

REACCIONES DE OXIDACION DEL O-XILENO CATALIZADAS EN FASE HOMOGENEA*

N. Rosas, S. Méndez y J. Gómez Lara

Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. México 20, D.F.

Resumen. Se describe la oxidación del o-xileno a ácido o-metilbenzoico, catalizada en fase homogénea por complejos de Co III derivados de β -dicetonas. La reacción es selectiva, puesto que uno solo de los metilos es el que se oxida; además se observa que el % de conversión de o-xileno a ácido o-metilbenzoico, varía de acuerdo al catalizador de cobalto utilizado.

INTRODUCCION

Las reacciones de oxidación para la obtención de ácidos benzoicos con sustituyentes alquílicos en orto, meta y para (principalmente cuando el sustituyente alquílico es metilo) que se encuentran descritas en la literatura química ⁽¹⁾ ⁽²⁾ y que no implican el uso de catalizadores homogéneos, son laboriosas y con rendimientos bajos. ⁽³⁾

Por otro lado, las reacciones de oxidación catalítica del orto, meta y para xilenos empleando catalizadores de cobalto, ya sea en forma de sus sales ó en forma de compuestos de coordinación, resulta ser de gran utilidad para la obtención de estos ácidos benzoicos sustituidos, ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ sin embargo en estas reacciones se obtienen rendimientos poco satisfactorios.

En este trabajo se describe la oxidación del o-xileno catalizada en fase homogénea por los complejos de cobalto III (benzoyl acetato de Co III, benzoyl benzoato de Co III, p-nitrobenzoyl acetato de Co III, acetyl acetato de Co III y p-metoxibenzoyl acetato de Co III). Estas reacciones son de primordial importancia por su alto rendimiento y condiciones suaves, a diferencia de las condiciones empleadas en otros trabajos (altas presiones y altas temperaturas).

PARTE EXPERIMENTAL*

Reacciones de Oxidación: En un matraz (equipado adecuadamente con una columna empacada con anillos rashing, y con entradas laterales para burbujear oxígeno, además de un pozo para medir la temperatura de reacción), se coloca o-xileno y el catalizador de cobalto ⁽⁷⁾ correspondiente, en una solución molar de 1000: 1 respectivamente. Se calienta a una temperatura de 130°C a presión atmosférica, durante 40 hrs.

Los productos de reacción, separados inicialmente por cromatografía en placa fina fueron el ácido o-metilbenzoico y o-metilbenzaldehído, los cuales se caracterizan por espectroscopía IR, RMN y espectrometría de masas.

El porcentaje de conversión de o-xileno a ácido o-metilbenzoico y o-metilbenzaldehído se determinó por cromatografía en fase vapor,* después de comparar el tiempo de retención del ácido y aldehído correspondientes con muestras originales, en base a las áreas de los componentes de esta reacción calculadas por el método de triangulación,⁽⁸⁾ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de conversión de } x = \frac{x}{\sum x_i} (100)$$

En donde: x = área del producto a determinar el % de conversión.

x_i = suma de las áreas de los productos de reacción.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos están dados en la tabla I.

TABLA I Porcentaje de Conversión			
Catalizador	Acido o-metilbenzoico	benzaldehído	Total
(Ac Ac) ₃ Co	76.58	2.34	78.90
(Bz Ac) ₃ Co	67.38	6.90	74.28
(Bz Bz) ₃ Co	48.50	5.58	54.10
(p-NO ₂ Bz Az) ₃ Co	no se observa	no se observa	
(p-metoxi Bz Ac) ₃ Co	85.95	1.95	87.90

El diferente porcentaje de conversión, sugiere que la estereoquímica del complejo influye en el paso determinante de la reacción, aunque esto no se puede afirmar completamente por carecer de datos en la literatura química, así como de evidencias experimentales (se está efectuando la cinética de estas reacciones).

Por otro lado debe hacerse notar, que las reacciones discutidas anteriormente proceden en forma limpia; de

* Los reactivos utilizados fueron grado analítico, los espectros de R.M.N. fueron efectuados por el Dr. E. Díaz en un espectrofotómetro Varian A-60A. Los espectros de Masas fueron determinados por el Dr. E. Cortés, en un aparato Hitachi Perkin Elmer RMU-60, de doble foco. Los espectros en el I.R. fueron determinados por M.S. Morales en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 337.

* Cromatógrafo, Varian Aerograf, Modelo HY-FI 600-D, con detector de flama de hidrógeno, y utilizando como gas portador Nitrógeno. Con una columna de Acero Inoxidable 1/8" por 5 ft, SE-30-CHROMOSORB-W 60/80. La temperatura de la columna fue de 120°C y de 190-200°C en el inyector.

*Presentado en el XI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, efectuado en Guanajuato, Gto., en Junio de 1976.

esta forma la separación de los productos de reacción es fácil y la recuperación del catalizador alcanza hasta un 90⁰/. Además, en estas condiciones de reacción, la oxidación es selectiva ya que uno solo de los metilos es el que se oxida, ésto está respaldado por los siguientes datos experimentales:

El ácido o-metilbenzoico puro, se coloca nuevamente, por separado, con cada uno de los catalizadores, disuelto en tolueno y en las mismas condiciones de reacción se recupera ácido o-metilbenzoico totalmente sin reaccionar; no se obtiene, en cambio, el ácido ftálico que en principio podría esperarse, y que de hecho se obtiene en condiciones más drásticas.⁽⁶⁾

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H.E. Zaugg and R.T. Rapala; *Org. Syntheses Coll. Vol. III* pág. 820 y 822 (1955).
- 2.- W.S. Emerson, Víctor E. Lucas and Robert A. Heimsch; *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1742 (1949).
- 3.- Lloyd N. Ferguson and Andrew I. Wims; *J. Org. Chem.* 25, 668 (1966)
- 4.- William F. Brill; *Ind. Eng. Chem.* 52, 837 (1960).
- 5.- P. J. Androtis, Jr., M.J.S. Dewar, R. Dietz and R.L. Hunt; *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5473 (1966).
- 6.- Henry R. Grane; United States Patent, 3,832,391 Aug. 27 (1974).
- 7.- Samuel Méndez M. Tesis de Licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, U.N.A.M. Enero 1977.
- 8.- H. M. Mc Nair, E.J. Bonelli; "Basic Gas Chromatography"; 5th. Ed., Varian Aerograph, Walnut Creek, Cal., p. 139. ●

