

ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DEL ANTRACENO. II

Por H. Estrada Ocampo.
Instituto de Química.

La reacción fotoquímica que se verifica entre las cetonas y los alcoholes primarios o secundarios, despertó interés desde que fué observada por Ciamician y Silber; más tarde fué estudiada por Weizmann, Bergmann y Hirshberg¹ en los casos siguientes: acetofenona-butanol, acetofenona-fenil metil carbinol, ciclohexanona-ciclohexanol, acetona-isopropanol y acetona-butanol. Banchetti², la estudió con la benzofenona y el ciclohexanol.

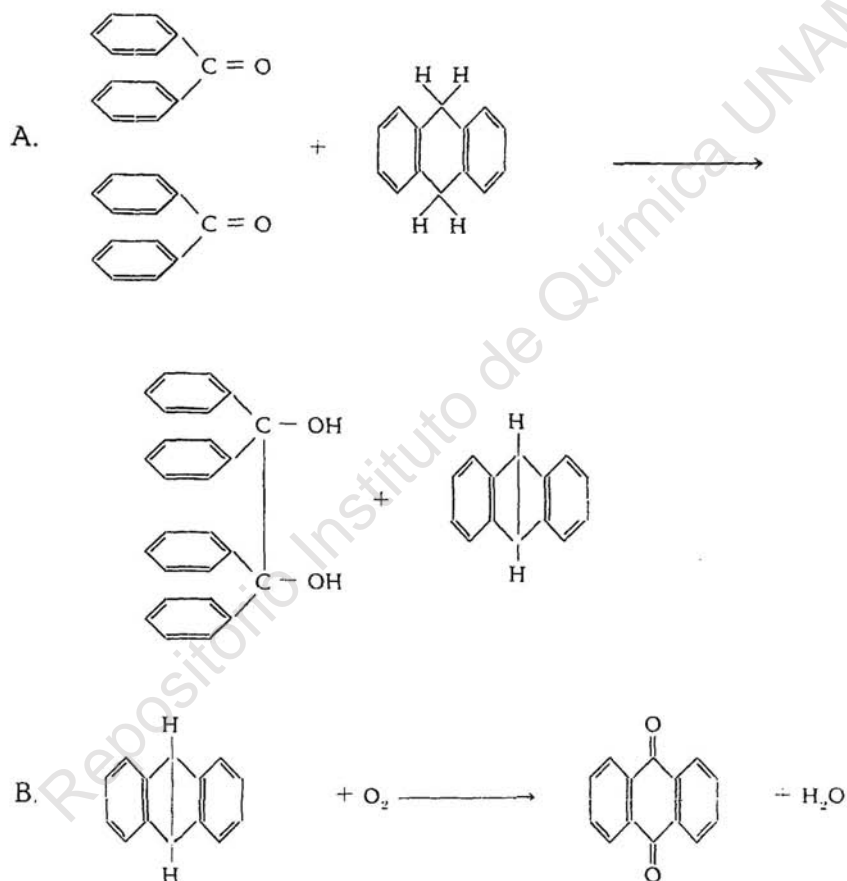
La reacción anterior está caracterizada por ser una oxidación y reducción mutua, dando origen las cetonas, a la formación de pinaoles.

Verificada la reacción con la benzofenona y el alcohol isopropílico según la técnica usual³, se obtuvo 94.3% de benzopinacol, calculado de la cantidad teórica. Repetida la reacción en ausencia del aire, se encontró 91.1%. Como se verá después en la parte experimental con relación a estos datos, probablemente el oxígeno no tiene ninguna acción. Usando alcohol etílico de 96° y exponiéndolo al sol por poco tiempo (8 días), se obtuvo 79.6%, pero dejándolo mayor tiempo (21 días) se logró el 85.9%.

Si se sustituyen los alcoholes, que actúan como donadores de átomos de hidrógeno, por el dihidro 9.10-antraceno, substancia que pierde fácilmente dos átomos de hidrógeno cuando se expone a la luz solar para formar el dímero, y usando un disolvente como la acetona, que no tiene acción sobre la benzofenona, se obtienen resultados distintos, según sea que la reacción fotoquímica se conduzca en presencia del aire, o en ausencia de él.

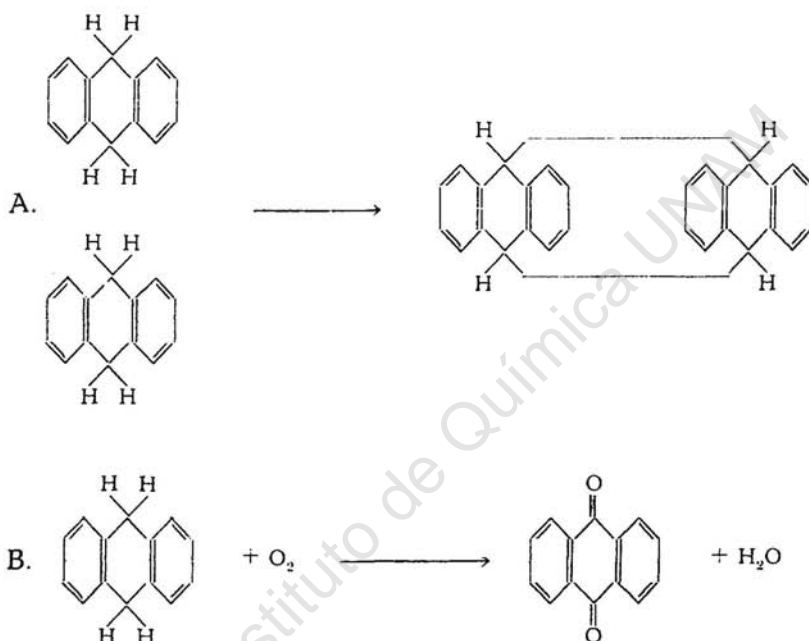
En presencia del aire, después de 44 días de exposición a la luz solar, se encontró 91.4% de antraquinona, calculada admitiendo la

transformación total del dihidro 9.10-antraceno en su producto de oxidación y 77.6% de benzofenona inalterada; de esta última se dedujo la cantidad reaccionante, siendo igual a 22.4%. La reacción podría formularse como sigue:



La cantidad de antraquinona formada (91.4%), no corresponde a la de benzofenona reaccionante (22.4%), lo que demuestra que la primera se produce simultáneamente por otros caminos; entre estos el de la clásica dimerización del dihidro 9.10-antraceno en presencia

del aire, acompañada de su producto de oxidación ⁺, conforme a las reacciones siguientes:



Lo anterior se comprobó al exponer a la luz solar durante 150 días y en presencia del aire, una solución de dihidro 9.10-antraceno en acetona, encontrándose 42.0% de diantraceno y 5.6% de antraquinona.

El producto de oxidación se forma en mayor cantidad en presencia de la benzofenona.

En ausencia del aire, después de 16 días de exposición a la luz solar, no se encontró antraquinona, formándose 18.4% de diantraceno.

El dihidro 9.10-antraceno se dimeriza disuelto en la acetona en ausencia del aire; una muestra expuesta a la luz solar durante 263 días, produjo 35.2% de diantraceno, sin formación de antraquinona.

PARTE EXPERIMENTAL

*Formación del benzopinacol con benzofenona
y alcohol isopropílico*

A. En presencia del aire.

Se utilizó la técnica de W. E. Bachmann, comprobada por Johnson y Snyder³; se expuso la solución a la luz solar directa, presentando a las cuatro horas un precipitado blanco; revisada a las 28 horas, el precipitado había aumentado notablemente; éste prácticamente permaneció sin cambio después de las 56 horas. La exposición total a que se sometió fué de 13 días; se formó 94.3% de benzopinacol P. F. = 187° C., calculado de la cantidad teórica. Del alcohol isopropílico usado en el lavado del benzopinacol, precipita éste al añadirle agua, dando 0.9% de benzopinacol impuro. P. F. = 176° C.

B. En ausencia del aire.

Siguiendo la técnica anterior, se pasó la solución a un balón de cuello capilar, al que se le practicó el vacío, cerrándolo en seguida a la flama; se expuso a la luz solar directa durante 12 días. Después de ese tiempo, se rompió el cuello en el seno de alcohol etílico, separando por filtración el precipitado formado y que está constituido por benzopinacol. P. F. = 187° C., dando un rendimiento de 91.1%. Del alcohol etílico que se usó en el lavado del benzopinacol, reunido con el filtrado, precipitó éste al añadirle agua, formando 1.2% de benzopinacol impuro. P. F. = 163° C.

*Formación de benzopinacol con benzofenona
y alcohol etílico de 96°.*

Cambiando el alcohol isopropílico por el alcohol etílico de 96°, se expuso una solución a la luz solar por 8 días; se formó 79.6% de benzopinacol. P. F. = 187° C. En las aguas madres precipita, al añadirles agua, benzopinacol impuro, produciendo 5.0% de P. F. = 174° C.

Otra solución idéntica a la anterior expuesta durante 21 días a la luz solar, produjo 85.9% de benzopinacol. P. F. = 187° C. En las aguas madres precipita, al añadir H₂O hasta enturbiamiento, benzopinacol impuro, dando 5.7% de P. F. = 170° C. Al agregar un exceso de H₂O al nuevo filtrado hasta precipitación total, se forma una resina, dando 4.1% calculado de la benzofenona, con P. F. = 76° C.

*Formación de benzopinacol con benzofenona
y dihidro 9.10-antraceno.*

A. En presencia de aire.

Se eligió como disolvente a la acetona, que disuelve bien a las dos sustancias y no tiene acción sobre la benzofenona.

Se disolvieron en 40 c.c. de acetona un gramo de benzofenona y uno de dihidro 9.10-antraceno (relación molecular 1:1), el matraz utilizado se tapó y se expuso a la luz solar directa. A los cinco días se formó un abundante precipitado cristalino amarillento, tomando la solución la misma coloración; se dejó por 39 días más, o sea una exposición total de 44 días; el precipitado se separó por filtración, habiendo pesado 1.02 gr. con P. F. de 277° C.; al determinar éste, dejó un anillo de sublimación de color amarillo en el tubo capilar. Al cuantearle antraquinona se encontró 91.4%, con P. F. de 283° C.

Para cuantear la benzofenona con la meta dinitro 2.4-fenil hidrazina, usando la técnica descrita por Iddles, Low, Rosen y Hart⁵ en el filtrado, se eliminó la acetona con corriente de aire y en baño maría; quedó un residuo constituido por hermosos cristales, de un olor que recuerda al del ácido acético y con un peso de 0.96 gr. El cuanteo se practicó en tres muestras, encontrándose 77.4, 78.8 y 76.8% (el promedio es de 77.6%). Por lo tanto la cantidad de benzofenona reaccionante es de 22.4%.

La cantidad de antraquinona formada no pudo haber sido originada por la benzofenona reaccionante, lo que hace necesario admitir su formación por otros caminos.

Uno de estos se comprobó al exponer al sol durante 150 días y en presencia de aire, una solución de 0.5 gr. de dihidro 9.10-antra-

ceno en 30 c.c. de acetona; se formó un precipitado cristalino, tomando el líquido una coloración amarillenta. Separado por filtración, dió un peso de 0.21 gr. con P. F. = 258° C. correspondiente al del diantraceno; calculado como si el dihidro 9.10-antraceno se dimerizara totalmente, corresponde a 42.0%.

Al añadir agua al filtrado, precipita una substancia que contiene 5.6% de antraquinona.

B. En ausencia del aire.

Se preparó una solución de 0.5 gr. de dihidro 9.10-antraceno y 0.5 gr. de benzofenona en 50 c.c. de acetona, y se pasó a un balón con cuello capilar, al que se le practicó el vacío y se cerró a la flama. Se expuso a la luz solar directa por 16 días, habiéndose formado un precipitado blanco cristalino; la solución permaneció incolora. Se rompió el cuello del balón en el seno de C_2H_5OH , separando el precipitado por filtración, el cual dió un peso de 0.10 gr. de P. F. de 258° C., que es el del diantraceno y corresponde a 18.4%. Al filtrado se le eliminó el alcohol por destilación y quedó un precipitado blanco con P. F. 180° C. constituido por benzopinacol impuro. Verificada la prueba de la antrahidroquinona sobre la antraquinona, resultó negativa. Al tratar de secar el precipitado en el desecador de H_2SO_4 , se observó que tomaba una coloración amarilla, debido a que el dihidro-antraceno que no había reaccionado y que se encontraba húmedo, se oxidó al aire produciendo antraquinona.

Se trató de cuantear el benzopinacol transformándolo en benzopinacolona, según la técnica descrita por Bachmann⁶, pero la benzopinacolona formada no se pudo cuantear según la técnica de Iddles, Rosen, Low y Hart,⁵ por ser muy poco soluble en alcohol y totalmente insoluble en el H_2O .

El dihidro 9.10-antraceno disuelto en acetona y en ausencia del aire se dimeriza sin formar el producto de oxidación.

Una solución de 0.5 gr. de dihidro 9.10-antraceno en 30 c.c. de acetona, preparada como en los casos anteriores en que se practicó el vacío y expuesta al sol durante 263 días, formó un precipitado blanco, que separado por filtración es de 0.17 gr. con P. F. de 258° C., que es el del diantraceno y que corresponde a 35.2%.

La prueba de la antrahidroquinona para identificar antraquinona resultó negativa.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *J. Am. Chem. Soc.* **60**, II, 1530, (1938).
- (2) *C. A.* **36**, I, 1910, (1942).
- (3) "Organic Syntheses" Blatt, II, 71, (1943).
- (4) "Boletín del Instituto de Química", I, 56, (1945).
- (5) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **11**, 102-103, (1939).
- (6) "Organic Syntheses" Blatt, II, 73, (1943).

SUMMARY

9,10-dihydroanthracene acts as hydrogen donor in its photochemical reaction with benzophenone giving benzopinacol and dianthracene. If the reaction is conducted in the presence of air anthraquinone is formed as a secondary product; in absence of air this compound is not obtained.