

HIDROGENACION CATALITICA DE QUINONAS

*Por Alberto Sandoval Landázuri.
Instituto de Química.*

La adición catalítica de hidrógeno a dobles enlaces es una reacción cuyo estudio nos ha interesado por las deducciones que de ella se pueden sacar para determinar la estructura molecular de algunos compuestos orgánicos.

El método que hasta ahora seguíamos en el laboratorio consistía en sacudir en atmósfera de hidrógeno la disolución del producto a hidrogenar en presencia de un catalizador, que en la mayor parte de los casos era platino finamente dividido.

El perfeccionamiento actual de la técnica ha hecho que podamos disponer en laboratorios universitarios de bombas de hidrogenar en las que la reacción se efectúa a presión y temperatura elevadas, pudiéndose utilizar otros catalizadores menos activos e introducir en ellos las modificaciones que convenga conocer.

Desde que se comenzó a estudiar esta reacción se señalaron dos tendencias en la constitución de los catalizadores empleados. La escuela de Sabatier empleaba metales finamente divididos, mientras que la de Ipatieff utilizaba de preferencia óxidos metálicos. En aquellos primeros trabajos se señaló mal la diferencia en el comportamiento de una y otra clase de catalizadores.

Conforme la reacción se fué conociendo mejor, se estudió su mecanismo y pronto se señaló que éste es distinto, según que el catalizador contenga o no oxígeno. Los primeros estudios se efectuaron en catalizadores del grupo del platino. Willstätter y Leitz (1) encontraron que en la hidrogenación catalítica del naftaleno disuelto en ácido acético en presencia de negro de platino, los resultados de la reacción son distintos, según intervenga o no el oxígeno; con poco o mucho oxígeno adsorbido por el catalizador, la hidrogenación da de preferencia tetrahidronaftaleno; cuando el catalizador contiene una

cantidad intermedia de oxígeno, se obtiene decahidronaftaleno por hidrogenación simultánea de ambos núcleos.

Hidrogenando a presión y temperatura mayor que las normales, no necesitamos emplear negro de platino como catalizador, se utilizan metales menos nobles o sus óxidos.

Nos ha interesado estudiar con detalle el comportamiento, en algunos casos determinados, de un catalizador puramente metálico y de un óxido.

Como catalizador metálico se emplea preferentemente el níquel en estas reacciones a presión y temperatura superior a la normal.

Se han utilizado muchas clases de níquel finamente dividido. Sabatier, en sus primeras experiencias, utilizaba óxido de níquel reducido en corriente de hidrógeno. Este método de obtención se sigue empleando aún en hidrogenaciones en bomba; el óxido o el carbonato básico de níquel se reducen en un tubo en corriente de hidrógeno, bien sea directamente o precipitando previamente el óxido sobre un soporte; el más usado es la tierra de infusorios. El níquel obtenido por reducción en estas condiciones es pirofórico, tiene una afinidad grande para con el oxígeno, y es prácticamente inevitable el que una parte se oxide. No nos sirve por lo tanto para nuestras experiencias, puesto que se podrán encontrar en él las acciones catalíticas de metal y de óxido superpuestas.

Con frecuencia se emplea ahora como catalizador el níquel Raney (2), polvo de níquel que se obtiene tratando por lejía de sosa una aleación de este metal y aluminio. La aleación funciona como par eléctrico, el aluminio se disuelve desprendiendo hidrógeno. Queda el polvo de níquel totalmente exento de óxido, y lo defienden de la oxidación las pequeñas cantidades de aluminio (metal de mayor tensión de disolución que el níquel) que retiene. Además, el catalizador no se pone nunca en contacto con el aire, se conserva en el seno de un líquido (alcohol o agua) hasta el momento de emplearlo en la bomba de hidrogenación.

Es este catalizador, de acción constante, el que hemos tomado como tipo marcadamente metálico.

La industria del alcohol metílico sintético obtenido con hidrógeno y óxido de carbono ha desarrollado el conocimiento de los óxidos metálicos como catalizadores de hidrogenación. Una de las dificulta-

des principales en el empleo de estos catalizadores se encuentra en la facilidad con que se reducen a metal en las condiciones de la experiencia. Se ha aprendido a protegerlos asociándolos con otros óxidos metálicos y empleándolos sobre soportes especiales.

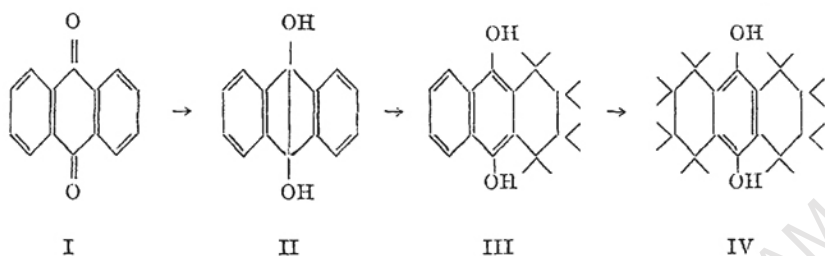
He tomado como óxido típico para mis experiencias el de cobre, porque aunque se reduzca en parte, el metal posee una acción catalítica tan pequeña que no interfiere con la del óxido. Lo empleo en forma de cromito de cobre (3), producto de constitución no definida en el que el óxido de cobre está asociado con el de cromo y ambos se encuentran sobre un soporte de cromito de bario; estos coayudantes dificultan la reducción del óxido de cobre.

Se ha observado ya que la acción catalítica del níquel Raney es muy distinta de la del cromito de cobre. Así como el primero es el catalizador específico en la adición de hidrógeno al doble enlace carbono-carbono, el segundo, como todos los óxidos, facilita la adición al doble enlace carbono-oxígeno. Esta especificidad no es absoluta: la acetona se reduce a alcohol isopropílico prácticamente con la misma facilidad en presencia de níquel Raney que con cromito de cobre. Los ésteres de ácidos etilénicos dan alcoholes saturados si se hidrogenan con cromito, adicionando hidrógeno tanto el doble enlace carbono-carbono como el carbono-oxígeno.

En los casos de hidrogenación de los dobles enlaces del núcleo bencénico, reacción más difícil, la diferencia aparece más marcada. Operando en condiciones suaves, la hidrogenación del p-fenilpropionato de etilo en presencia de níquel Raney da p-ciclohexil propionato de etilo; en cambio con cromito de cobre se reduce solamente el doble enlace carbono-oxígeno, dando 3 fenil-1 propanol.

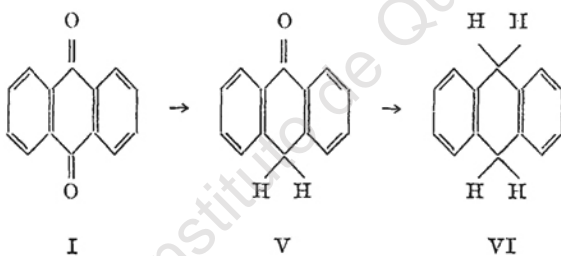
Con estos dos catalizadores tipos he emprendido el estudio de la hidrogenación de la antraquinona y algunos de sus derivados.

La hidrogenación de la antraquinona con níquel Raney marcha como se podría esperar por la experiencia de hidrogenación con platino a presión y temperatura normales: La antraquinona (I) pasa a antrahidroquinona (II), lo mismo que todas las quinonas dan por reducción su hidroquinona. En esta se hidrogenan uno después de otro los dos núcleos laterales, dando tetrahydroantrahidroquinona (III) y octahydroantrahidroquinona (IV).



La hidrogenación de la α metiltraquinona da resultados completamente análogos.

Empleando como catalizador cromito de cobre, el resultado es otro totalmente distinto: La antraquinona (I) se reduce como si fuera una dicetona, da primeramente antrona (V) y después 9.10 dihidroantraceno (VI).

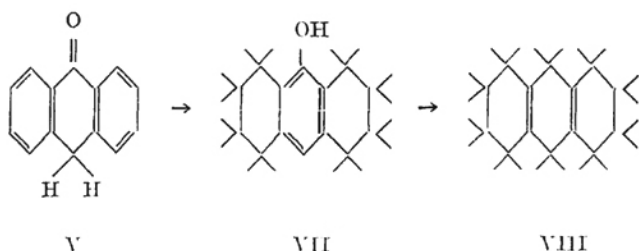


En este caso se manifiesta la especificidad del catalizador de óxido sobre el doble enlace carbono-oxígeno.

Las dos formas de reaccionar de las quinonas, como peróxido y como dicetona las encontramos separadas en estas dos reacciones.

La hidrogenación de la *p*-metiltraquinona con cromito da resultados análogos.

Interesaba saber cómo se comporta en la hidrogenación con níquel Raney la antrona (V), producto intermedio en la hidrogenación con cromito. Reaccionando en su forma tautómera de antranol, se hidrogena en sus dos núcleos laterales dando principalmente octahidroantranol (VII). Al mismo tiempo se produce una pequeña cantidad de un hidrocarburo que Schroeter (4) ha descrito como decahidroantraceno (VIII).



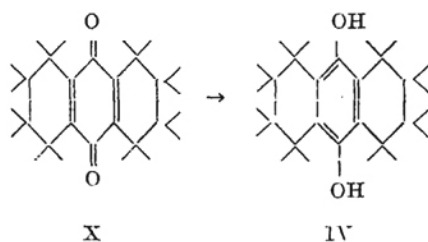
En cambio, si se hidrogena la antrona con cromito, funciona como acetona y da lo mismo que la antraquinona 9.10 dihidroantraceno (VI).

Al hidrogenar con níquel Raney el dihidroantraceno (VI), se obtiene, por corrimiento de los dobles enlaces, el octahidroantraceno (IX) descrito por Schroeter (4).



Es difícil la hidrogenación del núcleo meso del antraceno

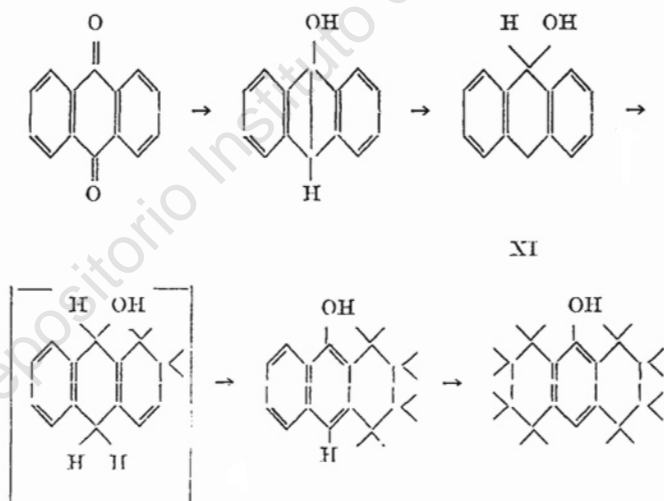
Hemos tratado de ver si la hidrogenación de la octahidroantraquinona (X) se comporta de un modo análogo a la benzoquinona si se hidrogena con cromito de cobre. El resultado aquí es diferente. No se obtiene más que octahidroantrahidroquinona (IV). Del mismo modo que la benzoquinona solamente da hidroquinona cuando se hidrogena con este catalizador.



Tampoco en la hidrogenación del octahidroantranol (VII) con cromito de cobre hay separación de oxígeno como en la hidrogenación de la antrona. No hay consumo de hidrógeno y la substancia aparece inalterada.

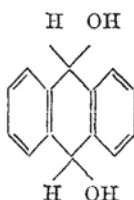
Es curiosa la discordancia de mis resultados con los de J. von Braun (5) profesor de Frankfurt. En el estudio de la hidrogenación de la antraquinona con su catalizador de níquel, encuentra como primer producto la antrona que obtiene con rendimiento cuantitativo. No cree que se produzca primeramente antrahidroquinona.

Por reducción directa de la antraquinona (I) se produce antrol que se hidrogena más adelante dando dihidroantrol (XI). Sobre este compuesto continúa la acción hidrogenante haciendo desaparecer uno de los dobles enlaces de un núcleo bencénico para engendrarse un compuesto etilénico no estable (XII) en el que se produce una transposición semejante a la observada por Schroeter (4) en la hidrogenación del antraceno, transformándose en núcleo bencénico el ciclo central, obteniéndose tetrahidroantranol (XIII) que es susceptible de ser hidrogenado más adelante dando octahidroantranol (VII).



Existen datos experimentales en contradicción con esta hipótesis de von Braun. Ya hace él notar que en la hidrogenación de la

antraquinona con negro de platino a presión y temperatura corrientes sí se produce antrahidroquinona (6). Anteriormente a nuestro trabajo, Dufraisse (7) estudió la hidrogenación de la antraquinona con níquel Raney a una presión muy baja; este químico trataba de hidrogenar el núcleo meso para obtener un derivado de la quinita (XIV), que se obtiene por hidrogenación de la benzohidroquinona.



XIV

El producto obtenido fué tetrahydroantrahidroquinona (III). No creemos que en la hidrogenación de estos derivados oxigenados sea necesario suponer el corrimiento de dobles enlaces admitido por Schroeter, que transforma en núcleo el meso ciclo; nos parece más lógico admitir que el núcleo central es más difícil de hidrogenar por tener totalmente substituídos los átomos de carbono que llevan en él los dobles enlaces. Se sabe la dificultad de hidrogenación de dobles enlaces cuando los átomos de carbono no están unidos a átomos de hidrógeno (8).

Esta dificultad es la que ha hecho también que Dufraisse no pudiera hidrogenar la antraquinona como se hidrogena la benzoquinona.

Respecto a que la primera fase de la hidrogenación sea necesariamente antrona, los datos de Fieser (9) sobre la hidrogenación de la α metilantraquinona no están de acuerdo. No consigue este químico obtener la p-metilantrona cuando utiliza los catalizadores de von Braun, se le producen aceites de los que no logra separar la sustancia deseada.

Probablemente es en los catalizadores de von Braun donde hay que buscar la explicación de estas contradicciones. Según los describe en sus patentes, los obtiene precipitando disoluciones de sales de níquel, cobalto o cobre con carbonato sódico. Son por lo tanto

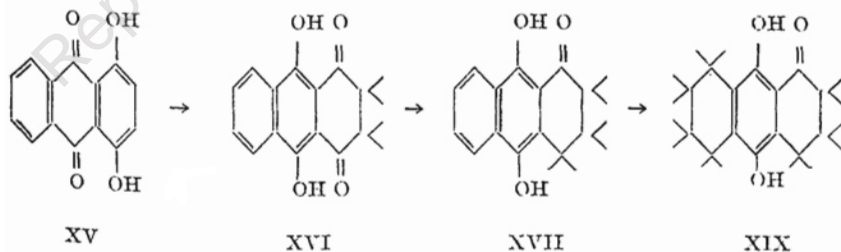
en un principio óxidos metálicos que se van reduciendo parcialmente a metal en la bomba de hidrogenar. Tendrán por lo tanto la acción mixta de catalizador metálico y de óxido.

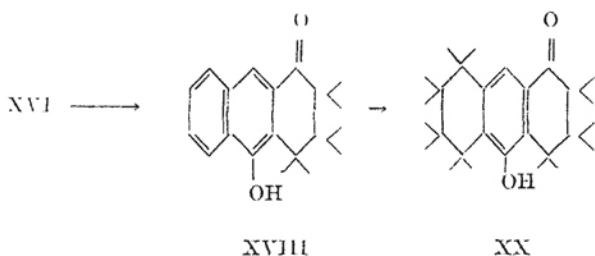
En mis experiencias las diferentes acciones aparecen de un modo claro: el catalizador metálico reduce la antraquinona a antrahidroquinona y después hidrogena los núcleos laterales. El óxido metálico elimina los grupos carbonilos substituyéndolos por metilenos, de un modo análogo a como por hidrogenación de la benzoquinona se obtiene difenilmetano.

He comenzado a estudiar la hidrogenación en condiciones típicas de las oxiantraquinonas. Como primer ejemplo he tomado la quinizarina.

La hidrogenación de esta oxiquinona ha sido estudiada por Zahn (10) empleando un catalizador de níquel obtenido con carbonato básico precipitado sobre tierra de infusorios que reduce en caliente en corriente de hidrógeno.

Según este químico la quinizarina (XV) se reduce primeramente con dificultad dando primero la hidroquinizarina, 9.10 dioxi-1.4 dioxo-1.2.3.4 tetrahydroantraceno (XVI), que se puede obtener también por reducción con ácido yodhídrico. Según las condiciones de la experiencia, este compuesto se hidrogena después, perdiendo uno o dos átomos de oxígeno para dar 9.10 dioxi-1 oxo-1.2.3.4 tetrahydroantraceno (XVII), o 1 oxo-1.2.3.4 tetrahydroantranol (XVIII). En condiciones enérgicas de hidrogenación se obtiene del primero de estos compuestos 9.10 dioxi-1 oxo-octahydroantraquinona (XIX) con algo de octahydroantrahidroquinona (IV); del segundo se obtiene una mezcla de 9 oxi-1 oxo-octahydroantraceno (XX) y octahydroantranol (VII).





Resulta muy interesante ver cómo la coordinación de los átomos de oxígeno de los carbonilos cetónicos de la quinona con los oxhidrilos en posiciones 1 y 4 formando un complejo interno semejante a la quinhidrona, dificulta la reducción de la cetona. Una coordinación semejante en la hidroquinona hace que el tetrafenol se reduzca en su forma cetónica dando una dicetona.

Son algo distintos los resultados obtenidos por mí aunque se pueden poner de acuerdo con los de Zahn. En las condiciones algo enérgicas de nuestra reacción, con catalizador muy activo y presión y temperaturas altas, en la hidrogenación con níquel Raney obtengo con rendimiento cuantitativo el producto final, octahidroantrahidroquinona (IV). En presencia de níquel se hidrogena el ciclo bencénico y se eliminan los dos grupos cetónicos de la hidroquinizarina (XVI), que se engendrará como producto intermedio.

Catalizando con cromito de cobre se obtiene, con buen rendimiento, tetrahidrorantrahidroquinona (III). Este catalizador ejerce su acción específica eliminando los dos grupos carbonilo.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

Níquel Raney (11).—Se obtiene partiendo de la aleación de níquel y aluminio (50:50) que se encuentra ya pulverizada en el comercio.

Se agregan lentamente 100 grs. del polvo de la aleación en el transcurso de dos a tres horas a una disolución de 100 grs. de sosa cáustica en 400 c.c. de agua destilada, que se encuentra en un vaso

de un litro rodeado de hielo, y está sometida a fuerte agitación mecánica. Después que la adición ha terminado, se calienta la mezcla a 110-115° C. unas tres horas hasta que cese el desprendimiento de hidrógeno. Se diluye entonces a un litro con agua destilada y después de dejarlo reposar, se decanta la disolución de aluminato de sosa lavando seis veces con agua por decantación el sedimento metálico que se ha formado. Se recoge después en un filtro de Buchner y lava con agua destilada hasta que las aguas de lavado den reacción neutral al papel de tornasol.

Se lava entonces tres veces con alcohol metílico y sin secarlo, se conserva bajo metanol en forma de una pasta fluída cuyo contenido en níquel por centímetro cúbico se valora en una muestra.

Cuando se va a emplear, se toma un volumen conocido. No se debe secar antes de hacerlo actuar porque el polvo se pone incandescente en contacto del aire, oxidándose.

Cromito de cobre (12).—Se prepara una disolución de 26 grs. de nitrato bórico en 800 c.c. de agua destilada; a la disolución, cuando es completa, se agregan 218 grs. de nitrato cúprico trihidratado, agitando hasta que quede totalmente disuelto.

Por otra parte se disuelven 126 grs. de bicromato amónico en 600 c.c. de agua destilada y se añade a esta disolución 150 c.c. de amoníaco acuoso al 28% ($d=0.9$)

Se calienta la primera disolución y agitándola fuertemente a mano, se va haciendo caer en ella la del bicromato en chorro fino. Durante unos minutos se continúa agitando y se recoge en filtro de Buchner el precipitado de cromato de cobre, bario y amonio que se aspira fuertemente. Se seca después a 110°C. Este precipitado seco se calienta suavemente en pequeñas porciones en cápsula de porcelana hasta que cese el desprendimiento de gases. Su temperatura de descomposición es de 340-400° C. El rendimiento total debe de ser de 160 grs.

La masa obtenida se pulveriza y se coloca en un vaso de precipitados de dos litros, agregando 1200 c.c. de ácido acético al 10%, agitando diez minutos. Se decanta la mayor parte del líquido substituyéndolo con otros 1200 c.c. de ácido acético al 10%. El lavado por decantación se efectúa otras cuatro veces con 1200 c.c. de agua destilada cada vez. Se filtra en embudo de Buchner y se seca a

110°C. La masa obtenida se pulveriza finamente en un mortero, obteniéndose un polvo negro. Rendimiento 130-140 grs.

Aparato de hidrogenación.—Se ha utilizado una bomba Parr de 480 c. c. de capacidad. La descripción detallada de este aparato se encuentra en el libro de Adkins "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds" (1937), p. 29.

Preparación de materias primas

Antraquinona (I).—La he obtenido partiendo de antraceno depurado por un método catalítico (13).

En un matraz de un litro, unido a un refrigerante de reflujo, se colocan 30 grs. de antraceno, 25.3 grs. clorato sódico pulverizado, 0.26 grs. de vanadato amónico, 333 c. c. de ácido acético y 66.6 c. c. de ácido sulfúrico acuoso al 2%. Sacudiendo con la mano se va calentando la mezcla hasta que se inicia la reacción; se retira entonces la llama y se deja que la reacción continúe sola durante 20 minutos. Después se vuelve a calentar para mantener la ebullición una hora más. Se deja enfriar y filtra por embudo de Buchner levando con mucha agua.

El producto seco pesa 25 grs., está constituido por antraquinona bruta que funde a 272° C. (pura funde a 284° C.), que está lo suficientemente limpia para su empleo ulterior.

Acido p. toluil-o. benzoico (14).—Se obtiene por condensación de anhídrido benzoico con toluol.

En un matraz de tres bocas de 1000 c. c., con refrigerante de reflujo, agitador mecánico y una boca tapada con un corcho, se ponen 50 grs. de anhídrido ftálico finamente pulverizado y 231 c. c. de toluol. Se pone en marcha el agitador y se enfría exteriormente con mezcla frigorífica. Cuando está bien frío, se detiene la agitación y se agrega de una vez 100 grs. de cloruro de aluminio en polvo, poniendo de nuevo en marcha la agitación. Después de que el desprendimiento de cloruro de hidrógeno decrece, se separa el baño frigorífico y se substituye por un baño de maría cuya temperatura se va aumentando, tardando 45 minutos en alcanzar 90° C.; se mantiene dos horas y media esta temperatura agitando todo el tiempo.

Sumergiendo de nuevo el matraz en un baño de hielo, se enfría

exteriormente; cuando está bien frío se añade hielo molido hasta llenar la mitad del matraz. Añadiendo 75 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, la disolución se aclara. Se calienta el matraz en baño de maría y se arrastra el exceso de toluol con corriente de vapor de agua. Al enfriarse se separa sólido el producto de la reacción. Se filtra a través de filtro de Buchner el agua que sobrenada para recoger las partículas sólidas que lleva en suspensión y la masa del producto se lava con agua fría por decantación. Se regresa al matraz la pequeña cantidad de producto recogida en el filtro y se disuelve todo en una disolución de 25 grs. de carbonato sódico anhidro en 500 c. c. de agua, haciendo pasar una corriente de vapor para calentar el liquido. En unos diez minutos el ácido se ha disuelto dejando un residuo que se filtra en caliente.

La disolución se precipita con 32.5 c. c. de ácido clorhídrico concentrado; luego de dejarla enfriar se recoge por filtración el ácido que se separa y se lava con agua. Se obtienen 85.9 grs. de un producto que funde a 137-139° C. (puro funde a 139-140° C.)

Metiltraquinona (15).—Se obtiene por ciclación del ácido p.toluil-o.benzoico con ácido sulfúrico.

En un matraz de Erlenmeyer de un litro se miden 470 c. c. de ácido sulfúrico humeante con 12% de anhídrido, y en él se van disolviendo 102 grs. de ácido p.toluil-o.benzoico. Ya al disolverse se tiñe el liquido de rojo oscuro, y esta coloración va aumentando cuando se calienta durante dos horas el matraz en baño de vapor, agitando de vez en cuando. La disolución se enfría y se vierte sobre hielo; el color desaparece y precipita amarillenta la p-metilnaftoquinona. La suspensión obtenida se calienta y se le hace pasar durante diez minutos una corriente de vapor. Después de fría se filtra por filtro de Buchner, el precipitado se interpone en agua añadiendo amoniaco a la suspensión hasta reacción alcalina al papel de tornasol y se digiere haciéndole pasar vapor de agua durante diez minutos. Después de frío se recoge la quinona por filtración y se lava con agua (las aguas de filtración no deben de precipitarse si se acidulan con ácido clorhídrico).

El rendimiento es de 54.4 grs. El producto funde a 175° C. (puro funde a 176° C.)

Antrona (16).—En un matraz de 250 c. c. con refrigerante de

reflujo, esmerilado, se ponen 20.8 grs. de antraquinona con 150 c.c. de ácido acético y 20 grs. de granalla de estaño. Se calienta a hervir y por el refrigerante se añaden 50 c.c. de ácido clorhídrico concentrado en porciones de 2.5 c.c. con intervalos de diez minutos. Al final de la adición, la disolución debe de quedar transparente.

Se filtra en caliente a través de filtro de vidrio (no se puede filtrar por papel porque lo corroe). Al filtrado se le agregan 20 c.c. de agua y se enfría a 10° C. La antrona que se separa cristalizada se recoge por filtración, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 17 grs. Se purifica cristalizándola de una mezcla de 190 c.c. de benzol y 63 c.c. de éter de petróleo. El producto purificado funde a 154-155° C.

Diacetil-antrahidroquinona (17).—En un matraz de 250 c.c. con refrigerante de reflujo, esmerilado, se ponen 10.4 grs. de antraquinona con 60 c.c. de anhídrido acético; se calienta a hervir y se van añadiendo en pequeñas porciones 30 grs. de gris de zinc hasta decoloración total de la disolución. Se agregan entonces lentamente 50 c.c. de alcohol, para destruir el exceso de anhídrido acético, y se filtra en caliente.

Al enfriarse la disolución se separa cristalino el compuesto diacetilado. Se filtra por filtro de Buchner, se lava primero con poco alcohol, después con agua. Se obtienen 13.7 grs. del producto seco, que funde a 260° C.

Diacetil-p metil-antrahidroquinona (17).—En el mismo aparato en que se efectuó la preparación anterior, se colocan 30 grs. de p-metil-antraquinona con 80 c.c. de anhídrido acético. Hirviendo, se añaden lentamente 50 grs. de gris de zinc, hasta decoloración de la disolución. Se agregan después lentamente 80 c.c. de alcohol etílico y se filtra en caliente. Al enfriarse la disolución cristaliza el producto que se recoge por filtración, se lava y se seca.

Rendimiento: 20.5 grs. de derivado diacetilado que funde a 205° C.

Quinizarina.—Se obtiene por condensación de anhídrido ftálico con hidroquinona; método semejante al empleado por Adams (18).

En un matraz de 1.5 litros se ponen 100 grs. de hidroquinona, 300 grs. de anhídrido ftálico, 50 grs. de ácido bórico y un litro de ácido sulfúrico de 95%. Se va agitando el matraz conforme se va

calentando en baño de aceite para lograr disolución total de los productos. Se va elevando paulatinamente la temperatura del baño hasta que alcance 140°C . en el transcurso de una hora. Esta temperatura se mantiene durante cuatro horas.

Después de frío se vierte lentamente la masa en 5 litros de agua agitando continuamente. El precipitado que se obtiene se hierve con 10 litros de agua para eliminar el exceso de ácido ftálico. Al residuo, puesto en suspensión en otros 10 litros de agua hirviendo, se agrega disolución 10 N de potasa hasta color púrpura y 300 c.c. más. Se filtra en caliente y de la disolución se precipita la quinizarina haciendo pasar anhídrido carbónico. El producto, filtrado, se hierve con 5 litros de disolución de carbonato sódico al 10% para eliminar la purpurina. Se enfría y filtra; el precipitado se hierve con 5 litros de ácido clorhídrico al 5%. Se vuelve a enfriar, se filtra en embudo de Buchner, se lava con agua fría y se seca a 100°C .

Se obtienen 105 grs. de un producto que funde a 190°C .

Hidrogenaciones con níquel

Antraquinona.—Se colocan en la bomba de hidrogenar 24 grs. de antraquinona completando el volumen a 100 c.c. con alcohol metílico.* La hidrogenación se efectúa a 71 atmósferas y 200°C . En una hora y 35 minutos se han absorbido 4.5 moléculas de hidrógeno por molécula de quinona. Se detiene entonces la reacción.

Al abrir la bomba, después de fría, se encuentra el líquido cuajado de cristales blancos que en contacto del aire comienzan a amarillear. Se filtra en caliente para eliminar el catalizador; al enfriarse el líquido se separan dos clases de cristales, unos incoloros de octahidroantraquinona (IV) y otros amarillos de octahidroantraquinona (X), que ha producido el compuesto anterior por oxidación al aire. El peso de la mezcla de ambos compuestos es de 21 grs. Se consigue separarlos por cristalización de alcohol etílico, en cuyo disolvente es mucho más soluble la quinona que la hidroquinona.

* En experiencias anteriores he encontrado que muchas hidrogenaciones se efectúan con mayor rapidez en presencia de metanol que en la de etanol; por eso empleo siempre como disolvente el alcohol metílico a pesar del inconveniente que presenta de tener una temperatura crítica más baja.

La octahidroantraquinona cristaliza en forma de agujas amarillas, que funden a 176° C. (von Braun la ha obtenido por oxidación del octahidroantranol con un punto de fusión de 182° C.) Se caracterizó por su análisis elemental:

0.1026 grs. de substancia dan: 0.2924 grs. CO₂, 0.0676 grs. H₂O

Calculado para C ₁₄ H ₁₆ O ₂	C.	77.74 %;	H.	7.46 %
Encontrado	C.	77.73 '';	H.	7.37 ''

La octahidroantrahidroquinona se presenta en forma de agujas incoloras que pardean algo al aire; funde a 231° C. Es apenas soluble en agua hirviendo; algo soluble en alcohol hirviendo; casi insoluble en frío. Muy poco soluble en acetona fría, insoluble en cloroformo y éter de petróleo. Poco soluble en benzol frío, bastante en caliente.

Su análisis elemental:

0.1007 grs. de substancia dan: 0.2835 grs. CO₂; 0.0752 grs. H₂O

Calculado para C ₁₄ H ₁₈ O ₂	C.	77.03 %;	H.	8.32 %
Encontrado	C.	76.78 '';	H.	8.25 ''

Por medio del derivado diacetilado se establece la relación entre ambas substancias.

En la acetilación directa de la hidroquinona se obtiene diacetil-octahidroantrahidroquinona, que funde a 225°C.

De la quinona se obtiene hirviendo a reflujo un gramo de producto con 10 c.c. de anhídrido acético y un gramo de gris de zinc durante 20 minutos hasta decoloración total; se añaden después lentamente 10 c.c. de alcohol; se filtra en caliente y por adición de agua se precipita el derivado diacetilado. Cristalizado de alcohol funde a 223°C. En mezcla con la diacetil-octahidroantrahidroquinona, el punto de fusión no baja. Para mayor comprobación se efectuó el análisis elemental de los dos compuestos diacetilados que llamaremos A y B.

Análisis de A:

0.1000 grs. de substancia dan: 0.2620 grs. CO₂; 0.0684 grs. H₂O

Análisis de B:

0.1508 grs. de substancia dan	0.3957 grs. CO ₂ ;	0.1001 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₈ H ₂₂ O ₄	C. 71.48 %;	H. 7.34 %
Encontrado para A	C. 71.45 '';	H. 7.65 ''
Encontrado para B	C. 71.57 '';	H. 7.34 ''

La octahidroantrahidroquinona se oxida con facilidad dando su quinona:

A la solución de un gramo de hidroquinona disuelto en 75 c.c. de ácido acético, calculada a 60°C., se añaden lentamente 0.50 grs. de bicromato sódico disuelto en la menor cantidad posible de agua. Cuando la reacción ha terminado, se precipita el producto por adición de agua. Se obtienen 0.8 grs. que cristalizado de alcohol da la octahidroantraquinona, con punto de fusión 182° C.

Análisis elemental:

0.1504 grs. de substancia dan:	0.4272 grs. CO ₂ ;	0.1034 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₁₆ O ₂	C. 77.74 %;	H. 7.45 %
Encontrado	C. 77.47 '';	H. 7.69 ''

Diacetilantrahidroquinona.—Se carga la bomba de hidrogenar con 13.6 grs. de este compuesto, completando el volumen con metanol a 100 c.c.; se añaden 2 grs. de níquel Raney. La hidrogenación se efectúa a 153 atmósferas y 208°C. En 1 hora 15 minutos se han absorbido 3.83 moléculas de hidrógeno por molécula del compuesto a hidrogenar, deteniéndose después la reacción.

Después de fría se abre la bomba y se filtra en caliente su contenido para separar el catalizador. Al enfriarse el líquido cristalizan 12 grs. de diacetiloctahidroantrahidroquinona. Cristalizada de alcohol etílico funde a 225° C., no descendiendo su punto de fusión si se mezcla con la obtenida por otro camino.

Análisis elemental:

0.1513 grs. de substancia dan:	0.3953 grs. CO ₂ ;	0.1010 0.1010 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₈ H ₂₂ O ₄	C. 71.48 %;	H. 7.34 %
Encontrado	C. 71.26 '';	H. 7.47 ''

Diacetil metil antrahidroquinona.—En la bomba se colocan 19.2

gramos del derivado acetilado; se completa el volumen a 100 c. c. con metanol, se agregan 2 grs. de níquel Raney y se hidrogena a 85 atmósferas y 187°C. En 5 horas 55 minutos se absorben 4.9 moléculas de hidrógeno por molécula de producto, deteniéndose la reacción.

El contenido de la bomba se filtra en caliente. Al enfriar se separan 15 grs. de octahidro-diacetil-p metil-antra-hidroquinona en forma de agujas muy pequeñas, incoloras, que funden a 158°C.

El producto es casi insoluble en alcohol frío, muy soluble en caliente. Bastante soluble en benzol frío. Muy soluble en cloroformo frío. Insoluble en éter de petróleo frío, algo en caliente.

Análisis elemental:

0.1509 grs. de substancia dan:	0.3971 grs. CO ₂ ;	0.1017 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₉ H ₂₄ O ₄	C. 72.10 %;	H. 7.65 %
Encontrado	C. 71.77 '';	H. 7.54 ''

Del derivado acetilado he obtenido la octahidro-p metil-antra-hidroquinona hidrolizándolo a hidroquinona y oxidando ésta después.

Un gramo del derivado acetilado se hierve a reflujo con 20 c. c. de ácido clorhídrico acuoso al 5% pasando al mismo tiempo una corriente de aire. Después de frío se filtra la quinona, que se purifica por cristalización de alcohol. Se obtienen 0.8 grs. Forma agujas largas de color amarillo claro, se enfieltran. Es bastante soluble en alcohol frío, muy soluble en caliente. Muy soluble en benzol frío. Insoluble en frío en éter de petróleo, algo soluble en caliente. Muy soluble en cloroformo frío. Su punto de fusión es de 168-169°C.

Análisis elemental:

0.1514 grs. de substancia dan:	0.4331 grs. CO ₂ ;	0.1039 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C. 78.23 %;	H. 7.88 %
Encontrado	C. 78.02 '';	H. 7.70 ''

Antrona.—La hidrogenación se efectúa cargando la bomba con 9.7 grs. de antrona, se completa el volumen con metanol a 100 c. c. Después de agregar un gramo de níquel Raney, la reacción se efectúa a 93 atmósferas y una temperatura de 168°C. En el transcurso de tres horas se absorben 5.1 moléculas de hidrógeno por molécula de

producto a hidrogenar, deteniéndose después la reacción casi totalmente.

El contenido de la bomba se filtra en caliente. Al enfriarse el líquido se separan 0.5 grs. de agujas bien formadas de octahidroantranol que funden a 124° C. (el producto de von Braun funde a 124° C.) De las aguas madres cristaliza 0.2 grs. de un hidrocarburo que funde a 35° C.; es el que ha descrito Schroeter como decahidroantraceno.

A pesar de estar constituida la mezcla que se obtiene en la hidrogenación por un fenol y un hidrocarburo, no es fácil la separación por tratamiento con álcalis. El octahidro antranol es un fenol curioso que no se disuelve más que en lejía de sosa muy concentrada, al diluirla se vuelve a separar. Es un caso típico de pseudofenol como el 2.3.5.6. tetraetilfenol.

Se ha caracterizado el fenol en primer lugar por su análisis elemental.

0.1506 grs. de substancia dan:	0.4558 grs. CO_2 ;	0.1216 grs. H_2O
Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$	C. 82.31 %;	H. 8.89 %
Encontrado	C. 82.54 '';	H. 9.03 ''

Su derivado acetilado se obtiene hirviendo durante 30 minutos a reflujo 8.9 grs. del fenol con 30 c.c. de anhídrido acético y una gota de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan después lentamente 30 c.c. de alcohol para destruir el exceso de anhídrido acético. Al enfriar cristaliza el acetiloctahidroantranol con un punto de fusión de 52° C.

Su análisis elemental da:

0.1507 grs. de substancia dan:	0.3484 grs. CO_2 ;	0.1135 grs. H_2O
Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$	C. 78.62 %;	H. 8.26 %
Encontrado	C. 79.33 '';	H. 8.42 ''

El derivado benzoilado descrito por von Braun con un punto de fusión de 128° C. se obtiene bien tratando por cloruro de benzoilo la disolución del fenol en piridina.

El octahidroantranol da un producto de adición molecular con la benzoquinona de un modo análogo a como la da el naftol.

Se disuelve en la menor cantidad posible de alcohol etílico 0.40 grs. del fenol y a la disolución se agregan 0.22 grs. de p-benzoquinona. Al disolverse esta última, la disolución toma color rojo oscuro. En caliente, se va agregando gota a gota agua hasta que comience a precipitar. Al enfriarse se separan 0.5 grs. de cristales aciculares color de carne que funden a 223-226° C.

La substancia es poco soluble en alcohol frío, se disuelve más en alcohol hirviendo, disminuyendo su intensidad de color. En benzol frío se disuelve poco, en caliente se disuelve bastante con color amarillo. Es soluble en cloroformo frío con color amarillo de quinona. Insoluble en frío y en caliente en éter de petróleo.

Análisis elemental:

0.1008 grs. de substancia dan:	0.2860 grs. CO ₂ ;	0.0639 grs. H ₂ O
Calculado para C ₂₀ H ₂₂ O ₃	C. 77.37 %;	H. 7.15 %
Encontrado	C. 77.38 '';	H. 7.09 ''

La fórmula del compuesto será por lo tanto C₁₄H₁₈O—C₆H₄O₂. El hidrocarburo que funde a 35° C. y que describió Schroeter como decahidroantraceno, dió en su análisis:

0.1000 grs. de substancia dan:	0.3290 grs. CO ₂ ;	0.0898 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₂₀	C. 89.29 %;	H. 10.71 %
Encontrado	C. 89.73 '';	H. 10.03 ''

Dihidroantraceno.—8.6 grs. de 9.10 dihidroantraceno obtenido por hidrogenación de antraquinona con cromito de cobre, se cargan en la bomba completando el volumen a 100 c.c. con metanol, y se agrega 1 gr. de níquel Raney. Se hidrogena a una presión de 122 atmósferas y 179° C. En 45 minutos se absorben 6 moléculas de hidrógeno por molécula de compuesto a hidrogenar, deteniéndose casi totalmente la reacción.

Filtrando en caliente el contenido de la bomba, al enfriarse se separan 5 grs. de octahidroantraceno que funde a 72° C. Se caracteriza por su análisis elemental:

0.1002 grs. de substancia dan:	0.3331 grs. CO ₂ ;	0.0903 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₁₈	C. 90.25 %;	H. 9.75 %
Encontrado	C. 90.66 '';	H. 10.08 ''

Por evaporación de las aguas madres se obtiene un líquido que se destiló al vacío. La fracción que pasa a 165-170° C. a 30 mm., pesa 2 grs. y parece estar constituida por decahidroantraceno.

Análisis elemental:

0.1071 grs. de substancia dan:	0.3517 grs. CO ₂ ;	0.1028 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₂₀	C. 89.29 %;	H. 10.71 %
Encontrado	C. 89.56 '';	H. 10.74 ''

Quinizarina.—Se hidrogena cargando en la bomba 12 grs. de esta oxiantraquinona, se completa el volumen a 100 c.c. con metanol y se agrega 1 gr. de níquel Raney. La hidrogenación se efectuó a 72 atmósferas y 188° C. En 3 horas 15 minutos se absorben 7.8 moléculas de hidrógeno por molécula de substancia a hidrogenar.

Al abrir la bomba se encuentra el líquido lleno de cristales blancos que se oxidan rápidamente al aire tomando color amarillo. Se elimina el catalizador filtrando en caliente y la disolución, aun caliente, se oxida haciendo pasar una corriente de aire. Al enfriarse se separan 8 grs. de agujas amarillas, que recristalizadas de alcohol funden a 179-182° C. Mezcladas con octahidroantraquinona el punto de fusión no baja. Se confirma su composición por análisis elemental:

0.1004 grs. de substancia dan:	0.2844 grs. CO ₂ ;	0.0670 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₁₆ O ₂	C. 77.74 %;	H. 7.46 %
Encontrado	C. 77.26 '';	H. 7.45 ''

Hidrogenaciones con cromito de cobre

Antraquinona.—Se carga la bomba con 8.4 grs. de antraquinona, se completa el volumen con metanol a 100 c.c. y se agrega 1 gramo de cromito de cobre. La hidrogenación se efectúa a 75 atmósferas y una temperatura de 173° C. En 2 horas y 25 minutos se absorben 4.8 moléculas de hidrógeno por molécula de quinona, deteniéndose casi totalmente la reacción.

El producto de la reacción se filtra en caliente; al enfriarse la disolución se separa cristalizado el dihidroantraceno con un rendi-

miento de 93% del teórico, en forma de laminillas que funden a 108-110° C.

Análisis elemental:

0.1506 grs. de substancia dan:	0.5127 grs. CO ₂ ;	0.0948 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₄ H ₁₂	C. 93.28 %;	H. 6.72 %
Encontrado	C. 92.85 '';	H. 7.04 ''

Se caracteriza el hidrocarburo por su oxidación a antraquinona: 1 gr. se disuelve en 50 c.c. de ácido acético y a la disolución se agrega gota a gota otra de 2 gr. de ácido crómico en la menor cantidad posible de agua. Se separa con rendimiento cuantitativo antraquinona con punto de fusión 284° C.

En las aguas madres de cristalización del dihidroantraceno se demuestra la presencia de pequeñas cantidades de antranol por la facilidad con que se oxidan al aire y dan antraquinona.

Antrona.—Se hidrogenan 9.7 grs. completando su volumen en la bomba a 100 c.c. con alcohol metílico. Se agregan 2 grs. de cromito de cobre. Se hidrogena a 110 atmósferas y 193° C. En 5 horas 55 minutos se absorben 3.2 moléculas de hidrógeno por molécula de antrona; la reacción no continúa.

Filtrando en caliente el contenido de la bomba, cristaliza en el líquido al enfriarse 8.5 grs. de dihidroantraceno con un punto de fusión de 108-110° C.

Metil antraquinona.—Para su hidrogenación se cargan en la bomba 8.9 grs. del producto completando el volumen a 100 c.c. con alcohol metílico. Se opera a 181° C. y una presión de 76 atmósferas. En 35 minutos se ha absorbido 4.05 moléculas de hidrógeno por molécula de quinona, deteniéndose la reacción.

El contenido de la bomba, filtrado en caliente, da por enfriamiento 2.6 grs. de 9.10 dihidro-2 metilantraceno. En las aguas madres queda el resto del producto en forma de aceites incristalizables.

El hidrocarburo obtenido, recristalizado de alcohol etílico, funde a 58° C. Está caracterizado por su análisis elemental:

0.1508 grs. de substancia dan:	0.5131 grs. CO ₂ ;	0.0969 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₅ H ₁₄	C. 92.75 %;	H. 7.27 %
Encontrado	C. 92.80 '';	H. 7.20 ''

Por oxidación regenera la quinona: 0.5 grs. del hidrocarburo disuelto en ácido acético, se oxida con 1 gr. de ácido crómico disuelto en la menor cantidad posible de agua. Se recoge con rendimiento cuantitativo p-metilantraquinona, que recristalizada de alcohol etílico, funde a 175° C.

Octahidroantraquinona.—Se disuelven 4.6 grs. de esta quinona en metanol completando el volumen a 100 c.c. A esta disolución, colocada en la bomba, se agrega 1 gr. de cromito de cobre. La reacción se efectúa a una presión de 118 atmósferas y 185° C. En el transcurso de 15 minutos se absorbe una molécula de hidrógeno por molécula de quinona. La reacción no continúa.

Al abrir la bomba aparecen en el líquido incoloro cristales blancos que funden a 225° C. (octahidroantraquinona); pero rápidamente van tomando color el líquido y los cristales. Se filtra en caliente y se completa la oxidación haciendo pasar una corriente de aire. Al enfriarse se separan agujas amarillas de octahidro antraquinona que funden a 176° C.

Quinizarina.—Se carga la bomba con 12 grs. de quinizarina, se completa el volumen a 100 c.c. con alcohol metílico y se añade 1 gr. de cromito de cobre. A 72 atmósferas y 188° C., la reacción se efectúa en 3 horas y 15 minutos. Se absorben 6 moléculas de hidrógeno por molécula de quinona.

Al abrir la bomba el líquido toma rápidamente color amarillo. Se elimina el catalizador por filtración en caliente y al enfriarse se separan 10.2 grs. de unos cristales de color amarillo que recristalizados de alcohol etílico funden a 154° C. (Dufraisse da 157° C. para la tetrahydroantraquinona).

Se caracteriza este compuesto por su análisis elemental:

0.1000 grs. de substancia dan: 0.2894 grs. CO₂; 0.0506 grs. H₂O

Calculado para C ₁₄ H ₁₂ O ₂	C.	79.21 %;	H.	5.70 %
Encontrado	C.	78.93 '';	H.	5.66 ''

Por reducción acetilante de esta quinona se obtiene la diacetil-tetrahydroantraquinona:

Se calienta a reflujo 1 gr. de quinona con 10 c.c. de anhídrido acético y 2 gr. de polvo de zinc durante 30 minutos. Se destruye des-

pués el exceso de anhídrido acético por adición lenta de 10 c. c. de alcohol etílico. Se filtra en caliente y se deja cristalizar añadiendo una pequeña cantidad de agua. Se obtiene 1 gr. de una substancia que cristalizada de alcohol funde a 209-210° C.

Análisis elemental:

0.1001 grs. de substancia dan:	0.2657 grs. CO ₂ ;	0.0550 grs. H ₂ O
Calculado para C ₁₈ H ₁₈ O ₄	C. 72.46 %;	H. 6.09 %
Encontrado	C. 72.46 %;	H. 6.15 %

Me es grato manifestar aquí mi agradecimiento a la Fundación Rockefeller por el donativo que ha hecho al Instituto de Química de la Universidad de México de la bomba de hidrogenación Parr con la que se ha efectuado el presente trabajo, así como buena parte de los productos que en él se han empleado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Willstätter y Leitz. Ber. 56, 1388, (1923).
- (2) M. Raney. Ind. Eng. Chem. 32, 1199, (1940).
- (3) Adkins. J. Am Chem. Soc. 53, 1091, (1931).
- (4) Schroeter. Ber. 57, 2003, (1924).
- (5) J. von Braun. Ber. 58, 2667, (1925).
U. S. 1.751.670; U. S. 1.758.381; D.R.P. 511,576.
- (6) Manchot y Gall. Ber. 58, 436, (1925).
- (7) Dufraisse. Compt. Rend. 205, 740, (1937).
- (8) Darlan y Adkins. J. Am. Chem. Soc. 60, 1501, (1934).
- (9) Fieser J. Am. Chem. Soc. 64, 376, (1942).
- (10) Zahn. Ber. 71, 172, (1938).
- (11) Covert y Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 4116, (1932).
- (12) Organic Syntheses, Col. Vol. II, 142.
- (13) Organic Syntheses, T. XVI, 74.
- (14) Organic Syntheses, Col. Vol. I, 517.
- (15) Organic Syntheses, Col. Vol. I, 355.
- (16) Organic Syntheses, Col. Vol. I, 60.
- (17) Liebermann, Ber. 21, 1172, (1888).
- (18) Organic Syntheses, Col. Vol. I, 476.

SUMMARY

The different behaviour of pure metallic catalysts and those formed by metal oxides, in the catalytic hydrogenation, has been studied. As example of metallic catalyst, Raney nickel has been used; as metal oxide, copper oxide associated with chromium oxide.

In the case of catalytical hydrogenation of anthraquinone and oxianthraquinones the specific activity of metallic catalysts on the double bond carbon to carbon, and those of the metal oxides on the double bond carbon to oxygen, is very clear.

The double character of peroxide and diketone is much more distinct in anthraquinone than in benzoquinone. As peroxide, it is reduced by nickel to hydroquinone, in which the aromatic nucleus are hydrogenated afterwards. As diketone it is hydrogenated in the presence of copper oxide with elimination of the carbonyl groups.

A similar difference is observed in the catalytical hydrogenation of quinizarin.

The difference between my experiences and those of von Braun in the hydrogenation of anthraquinone, may be explained by the catalysts used by that chemist. These were formed by a mixture of metal and oxide, and the actions of both kinds of catalysts, were superposed in the final result.