



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA

# Acetoxilación anódica en pequeña y gran escala de compuestos aromáticos

POR

FRUCTUOSO BARBA 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 de la Real Sociedad Española de Física y Química. Oviedo, 1973).

## SUMMARY

The anodic acetoxilation of mesitylene, naphtalene and p-cymene is studied. In both mesitylene and naphtalene we were interested in a nuclear acetoxilation products, yeelding after hidrolisis mesitol and alpha-naphtol. In the case of the p-cymenes oxidation, formation of two isomers of the side-chain acetates can be expected.

## INTRODUCCION

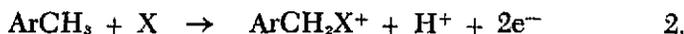
Durante los últimos años, el estudio de la oxidación anódica de compuestos aromáticos ha atraído mucho interés, tanto desde el punto de vista académico como del industrial. La posibilidad de reducir los costos de preparación de productos químicos industriales, así como encontrar



nuevos caminos de síntesis, ha conducido al estudio de los métodos de oxidación electroquímica. La falta de información acerca de los procesos primarios que tienen lugar durante la oxidación anódica de los compuestos orgánicos ha promovido estudios mecanísticos.

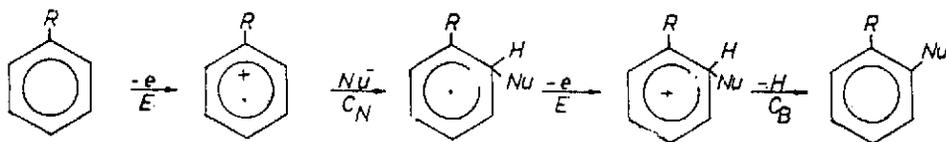
El desarrollo de instrumentos electroquímicos y analíticos comercialmente asequibles, hace posible realizar oxidaciones electroquímicas bajo condiciones de potencial controlado y analizar la mayoría de los productos que se han formado sin ni siquiera aislarlos.

La sustitución anódica de compuestos aromáticos puede representarse por las ecuaciones 1 (sustitución nuclear) y 2 (sustitución en cadena lateral)

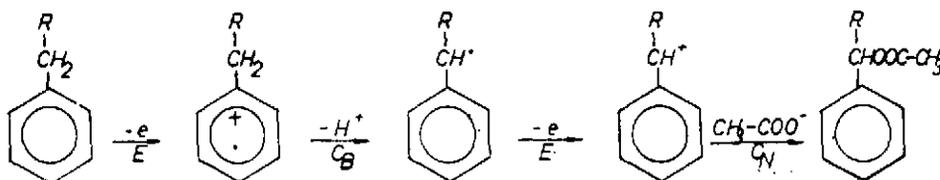


En estas ecuaciones X es un nucleófilo y puede ser un anión o una molécula neutra. Por adecuado cambio de X es posible por ejemplo, llevar a cabo una acetoxilación, una cianación, una metoxilación, una acetamidación o una piridinación anódica.

La acetoxilación anódica nuclear de compuestos aromáticos ocurre por oxidación inicial del sustrato aromático a un catión radical, como reacción primaria en el electrodo, aceptándose un mecanismo  $\text{EC}_\text{N}\text{EC}_\text{B}$ :



La sustitución en cadena lateral ocurre por transformación del catión radical en un radical bencilo, el cual es oxidado posteriormente a catión bencilo (1) que reacciona con el acetato para dar el producto. El mecanismo es por tanto un proceso  $\text{EC}_\text{B}\text{EC}_\text{N}$ :



## RESULTADOS

*Acetoxilación de mesitileno*

El producto mayoritario fue el acetato de mesitilo (I) y los resultados se encuentran sumarizados en la tabla 1.

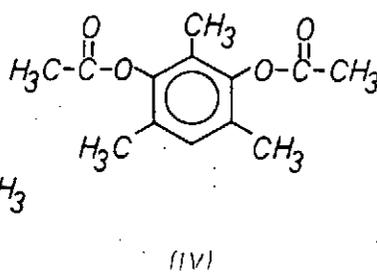
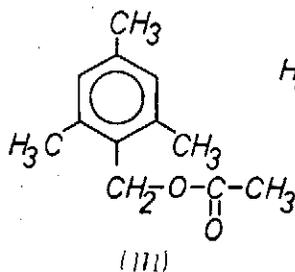
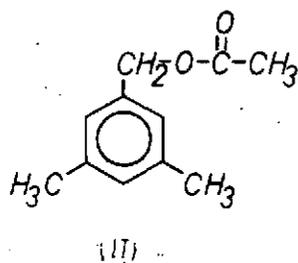
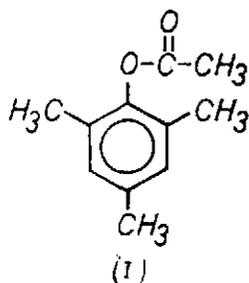
TABLA I  
*Pequeña escala*

Anodo	Catodo	Concentración Sustrato	Corriente	mA	Rendimiento de (I)	Electrolito IM
C	C	0,05 mol	50 %	300	44,2 %	AcONa
C	C	0,05 mol	100 %	300	33,2 %	AcONa
C	C	0,09 mol	100 %	600	34,66%	AcOK

*Gran escala*

Concentración de sustrato	Corriente	A	Rendimiento de fenol	Electrolito	Concentración electrolito
0,9 moles	100%	20	40 %	AcOK	1 mol
2 moles	100%	40	29,15%	AcOK	1 mol

Con ayuda de la cromatografía gaseosa y de la espectrometría de masas fueron detectados los siguientes productos minoritarios: Acetato de 3,5-dimetilbencilo (II), acetato de 2,4,6-trimetilbencilo (III) y 1,3-di-acetato de mesitileno (IV).



*Acetoxilación de naftaleno*

El 1-acetoxinaftaleno (V) fue el producto mayoritario en esta reacción. Los resultados obtenidos en pequeña y gran escala se recogen en la Tabla 2.

TABLA 2

*Pequeña escala*

Anodo	Catodo	Concentración Sustrato	Corriente	A	Rendimiento l-acetoxi	Electrolito IM
C	C	0,05 mol	100%	1	18,1%	AcOK
C	C	0,05 mol	15%	0,5	80 %	AcOK
C	C	0,05 mol	17%	0,25	61,7%	AcOK
C	C	0,05 mol	30%	1	46,6%	AcOK

Fue necesario realizar estas electrólisis a 40° C debido a la baja solubilidad del naftaleno en ácido acético a 20° C. Este hecho causó dificultades al iniciar la electrólisis en gran escala.

*Gran escala*

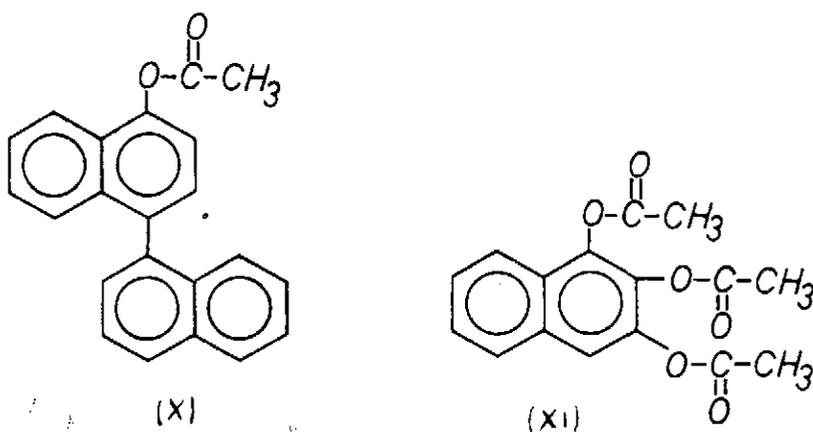
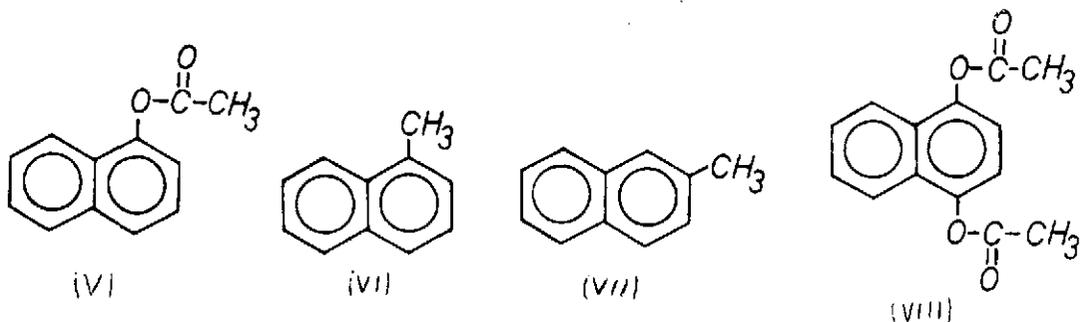
Concentración Sustrato	Corriente	A	Electrolito	Concentración Electrolito
1 mol	200%	20	AcOK	1 mol

La mezcla de acetatos obtenida se saponificó, obteniéndose 85,52 g de naftoles. La temperatura de la electrólisis se mantuvo a 50°C.

En las reacciones en pequeña escala, hemos encontrado la reacción competitiva de metilación que fue observada por Ross y col. (2), identificándose 1- y 2-metilnaftalenos (VI y VII).

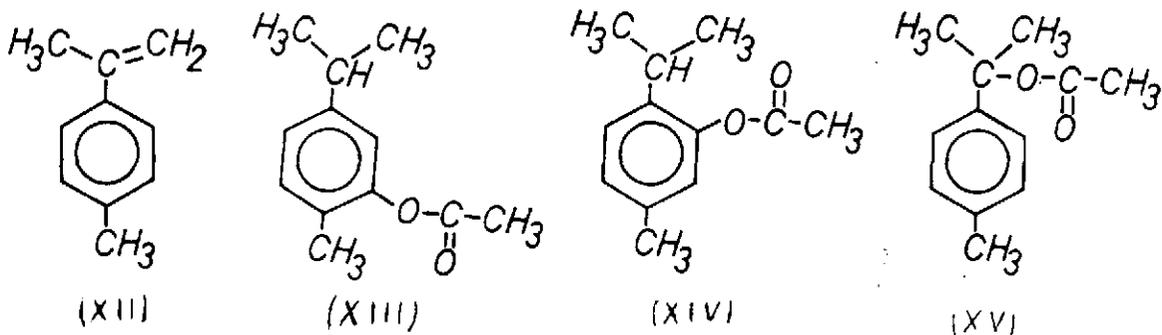
Electrólisis realizadas al 100% de corriente mostraron otros productos minoritarios que por cromatografía de gases y espectrometría de masas se identificaron como: 1,4-diacetato de naftileno (VIII) y trazas de los metilnaftalenos acetoxilados.

Si las electrólisis se llevan hasta el 200% de corriente, calculada para un proceso de dos electrones, además de los productos anteriormente mencionados, se identificaron: 1,4-naftoquinona (IX), acetato de 4-(1-naftil) naftilo (X) y 1,2,4-triacetato de naftaleno triilo (XI).

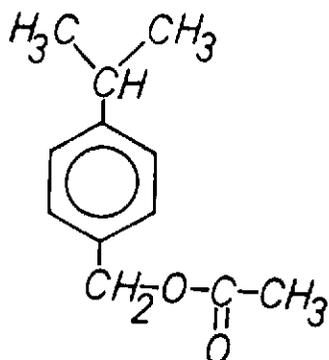


Acetoxilación de *p*-cimeno

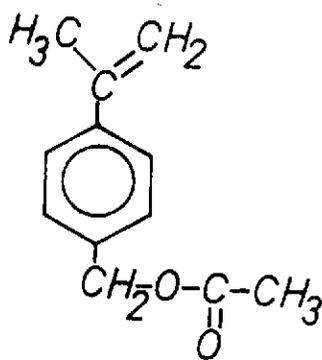
Empleando acetato de potasio como electrolito soporte, se detectaron con la ayuda de la cromatografía de gas y la espectrometría de masas, los siguientes productos: 4-isopropeniltolueno (XII), 3-acetato de *p*-cimenilo (XIII), 2-acetato de *p*-cimenilo (XIV), 8-acetato de *p*-cimenilo (XV) y diacetato de *p*-cimenileno (XVI).



Empleando como electrolito tetrafluorborato de tetrabutilamonio, se detectaron dos únicos compuestos mayoritarios, que se identificaron como acetato de p-isopropilbencilo (XVII) y acetato de p-isopropenilbencilo (XVIII).



(XVII)



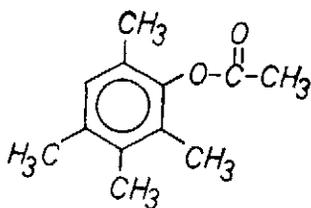
(XVIII)

Electrólisis en gran escala realizadas con este último electrolito requirieron concentraciones del mismo no inferiores a 0,1 mol para electrolizar al 100% de corriente teórica y a una intensidad de 15 amperios, un mol de p-cimeno, lo que encarece notoriamente el proceso en gran escala debido al coste del tetrafluorborato de tetrabutilaminio. En estas condiciones, los rendimientos fueron del 30%.

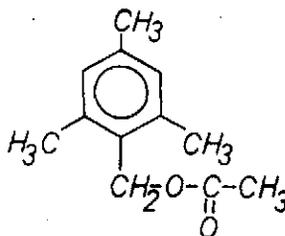
## DISCUSION

A la vista de los resultados obtenidos, la preparación electroquímica de acetato de mesitilo o de mesitol en su caso, puede considerarse como un método interesante de obtención de estos productos, si se tiene en cuenta que los rendimientos están dados en corriente, lo que supone que pasando un mayor número de culombios en el proceso, se incrementará el producto acetoxilado, puesto que los procesos, en este caso, de múltiple acetoxilación son poco importantes, como lo demuestra el que los compuestos minoritarios encontrados no representa un consumo de mesitileno importante en la reacción en gran escala.

El compuesto minoritario (III) fue confirmado por acetoxilación anódica de isodureno, que dio como productos principales de nuevo el compuesto (III) y acetato de 2,3,4,6-tetrametilfenilo (XIX).



(XIX)

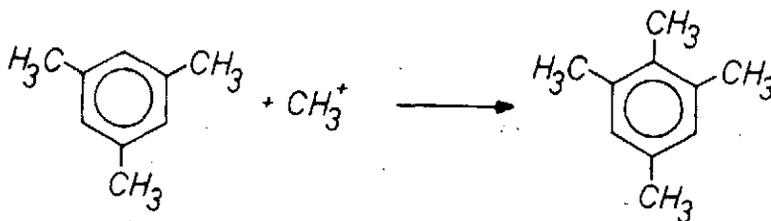


(III)

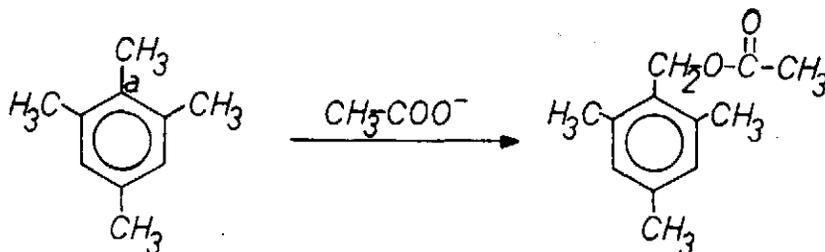
La aplicación de la formación de isodureno que es posteriormente acetoxilado es la siguiente: La electrólisis se realizó en ánodo de carbón y con este electrodo el ácido acético, que es el disolvente empleado en la electrólisis, da:



y éste  $\text{CH}_3^+$  es el electrófilo que reacciona con nuevo mesitileno:



Según cálculos de OM, la mayor densidad electrónica está en (a), por lo que tiene preferencia la sustitución en cadena lateral sobre la nuclear dando:



En el caso de la acetoxilación anódica del naftaleno, el 1-acetoxinaftaleno formado inicialmente, tiene un potencial de oxidación considerablemente menor que el del naftaleno, por lo que se realizaron electrólisis

con cantidades de corrientes muy por debajo de la calculada para el cien por cien de la calculada teóricamente, con el fin de conocer el verdadero camino de formación de los productos minoritarios.

La 1,4-naftoquinona formada, con tiempos grandes de electrólisis, se explica por ataque de nuevos grupos acetoxi sobre (VIII) en las posiciones ipso.

La reacción con el p-cimeno es un caso notable del efecto del electrolito soporte en la formación de los productos. Con acetato de potasio se obtiene una mezcla de acetatos, fundamentalmente sobre el núcleo y algo en la cadena de isopropilo (la aparición del compuesto (XII) es la otra alternativa de evolución del carbonatión generado en la cadena, reacción de eliminación), mientras que con tetrafluorborato de tetrabutamonio como electrolito soporte, se produce solamente acetato sobre el grupo metilo.

Desde el punto de vista preparativo, los compuestos (XVII) y (XVIII) son los más interesantes, ya que los alcoholes obtenidos tras saponificación de los mismos, son difíciles de obtener mediante las reacciones convencionales de la Química Orgánica.

## EXPERIMENTAL

Las electrólisis en pequeña escala se realizaron en una célula sin dividir de 60 ml termostataada y con agitación magnética, utilizando una fuente de poder Radiak capaz de proporcionar un máximo de 2A a 60V.

Transcurridas las electrólisis, se eliminó el ácido acético en el rotavapor a temperatura ambiente y al residuo se le añadió agua y éter. El extracto etéreo separado, se lavó varias veces con solución saturada de bicarbonato sódico. Finalmente se secó la fracción etérea con sulfato de sodio anhidro.

En las reacciones en gran escala, que se realizaron en la célula de flujo continuo diseñada por Ebersson (3), se eliminó el ácido acético en una columna Normag, equivalente a cinco platos teóricos, y el residuo se sometió a una destilación a presión reducida. Las fracciones obtenidas se controlaron por cromatografía de gases y los productos mayoritarios fueron saponificados.

En el caso del mesitileno, el mesitol obtenido se recrystalizó en n-hexano.

*Espectros de masas de los diferentes productos obtenidos:*

Mesitol:  $M^+$  136 (34%); fragmentos a: 121 (33%); 91 (7%); 77 (5%); 28 (100%).



- Comp. (I): M<sup>+</sup> 178 (6%); fragmentos a: 136 (100%); 121 (33%); 91 (9%); 43 (11%).
- Comp. (II): M<sup>+</sup> 178 (38%); fragmentos a: 136 (100%); 121 (37%); 119 (33%); 117 (32%); 107 (18%); 91 (22%); 77 (11%); 43 (30%).
- Comp. (III): M<sup>+</sup> 192 (1%); fragmentos a: 150 (3%); 133 (37%); 132 (100%); 117 (22%); 43 (15%).
- Comp. (IV): M<sup>+</sup> 236 (49%); fragmentos a: 194 (15%); 152 (100%); (137 (6%); 43 (27%).
- Comp. (V): M<sup>+</sup> 186 (9%); fragmentos a: 144 (100%); 115 (26%); 43 (17%).
- Comp. (VI): M<sup>+</sup> 142 (100%); fragmentos a: 141 (70%); 130 (4%); 115 (15%); 72 (8%); 32 (87%).
- Comp. (VII): M<sup>+</sup> 142 (100%); fragmentos a: 141 (77%); 115 (17%); 72 (6%); 59 (6%); 32 (39%).
- Comp. (VIII): M<sup>+</sup> 202 (10%); fragmentos a: 160 (100%); 131 (6%); 104 (8%); 76 (8%); 43 (37%).
- Comp. (IX): M<sup>+</sup> 158 (100%); fragmentos a: 130 (31%); 104 (46%); 102 (35%); 76 (38%); 50 (22%); 44 (25%); 28 (81%).
- Comp. (X): M<sup>+</sup> 312 (20%); fragmentos a: 270 (100%); 269 (38%); 239 (19%); 119 (10%); 43 (12%).
- Comp. (XI): M<sup>+</sup> 302 (3%); fragmentos a: 260 (7%); 218 (21%); 176 (100%); 174 (17%); 43 (90%).
- Comp. (XII): M<sup>+</sup> 132 (100%); fragmentos a: 117 (83%); 91 (32%); 67 (13%); 59 (10%); 45 (10%); 32 (17%); 31 (25%).
- Comp. (XIII): M<sup>+</sup> 192 (6%); fragmentos a: 150 (22%); 135 (48%); 132 (100%); 117 (100%); 91 (30%); 43 (13%).
- Comp. (XIV): M<sup>+</sup> 192 (8%); fragmentos a: 150 (69%); 135 (100%); 91 (8%); 43 (19%).
- Comp. (XV): M<sup>+</sup> 192 (47%); fragmentos a: 187 (49%); 150 (40%); 133 (30%); 118 (64%); 107 (100%); 91 (21%); 44 (99%).
- Comp. (XVI): M<sup>+</sup> 250 (5%); fragmentos a: 209 (13%); 166 (100%); 131 (43%); 43 (34%).
- Comp. (XVII): M<sup>+</sup> 192 (33%); fragmentos a: 177 (34%); 148 (75%); 133 (79%); 177 (57%); 97 (79%); 43 (100%).
- Comp. (XVIII): M<sup>+</sup> 190 (16%); fragmentos a: 148 (100%); 119 (27%); 117 (21%); 115 (19%); 91 (13%); 43 (62%).
- Camp. (XIX): M<sup>+</sup> 192 (57%); fragmentos a: 150 (100%); 135 (70%); 133 (52%); 117 (39%); 43 (30%).



*Otros aparatos utilizados*

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

Un espectrómetro de masas LKB 9.000.

## AGRADECIMIENTO

El autor quiere expresar su sincero agradecimiento al profesor Lennart Eberson 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.—R. N. ADANS y V. D. PARKER; *Tetrahedron Lett.* 1721 (1969).
- 2.—S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN y R. C. PETERSEN; *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4139 (1964).
- 3.—F. BARBA. Estos ANALES ver "Acetamidación anódica en pequeña y gran escala de p-xileno y dureno".

