

Estudio de la oxidación anódica del ácido ftálico

POR

Fructuoso Barba, Antonio Guirado e Isidoro Barba

SUMMARY

The anodic oxidation of phthalic acid-sodium phthalate in methanol solution are carried out under uncontrolled anodic potential conditions. The formation of reaction products is rationalized through phthaloyl peroxide intermediate.

INTRODUCCION

Las reacciones de descarboxilación anódica de ácidos monocarboxílicos han sido ampliamente estudiadas (1-5), recogándose en la bibliografía numerosos trabajos que tratan de correlacionar los efectos del material anódico y del sistema disolvente-electrolito soporte sobre el tipo de intermediario electrogenerado. En general, si el proceso transcurre por vía radical, podrán esperarse reacciones de dimerización, desproporción, abstracción de hidrógeno, etc.; si el proceso transcurre a través de intermediarios carbocatiónicos pueden resultar reacciones de transposición, eliminación protónica o reacciones con nucleófilos. Las mismas reacciones sobre ácidos dicarboxílicos han sido indudablemente menos estudiadas.

En trabajos anteriores, estudiando las oxidaciones anódicas de varios ácidos dicarboxílicos de estructura rígida y no rígida, encontramos evidencias que indican que tales estructuras condicionan la descarga de uno



o ambos grupos carboxilato, respectivamente (6,7). Continuando con esta línea, estudiamos ahora la oxidación anódica del ácido ftálico y volvemos a encontrar evidencias experimentales que apoyan una interacción simultánea de ambos grupos carboxilato con la superficie del electrodo, hecho que concuerda con la estructura rígida del mismo.

RESULTADOS Y DISCUSION

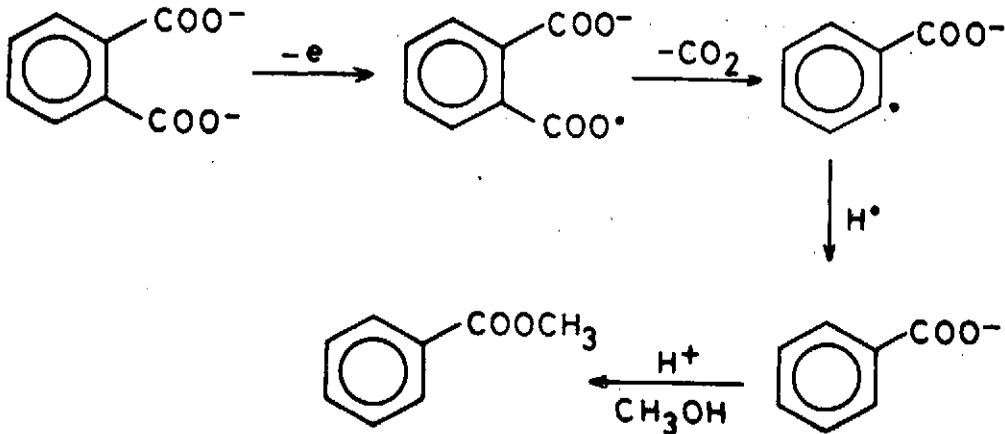
Las electrólisis de disoluciones metanólicas de ácido ftálico-ftalato disódico, realizadas a intensidad de corriente constante, con ánodo y cátodo de platino, en célula no dividida, rindieron benzoato de metilo (22 %), ftalato ácido de metilo (18 %) y ftalato de dimetilo (4 %). Tales productos fueron identificados por coincidencia de sus tiempos de retención en cromatografía de gases, así como de sus espectros de masas con los de muestras patrones.

Al realizar las electrólisis en condiciones similares, pero en célula con división de compartimentos se identificaron en el anolito los mismos productos. Al término de las mismas, el anolito presentó carácter ácido.

Cuando las electrólisis se realizaron partiendo únicamente de la sal disódica del ácido ftálico, en célula no dividida, se obtuvieron los mismos productos con rendimientos similares a los de las electrólisis anteriores, presentando la disolución al finalizar la experiencia un carácter ligeramente alcalino.

La formación de benzoato de metilo podría explicarse por esterificación del producto de monodescarboxilación del ácido ftálico, obtenido por descarga de un grupo carboxilato al radical carboxi correspondiente, descarboxilación y abstracción de hidrógeno, como se indica en el esquema I, de ser así, sería esperable por repetición del proceso la obtención de benceno, producto que no se detectó en ningún caso.

Tales procesos se ajustan a los descritos para las oxidaciones anódicas de ácidos monocarboxílicos aromáticos (8). Por el contrario, la formación de ftalato ácido de metilo no es racionalizable a través de una ruta electroquímica tan simple, ya que las reacciones anódicas de ácidos dicarboxílicos suelen dar lugar a productos mono o bis descarboxilados. La formación de este producto quedaría explicada por una reacción de esterificación parcial del ácido ftálico por el disolvente. En las electrólisis realizadas en célula dividida, esta reacción de esterificación sería más probable, ya que el anolito adquiere carácter ácido progresivo con el paso de la corriente. Sin embargo, al realizar electrólisis de disoluciones de ftalato disódico en presencia de un gran exceso de carbonato sódico anhi-



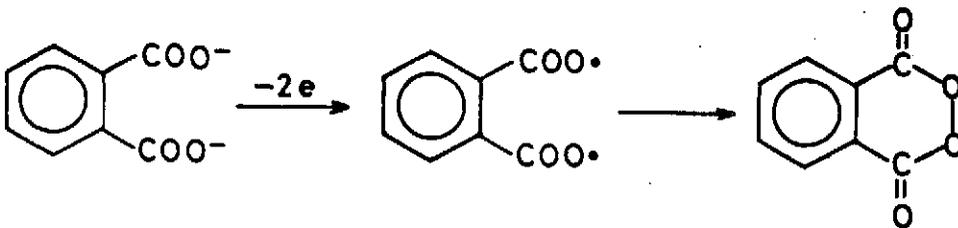
Esquema I

dro, medio en el que está inhibido el proceso de esterificación, se obtuvo benzoato de metilo y ftalato ácido de metilo.

Al mantener ftalato disódico en metanol-carbonato sódico anhidro, durante un tiempo muy superior al de duración de las electrólisis, no se observó formación alguna de ftalato ácido de metilo.

Con estas dos experiencias quedó demostrado un camino de formación electroquímico para el ftalato ácido de metilo, siendo preciso, en consecuencia, postular la electrogeneración de un intermediario capaz de ser precursor de este producto.

Considerando la estructura del ftalato, sería probable una adsorción en el electrodo que favoreciera la doble descarga del mismo, dando el birradical dicarboxi correspondiente, dicha especie por acoplamiento intramolecular evolucionaría a peróxido de ftaloilo, mucho más estable, según el esquema II.



Esquema II

A favor de la participación del peróxido de ftaloílo como intermedio de la reacción se encontraron los siguientes hechos: Durante las electrólisis de ácido ftálico-ftalato disódico en célula dividida, se tomaron partes alícuotas del anolito cada 30 minutos y se realizaron pruebas de peróxidos con papel de yoduro potásico almidonado, resultando positivos todos los ensayos a partir de la segunda muestra, mientras que las electrólisis de metanol-perclorato sódico en ausencia del sustrato dieron resultados negativos con todas las muestras tomadas. Se obtuvieron los mismos resultados al realizar las electrólisis con metanol seco y en atmósfera de nitrógeno. Estas pruebas se aplicaron únicamente a las electrólisis en célula dividida, debido al bajo potencial de reducción de los peróxidos, que experimentan fácilmente reducciones catódicas (9).

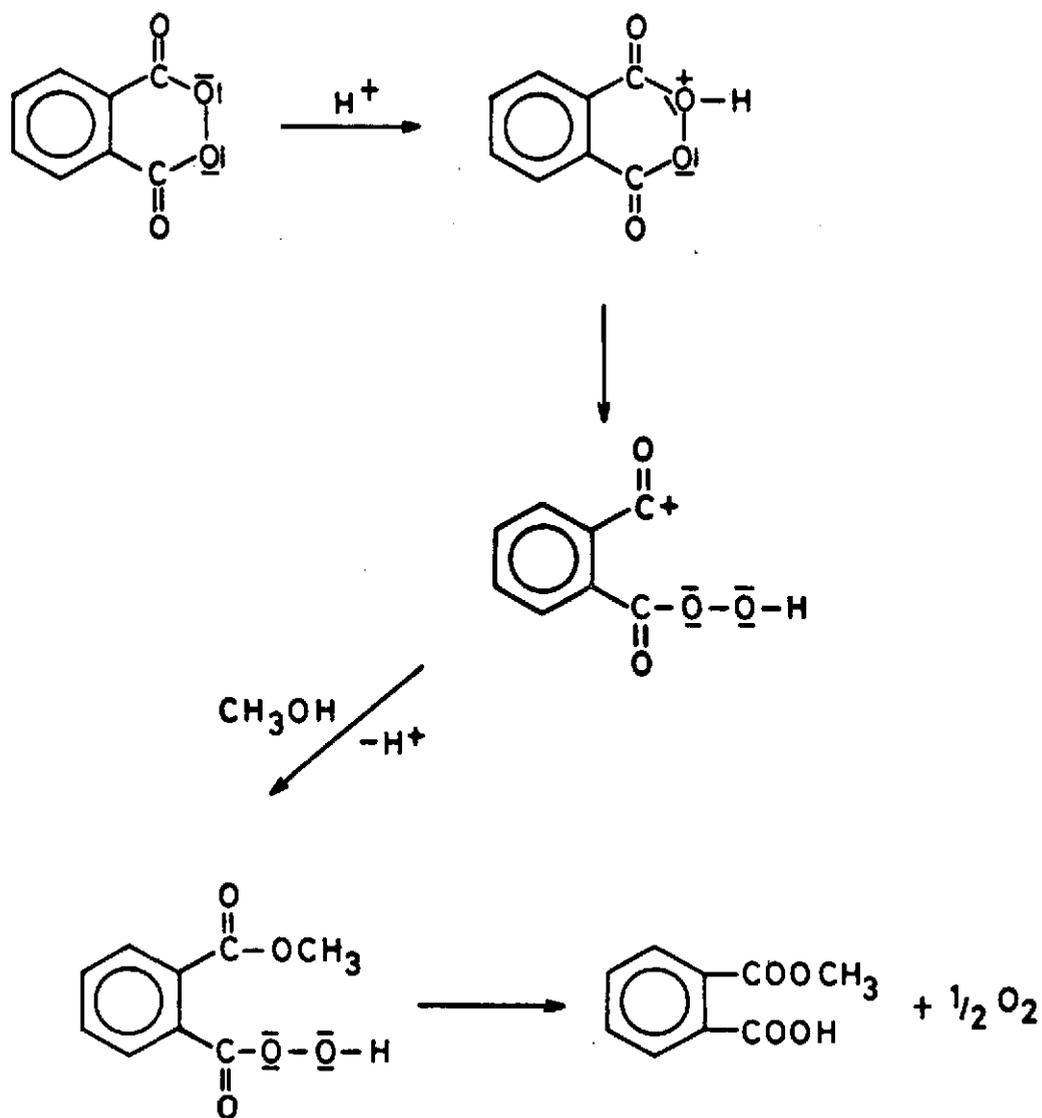
Los desarrollos cromatográficos en capa fina de partes alícuotas del anolito tomadas cada treinta minutos, empleando revelador para peróxidos (10), dieron manchas azules, R_f 0,6, que concidieron en color, y R_f con los de peróxido de ftaloílo patrón, obtenido por reacción de cloruro de ftaloílo simétrico con peróxido de sodio (11). Estas cromatografías sólo se aplicaron a las electrólisis en célula dividida por la misma razón que en el caso anterior.

Por último, se comprobó que partiendo de peróxido de ftaloílo pueden obtenerse los mismos productos que a partir de ftalato disódico. Por acción de ácido sulfúrico o carbonato sódico anhidro sobre disoluciones metanólicas de peróxido de ftaloílo, se obtuvo en ambos casos ftalato ácido de metilo, hechos que se explican en los esquemas III y IV.

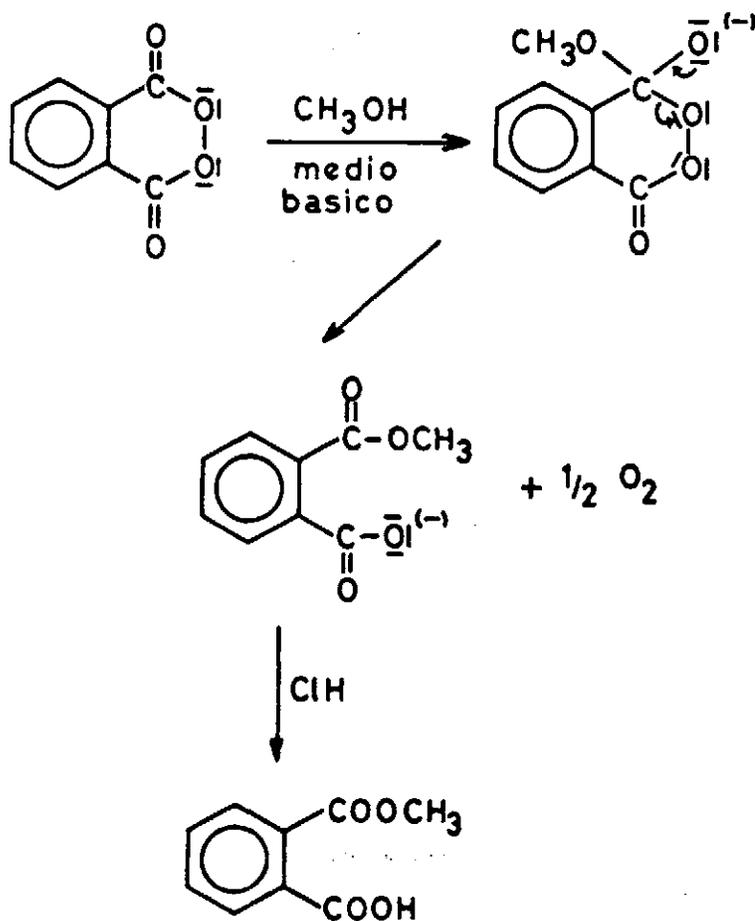
La descomposición de los perácidos con pérdida de oxígeno se encuentra descrita (12).

Los dos hechos anteriores están en concordancia con la obtención de ftalato ácido de metilo, tanto en las electrólisis en célula dividida, en las que el anolito adquiere una acidez elevada, como en las electrólisis en presencia de exceso de carbonato sódico anhidro.

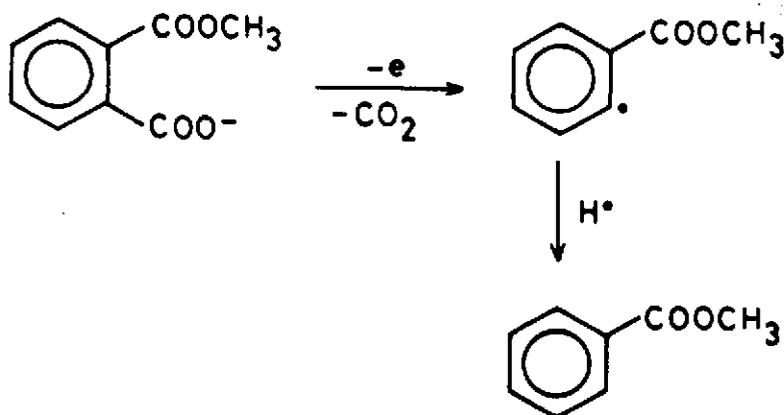
La formación de benzoato de metilo se explica por descarboxilación electrolítica del semiéster, según el esquema V, ya que partiendo de peróxido de ftaloílo y efectuando la electrólisis en metanol-perclorato sódico, en presencia de exceso de carbonato sódico y en célula dividida, se obtuvo benzoato de metilo y ftalato ácido de metilo en relación 5:3.



Esquema III



Esquema IV



Esquema V

EXPERIMENTAL

Reacción electroquímica número 1.

Se realizó sobre $5 \cdot 10^{-3}$ moles (0,83 g) de ácido ftálico, y $5 \cdot 10^{-3}$ moles (1,05 g) de ftalato disódico, en 60 ml de metanol. Se empleó una célula sin diafragma divisor, termostataada a 20° C y con agitación magnética. La fuente de corriente utilizada fue un rectificador «Arrosu» de 100 V y 1 A. Los electrodos fueron de platino. La electrólisis se efectuó a intensidad de corriente constante de 500 mA durante 6 horas. Al finalizar la electrólisis, se evaporó el disolvente en rotavapor, al residuo se añadió agua, se acidificó con ácido clorhídrico y se extrajo con éter, el éter fue secado sobre sulfato sódico anhidro.

Las separaciones cromatográficas analíticas se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard, mod. 5710 A, utilizando columnas Apiezon L al 15 % sobre cromosorb W 80-100 mesh, de 2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno.

Las determinaciones cuantitativas se realizaron por cromatografía de gases, aplicando el método del estándar interno, con un registrador-integrador H-P, mod. 3380 A, resultando rendimientos del 22 % de benzoato de metilo, 4 % de ftalato de dimetilo y 18 % de ftalato ácido de metilo.

Los productos fueron identificados espectroscópicamente, por comparación con patrones. El espectro IR se realizó en disolución de tetracloruro de carbono, con célula de cloruro sódico, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, mod. 177. El IR de la mezcla presentó bandas de absorción a 1.720 cm^{-1} y 1.700 cm^{-1} , típicas de ésteres y ácidos carboxílicos aromáti-

cos. Los espectros de masas se efectuaron en un espectrómetro H-P, modelo 5980 A, con cromatógrafo de gases acoplado. Espectro de masas del benzoato de metilo, m/e (abundancia relativa %) 136 M⁺ (36), 106 (8), 105 (100), 78 (6), 77 (5), 76 (4), 51 (22), 50 (8). Espectro de masas del ftalato ácido de metilo, m/e (abundancia relativa %) 180 M⁺ (3), 148 (46), 104 (100), 76 (85), 50 (37), 32 (36), 31 (47), 29 (24). Espectro de masas del ftalato de dimetilo, m/e (abundancia relativa %) 194 M⁺ (12), 164 (10), 163 (100), 135 (8), 92 (7), 77 (5), 76 (7), 50 (5).

Reacción electroquímica número 2.

En este caso se empleó una célula con diafragma divisor de vidrio fritado, termostata a 20° C y con agitación magnética. Las cantidades de ácido, sal y metanol, fueron idénticas al caso anterior. El material del ánodo fue platino y el del cátodo acero inoxidable. La electrólisis se efectuó a intensidad de corriente constante de 450 mA durante 6 horas, al finalizar ésta el compartimento anódico mostró carácter fuertemente ácido, los productos de reacción se extrajeron del mismo modo que en el caso anterior y se inyectaron en cromatografía de gases, resultando los mismos de la reacción anterior.

Reacción electroquímica número 3.

Se realizó únicamente sobre la sal disódica del ácido ftálico, $5 \cdot 10^{-3}$ moles y 60 ml de metanol. Se empleó célula sin diafragma divisor y los electrodos fueron de platino.

La electrólisis se efectuó a intensidad de corriente constante de 500 mA durante 6 horas; al finalizar y extraer, se observaron los mismos productos y con rendimientos similares a los de las electrólisis anteriores.

Reacción electroquímica número 4.

Se empleó célula con diafragma divisor de vidrio fritado. Compartimento anódico: sal disódica del ácido ftálico $5 \cdot 10^{-3}$ moles, 40 ml de metanol, carbonato sódico anhidro en exceso, ánodo de platino. Compartimento catódico: sal disódica del ácido ftálico 10^{-3} moles, metanol 15 ml, cátodo de acero inoxidable.

La electrólisis se efectuó a intensidad de corriente constante de 450 mA durante 6 horas, finalizada ésta, los productos se extrajeron como en los casos anteriores, siendo benzoato de metilo y ftalato ácido de metilo.

Cromatografía en placa fina de peróxido de ftaloilo.

Se efectuó sobre placas de silica gel (DC-Karten SI 37361); el disolvente de desarrollo fue una mezcla de tolueno-metanol en proporción 20:3.

El revelador estuvo constituido por dos soluciones: A) 5 ml de solu-

ción recién preparada de IK al 4 %, 20 ml de ácido acético y unas gotas de solución de SO_3Na_2 al 1 %. B) Solución acuosa al 1 % de almidón. Para revelar se pulverizó con A y B sucesivamente, apareciendo color azul sobre la mancha de peróxido. El valor de R_f del peróxido de ftaloílo fue de 0,6.

BIBLIOGRAFIA

1. N. L. WEINBERG y H. R. WEINBERG, *Chem. Rev.*, **68**, 497 (1968).
2. S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN y E. J. RUDD, *Anodic Oxidation*, Academic Press, New York, 1969.
3. L. EBERSON, *Chemistry of the carboxyl group*, Patai Ed., Interscience Publisher, New York, 1975.
4. *Techniques of Electroorganic Synthesis*, vol. 5, parte 1, Ed. Norman L. Weinberg, New York, 1974.
5. M. M. BAIZER, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973.
6. F. BARBA, A. GUIRADO y A. SOLER, *An. Quím.*, **74**, 1118 (1978).
7. F. BARBA, A. GUIRADO, I. BARBA y L. ESTEVE, *Electrochim. Acta*, **26**, 1701 (1981).
8. F. FICHTER y R. E. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 535 (1934).
9. *Techniques of Electroorganic Synthesis*, vol. 5, parte 2, pág. 242, Ed. N. L. Weinberg New York, 1974.
10. D. SWERN, *Organic Peroxides*, Wiley-Intersciencie, 1971, vol. II, pág. 821.
11. K. E. RUSSELL, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4814 (1955).
12. *Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos*, W. A. Waters, Ed. Grijalbo, pág. 52, 1957.