

Metoxilación anódica del acenafteno

POR

F. BARBA, A. GUIRADO y A. SOLER

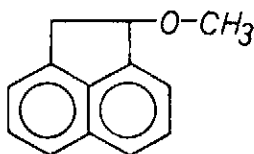
SUMMARY

Anodic methoxylation of acenaphthene in methanol- CH_3ONa is reported. The main products obtained were: 1-methoxyacenaphthene, 4-methoxyacenaphthene and acenaphthylene. The last compound shows the participation of a carbonium ion intermediate in the reaction.

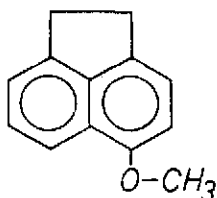
INTRODUCCION

La obtención de los éteres 1-metoxiacenafteno (I) y 4-metoxiacenafteno (II) por química convencional, supondría partir de sustratos más reactivos que el acenafteno, como sus correspondientes derivados hidroxílicos y tratamiento de los mismos con agentes metilantes: diazometano, sulfato de dimetilo, etc.

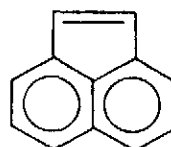
Mediante un proceso electroquímico, se obtienen dichos éteres sometiendo directamente al hidrocarburo a oxidación anódica, en un medio constituido por metanol (disolvente y agente nucleofílico metoxilante) y metóxido de sodio (electrolito).



(I)



(II)



(III)

RESULTADOS Y DISCUSION

Las electrólisis de disoluciones de acenafteno en el medio anteriormente citado, tanto realizadas a intensidad de corriente constante como a potencial anódico controlado, transformaron la disolución inicialmente incolora a amarillo intenso.

Una vez finalizadas las electrólisis, se eliminó al anolito el metanol y el electrolito y se sometió al residuo a análisis cromatográfico, espectroscópico y espectrométrico.

Por cromatografía en fase gaseosa, se determinó que junto a un resto de acenafteno que no había llegado a reaccionar, se encontraban tres productos en proporción mayoritaria y otros en trazas. Tales productos, se identificaron como (I), (II) y (III), como trataremos más adelante, correspondiendo a (I) la mayor proporción relativa en la mezcla de los productos de reacción (70%), a (II) un (26%) y a (III) el (4%).

Los espectros en el infrarrojo, presentaron máximos de absorción a 1240 cm^{-1} y entre $1120\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$, característicos de éteres arílicos y alquílicos respectivamente y a 2840 y 1460 cm^{-1} típicos del grupo metoxilo.

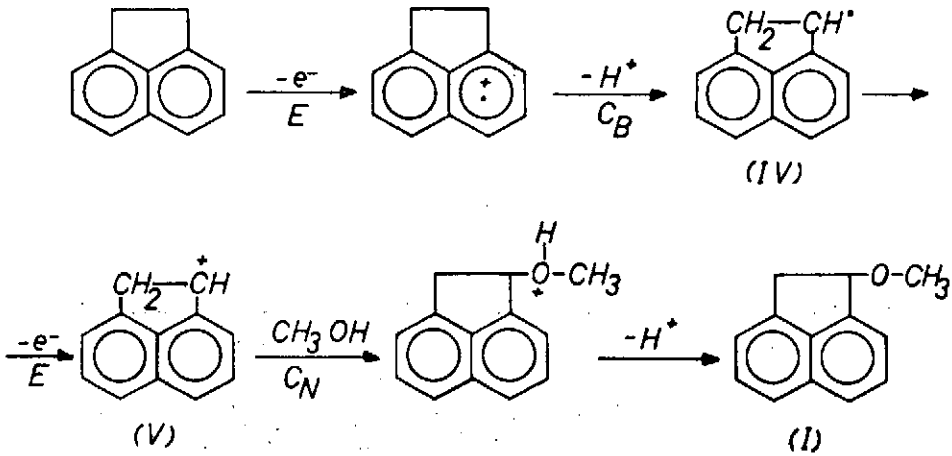
Los espectros de masas de los distintos productos de reacción, indicaron para los mismos las estructuras correspondientes a (I), (II) y (III).

El espectro del producto (III) coincidió con el de una muestra auténtica.

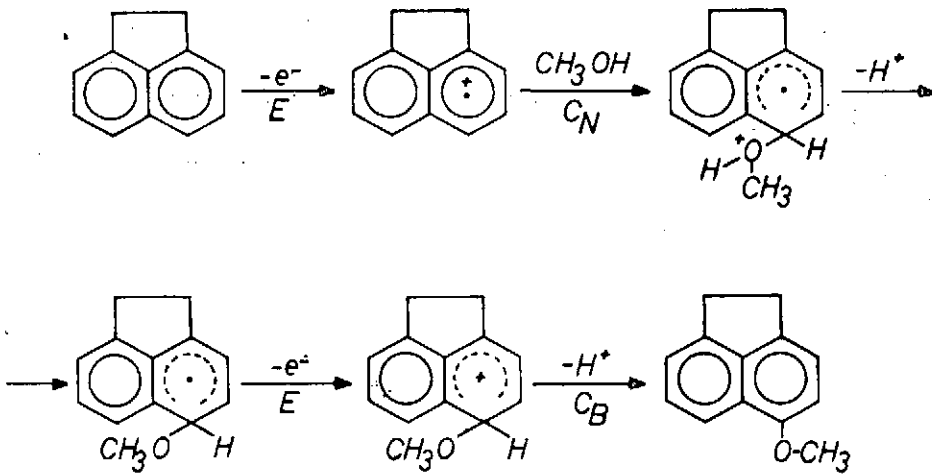
La característica más acusada para diferenciar mediante esta técnica los isómeros (I) y (II), radica en la poca abundancia relativa del ión M-15 (pérdida de metilo) de los benciléteres respecto a la de los ariléteres (1).

A la vista de los productos de reacción, podrían proponerse mecanismos de formación para los mismos de acuerdo con los procesos que siguen los hidrocarburos aromáticos sustituidos para oxidarse en un carbono de cadena lateral o en el anillo (2) (3).

Los productos (I) y (II) se formarían por procesos de sustitución anódica, (I) por un mecanismo EC_B EC_N según el esquema 1, y (II) por uno tipo EC_N EC_B según el esquema 2.

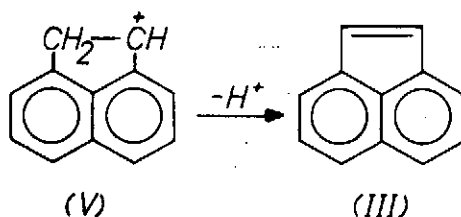


Esquema 1



Esquema 2

El acenaftileno (III), presenta un claro proceso de formación, ya que el carbonación (V), puede evolucionar para estabilizarse perdiendo un protón del carbono contiguo antes de sufrir el ataque del nucleófilo, dando en consecuencia un doble enlace como se indica en el esquema 3.



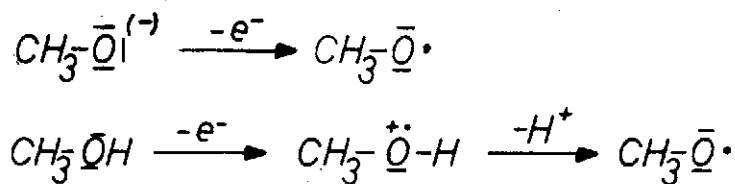
Esquema 3

No obstante, las experiencias realizadas a potencial controlado, con potenciales anódicos sensiblemente inferiores al de oxidación del acenafteno (4), también colorearon las disoluciones de amarillo intenso y dieron lugar a los mismos productos, aunque se incrementó sensiblemente la proporción de (I), es decir del producto de sustitución lateral.

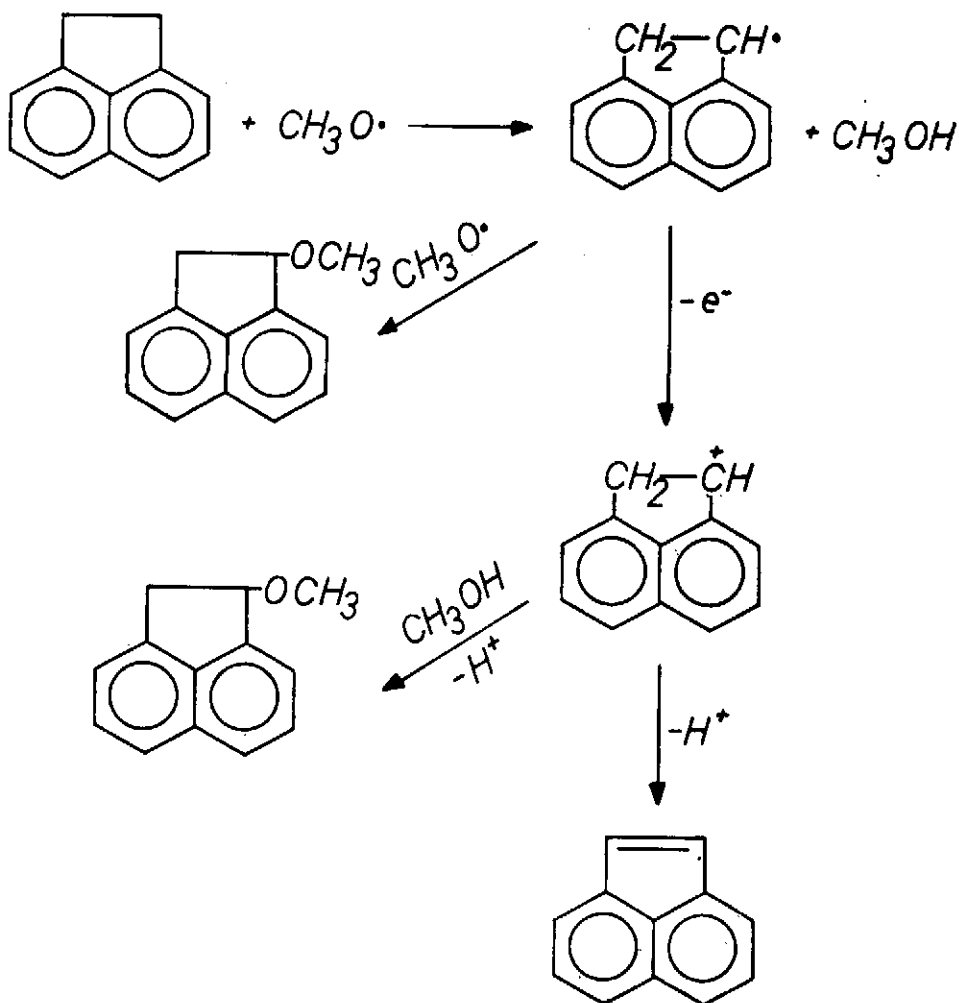
Estos hechos, sugieren un mecanismo indirecto de reacción, en el que el radical metoxilo, formado por oxidación del metanol o del anión metóxido (5), esquema 4, atacaría preferentemente al acenafteno en la posición 1, para originar un radical arilalquilo, mucho más estable que cualquier radical nuclear. Ver esquema 5.

Este radical, puede seguir dos caminos para llegar al producto metoxilado, o bien un acoplamiento con el radical metoxilo o bien perder un electrón en el ánodo y seguir la ruta de formación ya descrita por ataque nucleofílico. Ver esquema 5.

A la vista de lo expuesto, se puede concluir que a potenciales anódicos superiores al de oxidación del acenafteno, es lógicamente esperable que coexistan los dos tipos de mecanismos, mientras que a potenciales inferiores sólo operará el indirecto.

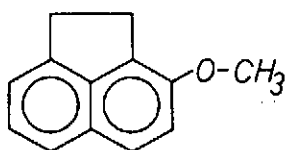


Esquema 4

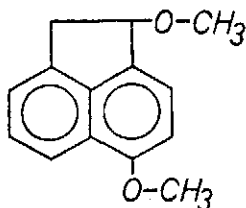


Esquema 5

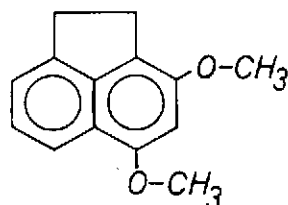
Los productos detectados en forma de trazas, fueron: 2-metoxiacenaf-teno (VI), y los doblemente metoxilados en 1,4 y 2,4 (VII) y (VIII) respectivamente.



(VI)



(VII)



(VIII)

A tiempos de electrólisis muy prolongados, se producen polimetoxilaciones, por lo que es recomendable el paso de las cantidades de corriente que se indican en la parte experimental, recuperándose el acenafteno que no ha sufrido transformación para incluirlo como sustrato de una nueva electrólisis.

EXPERIMENTAL

Las electrólisis, se efectuaron sobre disoluciones de $5 \cdot 10^{-3}$ moles de acenafteno en un SSE constituido 100 c.c. de metanol seco y 6 g. de metóxido de sodio. La célula utilizada, estuvo provista de separación de compartimentos, termostatizada a 25°C y de agitación magnética.

En todas las experiencias, se circuló una corriente 200% de la teórica para oxidar el acenafteno presente según un proceso de $2e^{-}$ por molécula. Los electrodos, fueron siempre de Pt.

Como fuentes de corriente, se emplearon un rectificador Arrosu de 2A. y 50V. y un potenciostato Amel mod. 557, con integrador de la misma marca mod. 558.

Al contenido del compartimento anódico, se le eliminó el metanol en rotavapor y se extrajo a continuación con agua y éter. Se recogió la fase etérea, se secó sobre sulfato sódico anhidro, eliminándose a continuación el éter. Los productos así obtenidos, se sometieron a análisis.

Los espectros I. R. se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer mod. 197.

Las separaciones cromatográficas, se realizaron sobre columna OV-17 (5%). Chromosorb 80-100 mesh, de 2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno.

Los espectros de masas, se realizaron en un espectrómetro H.P. modelo 5980A, con sistema GC-MS. A continuación se indican los datos más significativos de los productos de reacción :

- (I): M⁺ 184 (100%), 183 (18%), 169 (5%), 153 (16%), 151 (92%),
141 (63%), 125 (20%), 74 (12%), 63 (12%).
- (II): M⁺ 184 (60%), 169 (100%), 153 (22%), 141 (50%), 139 (48%),
115 (35%).
- (III): M⁺ 152 (100%), 151 (31%), 150 (15%).

BIBLIOGRAFIA

- 1.—H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI y D. H. Williams. Mass Spectrometry of Organic Compounds. Cap. VI. Holden-Day. 1967.
- 2.—R. N. ADAMS, V. D. PARKER, TETRAHEDRON LETT, 1721 (1969).
- 3.—L. EBERSON, K. NYBERG; J. Am. Chem. Soc. 88, 1636 (1966).
- 4.—N. L. WEINBERG, H. R. WEINBERG; Chem. Rev. 452 (1968).
- 5.—K. SASAKI, H. URATA, K. UNEYAMA, S. NAGURA, Electrochim. Acta, 12, 137 (1967).