de calor (H, un condensador de vidrio multi-esprial, de la firma "Quickfit" N.º C13/55/2, Herat of Stone, Inglaterra), una vasija de almacenamiento (I, un matraz ordinario de 1-10 litros con tres bocas), una bomba (K, el modelo 3450 A de bomba de polipropileno de Serfilco, 7433 North Harlem Avenue, Chicago, I11.60648, USA, con una velocidad máxima de flujo de 40 l/min.), y una válvula graduable (L, N.º 4722-43 de Sovirel).

Las conducciones eléctricas se unen a la varilla de grafito (ánodo) que sobresale y al tubo de acero (cátodo). Se empleó una fuente de corriente capaz de proporcionar un máximo de 25A a 60V (de Radiak, Stocksund, Suecia) ó 50 A a 60 V (de Farnell Instruments, Ltd., Wetherby, LS22 4DH, Inglaterra).

#### *Otros aparatos utilizados en nuestra investigación*

Un potencióstato modelo 557 de AMEL, Milán, Italia, acoplado al integrador 558 de la misma firma y que nos permitía calcular la cantidad de carga que había pasado.



Un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 880 acoplado al integrador modelo D-24.

Un espectrógrafo de masas.

Una célula de alrededor de 60 ml termostatada, para electrolisis en pequeña escala.

#### *Columnas empleadas en cromatografía gaseosa*

Entre otras, se emplearon preferentemente: NPGS al 5%; SE-30 y OV-17 al 3%.

#### *Preparación del tetrafluorborato de tetrabutilamonio*

Se disuelven 0,3 moles de  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  en 300 ml de agua y 0,3 moles de  $\text{NaBF}_4$  en 200ml de agua. Se juntan las dos disoluciones y se forma un precipitado que se extrae con dos veces 250 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El extracto se seca con "molecular sieve". Se elimina el diclorometano en un rotavapor hasta que quede un poco (nunca a sequedad pues se eliminaría también el compuesto) y se adiciona éter para que cristalice el  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

Se elimina el éter y se lavan los cristales con más éter en un büchner de vidrio fritado.

Los cristales se secan en la estufa aproximadamente a  $95^\circ\text{C}$  hasta peso constante.

### AGRADECIMIENTO

El autor quiere expresar su sincero agradecimiento al Profesor Lennart Ebersson y al Dr. Klas Nyberg, por su dirección inestimable y constante dedicación.

Igualmente, agradece al Patronato Angel García Rogel y a la Fundación Sueca-Española para el Fomento de la Formación y la Educación, las ayudas económicas prestadas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—L. EBERSON; *Acta Chem. Scand.* 17, 2004 (1963).
- 2.—L. EBERSON y K. NYBERG; *Acta Chem. Scand.* 18, 1567 (1964).
- 3.—L. I. KRIMEN y D. J. Cota; *Organic Reactions* Vol. 17, 213 (1969).
- 4.—J. M. KORNPROBST, A. LAURENT y E. LAURENT-DIEUZEIDE; *Bull. Soc. Chim. France* 1940 (1970).
- 5.—D. L. MUCK y E. R. WILSON; *J. Electrochem. Soc.* 117, 1358 (1970).
- 6.—L. EBERSON y B. OLOFSSON; *Acta Chem. Scand.* 23, 2355 (1969).