

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

CONDICIONES OPTIMAS PARA LA OBTENCION DE BENZALDEHIDO
POR OXIDACION DEL TOLUENO

T E S I S
que para su examen
profesional de Químico
presenta JULIA ORTIZ VAZQUEZ

México,
1950

2258



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo se llevó a cabo
bajo la dirección del Quím.
Alfonso Graf.

CAPITULOS

- I. INTRODUCCION
- II. METODOS DE OBTENCION
- III. MATERIAS PRIMAS
- IV. OXIDACION DEL TOLUENO
- V. CONCLUSIONES

INTRODUCCION

Habiendo observado la falta de benzaldehido en el comercio mexicano por las dificultades de importación, me pareció que sería interesante y de alguna utilidad el llevar a cabo un trabajo acerca de su obtención.

El benzaldehido, C_6H_5CHO , es el más sencillo de los aldehidos aromáticos. Es un líquido incoloro, fuertemente refrigerante, de olor a almendras amargas.

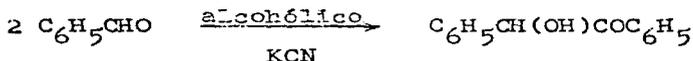
En la naturaleza se encuentra en forma de amigdalina, glucósido presente en diversas semillas de frutos.

La densidad del benzaldehido es 1.046, y el punto de ebullición $179^{\circ}C$. Es 0.3% soluble en agua, y miscible con alcohol y éter. De acuerdo con el comportamiento del benzaldehido, las reacciones en las cuales interviene pueden dividirse en tres grupos.

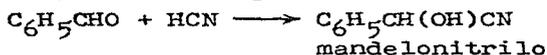
1) Reacciones del átomo de hidrógeno aldehídico.-- El hidrógeno del aldehido muestra la misma actividad que en otros aldehidos; por ejemplo, se forma ácido benzoico con facilidad. Sin embargo, en lugar de ser reemplazado por el cloro para dar un α -cloro aldehido como en el caso de los aldehidos alifáticos, produce cloruro benzoilo. La ausencia de hidrógeno α impide condensaciones aldólicas, y en su lugar el benzaldehido en presencia de un álcali produce una reacción de oxidoreducción:



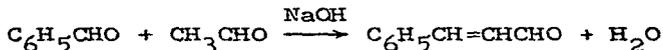
En presencia de cianuros alcalinos el aldehído benzoico se condensa para dar benzoina:



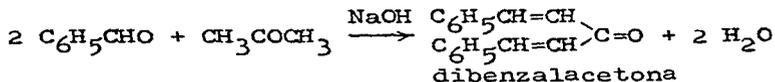
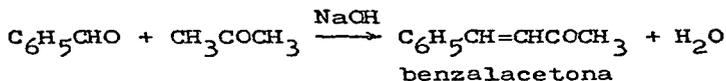
2) Reacciones del grupo carbonilo.-- El benzaldehído adiciona bisulfito de sodio y también ácido cianhídrico:



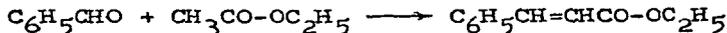
Con acetaldehído, en presencia de hidróxido de sodio, produce cinamaldehído:



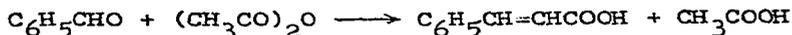
La acetona puede condensarse ya sea con una o con dos moléculas de benzaldehído:



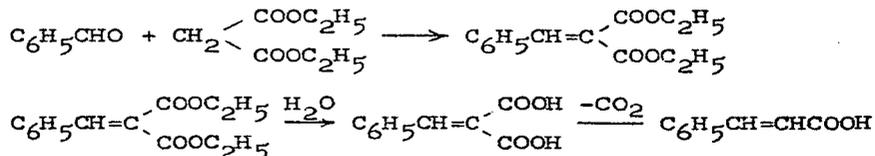
Con acetato de etilo da cinamato de etilo:



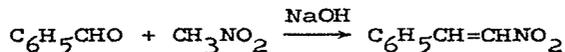
Cuando se trata de benzaldehído con anhídrido acético y acetato de sodio se obtiene ácido cinámico (reacción de Perkin):



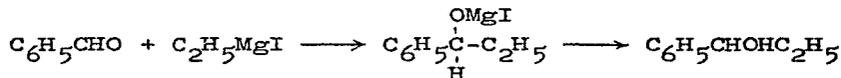
La condensación del benzaldehído con éter malónico produce éster benzalmalónico, que por hidrólisis y pérdida de una mol de bióxido de carbono da ácido cinámico:



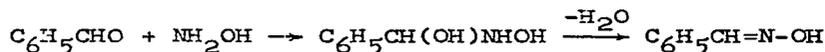
Se condensa también con nitrometano para dar nitroestireno:



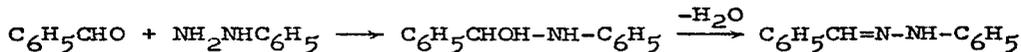
Reacciona con el yoduro de etil magnesio produciendo etilfenilcarbonyl:



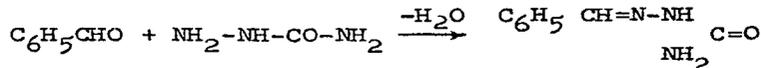
Con hidroxilamina produce oximas:



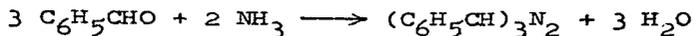
Con fenilhidracina reacciona rápidamente para formar fenilhidrazonas cristalizadas:



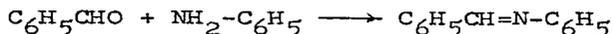
Los semicarbácidos al reaccionar con el benzaldehído producen semicarbazonas:



El benzaldehído en presencia de amoníaco forma hidrobenzamida



Con las aminas primarias produce bases de Schiff:

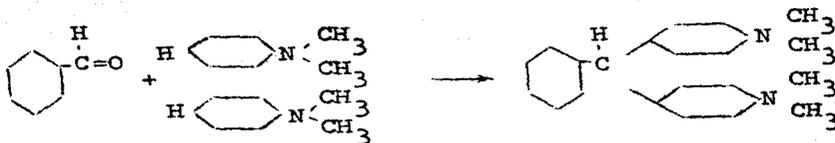


3) Reacciones del nucleo bencénico.- La sulfonación y la nitración del benzaldehído producen los derivados en meta, principalmente.

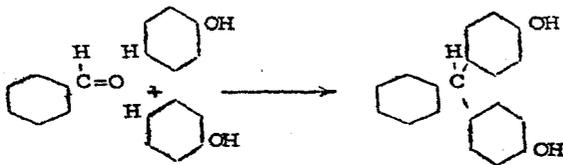
APLICACIONES. Desde 1940 han aumentado extraordinariamente los usos del benzaldehído, debido a la mayor pureza del producto obtenido en estos últimos años. Anteriormente se consumía el benzaldehído obtenido por hidrólisis de la amígdalina, que estaba impurificado con ácido cianhídrico. Al empezarse a obtener benzaldehído por oxidación del tolueno, la industria alimenticia y farmacéutica pudo disponer de un producto sin cianhídrico ni compuestos clorados.

El benzaldehído de gran pureza se utiliza en la industria alimenticia y de refrescos para dar sabor. En la industria farmacéutica se emplea para la obtención de analgésicos, antipiréticos y antiespasmódicos.

El benzaldehído de grado industrial se usa mucho en la obtención de benzoato de bencilo, cinamaldehído, ácido mandélico, fenilacetaldehído, etc. Es de enorme importancia en la síntesis de numerosos colorantes del trietilmetano, entre ellos el verde malaquita:

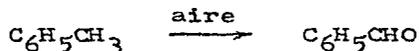


Otra aplicación importante del benzaldehído es la producción de resinas fenólicas:

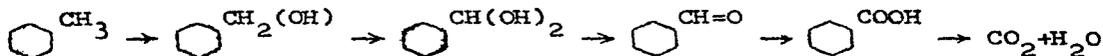


MÉTODOS DE OBTENCIÓN

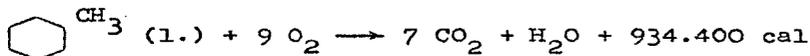
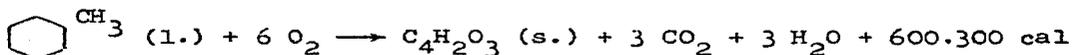
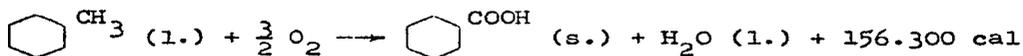
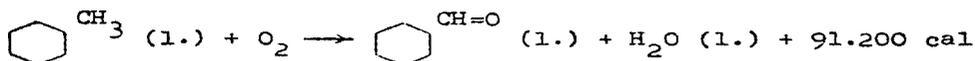
Comercialmente el benzaldehído se produce por varios métodos. La elección de uno de éstos se basa principalmente en el grado de pureza deseado. El grado más refinado se obtiene por la oxidación directa del tolueno, puesto que este método proporciona un producto libre de cloro. El tolueno puede oxidarse ya sea en fase vapor o líquida. El método más práctico es en fase vapor, que consiste en pasar una mezcla de aire y tolueno sobre un catalizador, en caliente. Los productos resultantes se condensan y separan, y el benzaldehído se purifica después por destilación.



Los catalizadores usados pueden ser óxidos de los metales del quinto o sexto grupo del sistema periódico. El mecanismo de la reacción ha sido explicado por la teoría de hidroxilación, que supone que la oxidación tiene lugar por la formación sucesiva de compuestos hidroxilados. Para que esta reacción se lleve a cabo es necesario que haya oxígeno atómico. Las sustancias que favorecen esta oxidación parcial contienen elementos con varias valencias. El cambio de color de los catalizadores durante la reacción muestra los diversos estados de oxidación. Este comportamiento induce a creer que dichos compuestos son alternativamente oxidados por el aire y reducidos por el tolueno, liberándose oxígeno atómico. La reacción se cree que es:

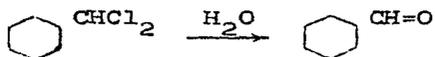


Productos de oxidación.-

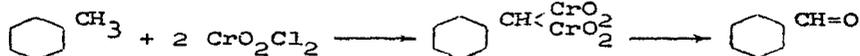


Parece dar buenos rendimientos de benzaldehido una mezcla de óxido de uranio (93%) y óxido de molibdeno (7%). Uno de los principales subproductos obtenidos en la reacción es ácido maléico, - pudiendo hacerse disminuir la cantidad de éste por adición de pequeñas cantidades de óxido de cobre al catalizador. La temperatura varía con el óxido metálico utilizado, pero cuando se trata de los anteriormente mencionados es de 500°C.

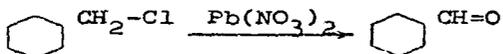
Aunque la mayor parte del benzaldehido para uso industrial se produce por oxidación directa en fase vapor, cierta cantidad es obtenida por cloración del tolueno a cloruro de benzal, seguida de hidrólisis. La cloración puede hacerse con luz o en la obscuridad, ya sea con o sin catalizador y a la temperatura de ebullición del tolueno. El producto clorado se hidroliza con agua -- hirviendo con un álcali o un ácido, se arrastra con vapor y el -- benzaldehido se redestila:



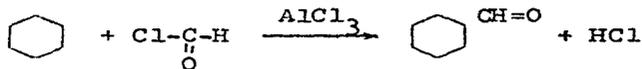
Partiendo del tolueno, empleando como agente oxidante el cloruro de cromilo, se forma el compuesto intermedio $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CrO}_2\text{Cl})_2$ que se hidroliza a benzaldehído, extrayéndose éste posteriormente:



Se obtiene también benzaldehído oxidando el cloruro de bencilo con nitrato de cobre o nitrato de plomo:

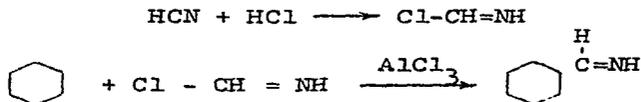


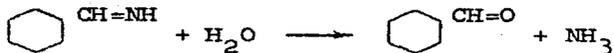
Otro procedimiento de obtención consiste en hacer reaccionar una mezcla de monóxido de carbono y ácido clorhídrico sobre benceno, con cloruro de aluminio como catalizador. Se supone que el monóxido de carbono y el ácido clorhídrico se unen para formar el cloruro de formilo inestable, que después ataca al benceno (Friedel y Crafts):



Actualmente ya no se emplea este método, por no resultar económicamente costeable.

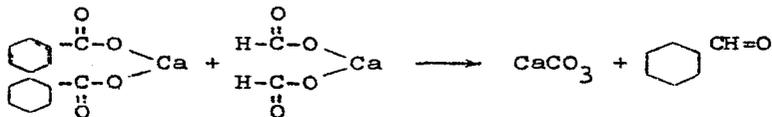
También puede llevarse a cabo la reacción anterior reemplazando el monóxido de carbono por ácido cianhídrico:



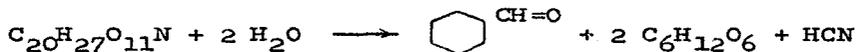


Reduciendo cloruro de benzoilo con hidrógeno, empleando como catalizador paladio-sulfato de bario, puede obtenerse también el aldehído benzoico.

Por destilación de benzoato de calcio con formiato de calcio:



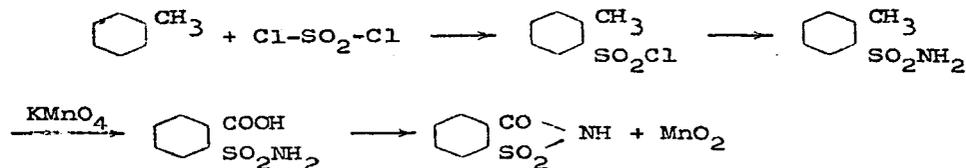
Por descomposición de la amígdalina:



MATERIAS PRIMAS

Bióxido de manganeso.- Se encuentra con bastante frecuencia en la naturaleza, formando el mineral llamado pirolusita. A veces se presenta en forma de cristales cortos de brillo acerado, recibiendo este mineral el nombre de polianita. Abunda en diversos yacimientos de Europa, Africa y Oceanía. En México existen yacimientos de elevada pureza.

El bióxido de manganeso utilizado para este trabajo fué el - procedente de la fabricación de sacarina:



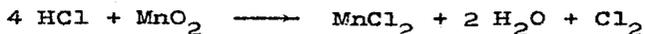
Propiedades.- Es un polvo pardo negruzco de peso molecular - 86.03. No se disuelve en agua, el ácido nítrico no lo ataca y el sulfúrico concentrado sólo obra en caliente, formando sulfato manganico, agua y oxígeno, si la temperatura llega alrededor de 100°C



Pero si la temperatura es más elevada, de alrededor de 200°, se forma sulfato manganoso:



El ácido clorhídrico reacciona con el bióxido de manganeso - dando cloro:



Calentando el bióxido de manganeso al rojo débil desprende - fácilmente oxígeno, formando entonces óxido manganeso mangánico:



El anhídrido sulfuroso lo disuelve:



Oxida al agua oxigenada liberando oxígeno:



Tolueno.-- En la industria se obtiene a partir del alquitrán de hulla, por destilación fraccionada; forma parte de la fracción destilada bajo 200°C., que está constituida por:

Benceno	- - - - -	hasta 95°C
Tolueno	- - - - -	95° a 125°C
Nafta disolvente	- - - -	125° a 170°C
Nafta pesada	- - - - -	170° a 200°C
Residuo		

Sintéticamente puede obtenerse el tolueno (Fitting y Tollens) haciendo reaccionar sodio sobre una mezcla de yoduro de metilo y bromobenceno, en solución de éter absoluto.

También por acción de cloruro de metilo sobre benceno (Friedel y Crafts) en presencia de cloruro de aluminio anhidro.

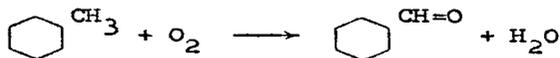
Otro procedimiento de obtención de este hidrocarburo consiste en la reducción del cloruro de bencilo con polvo de zinc, en solución alcohólica.

Propiedades.- El tolueno es un líquido automóvil, incoloro, de olor parecido al del benceno. Su densidad está entre 0.865 y 0.876, y su punto de ebullición es 110.8°C. No es soluble en el agua, pero sí con la mayoría de los disolventes orgánicos.

Forma compuestos de adición con los polinitro compuestos aromáticos, sobre todo con el ácido pícrico y con el nitrobenzeno. - Reacciona con el fulminato de mercurio, en presencia de aluminio anhidro, formando el nitrilo del ácido orto y para-toluico.

OXIDACION DEL TOLUENO

De acuerdo con la reacción:



se pusieron, para cada 100 gramos teóricos de benzaldehido:

86.2	gramos de tolueno
164	" de bióxido de manganeso
122	" de agua
184	" de ácido sulfúrico

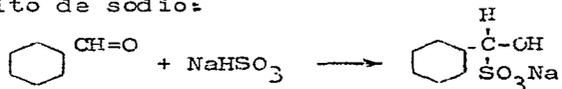
El ácido sulfúrico empleado fué al 60%, con objeto de tener la máxima concentración de ácido, pero evitando al mismo tiempo - que se sulfone el tolueno; a esta dilución se tiene la seguridad de no bajar el rendimiento debido a la formación de sulfotolueno.

La solución se mantiene a 50°C. por refrigeración con agua -ya sea exteriormente, o por medio de un serpentín de plomo- y se agita con un agitador mecánico mientras se va agregando lentamente (para no elevar la temperatura) el bióxido de manganeso. Este ha sido previamente lavado para eliminar totalmente la sacarina - con que está impurificado, y después se seca perfectamente.

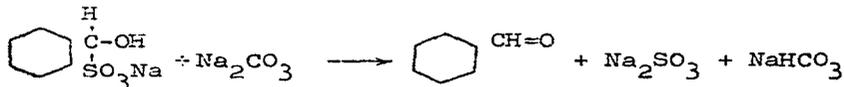
Una vez que se ha terminado de agregar el bióxido de mangane so, se deja agitando durante dos horas, manteniendo la temperatu- ra a 50°C. Se diluye con agua al doble, se pasa todo a un matraz y se arrastra con vapor de agua. Así destila el benzaldehido jun-

to con el tolueno, y para separarlos del agua que ha pasado también, se añade cloruro de sodio. Este sirve para romper la emulsión que se forma y para insolubilizar la pequeña porción de benzaldehído (0.3%) soluble en agua.

Se tiene entonces una solución de benzaldehído en tolueno, y para separarlos se aprovecha la propiedad del aldehído benzoico - de dar reacciones de adición al ser tratado con una solución saturada de bisulfito de sodio:



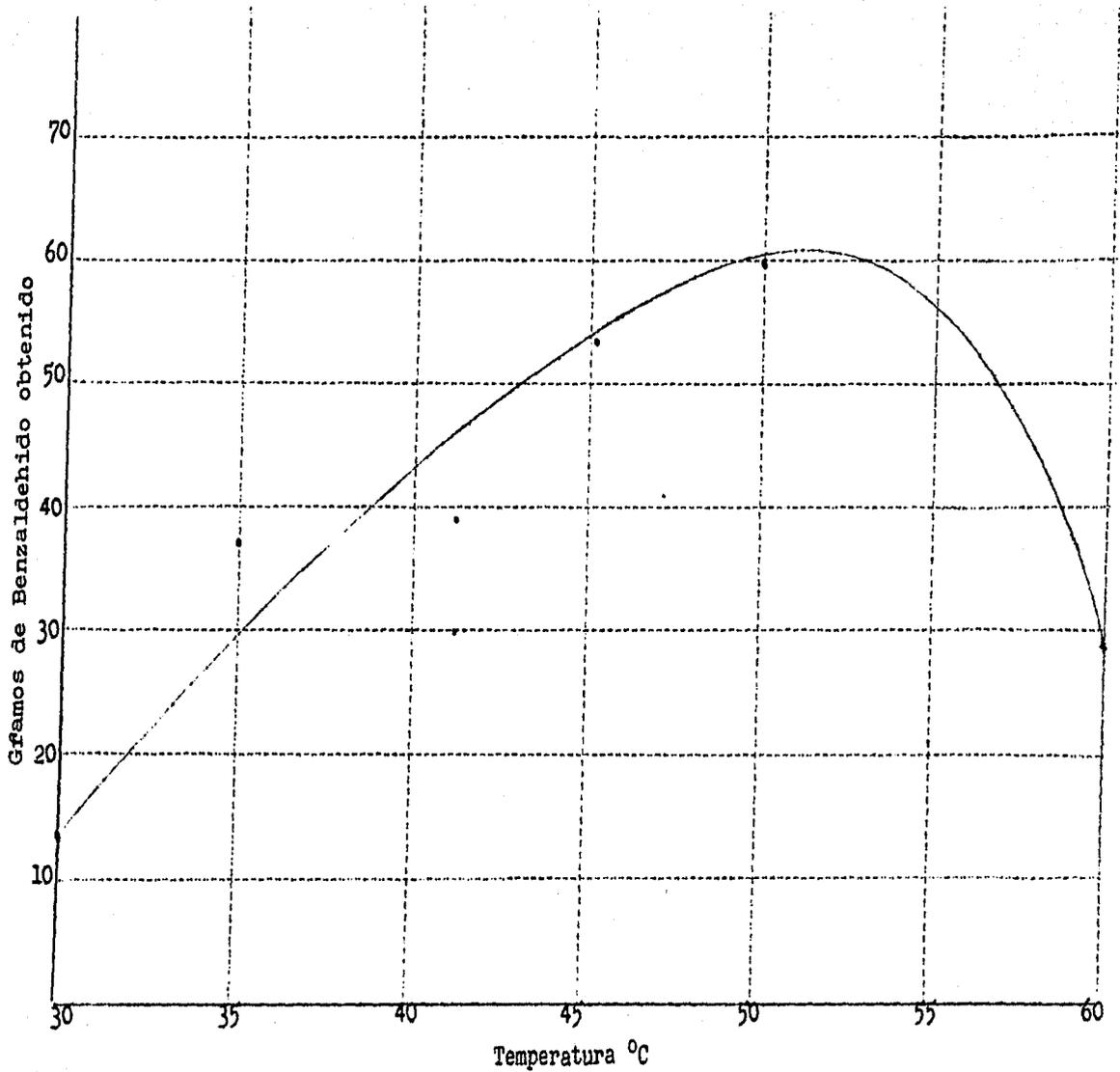
Esta reacción se lleva a cabo agitando fuertemente la solución de bisulfito con la solución tolueno-benzaldehído y enfriando. A los pocos minutos aparecen unos cristales blancos. Se filtra al vacío, con lo cual queda eliminada la casi totalidad del tolueno. Posteriormente se tratan estos cristales con una solución caliente de carbonato de sodio, liberándose el benzaldehído, según la reacción:



Por último, se destila el benzaldehído, llegándose a un producto de gran pureza.

En el cuadro que sigue se muestran los resultados obtenidos, al llevarse a cabo la reacción para 400 gramos teóricos de benzal dehidro.

Temperatura	Benzaldehido	Acido benzoico	Tolueno
30°	13.6 g 6.8 %	--	188 g 93.2%
35°	37 g 26.3 %	--	103 g 73.7%
40°	39 g 22.6 %	30 g 16.9%	108 g 61%
40°	30 g 15.3 %	16 g 8.16%	150 g 77.54%
50°	60 g 21.7 %	--	160 g 72.3%
60°	29 g 18.8 %	105 g 68.1%	20 g 12.9%
60°	25 g 16.6 %	100 g 66.6%	25 g 16.6%
80°	--	--	216 g



Como subproducto en la oxidación del tolueno por medio de -- bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, queda el sulfato de manganeso, $MnSO_4$, que se ha obtenido por la reducción del bióxido. Este subproducto es actualmente muy utilizado en México como fertilizante, en su gran mayoría para el cultivo de algodón. También está siendo empleado en el alimento de las aves de corral.

El sulfato de manganeso se presenta en forma de cristales -- prismáticos, ortorómbicos, de color rosa pálido. Forma varios hidratos: mono, tri, tetra, penta y hepta hidratos.

La curva de solubilidad del sulfato de manganeso presenta un máximo alrededor de los $75^{\circ}C$.

CONCLUSIONES

1. El benzaldehido obtenido por este procedimiento es de -- gran pureza.
2. La temperatura a la cual se obtiene un rendimiento más - elevado es de 50°C., como lo muestra el cuadro correspondiente.

BIBLIOGRAFIA

- Fieser and Fieser.- Organic Chemistry. Heath Co., Boston, 1944.
- A. Bernthson.- Organic Chemistry. Van Nostrand Co., New York, 1945.
- Lebeau et Courtois.- Traité de Pharmacie Chimique. Masson et Cie., Paris, 1946.
- Groggins.- Unite Processes in Organic Synthesis. McGraw Hill, New York, 1938.
- Giral y Rojahn.- Productos Químicos y Farmacéuticos. Atlante, México, 1941.
- Ephraim.- Inorganic Chemistry. Oliver and Boyd. Edimburgh, 1943.
- Gilman.- Organic Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1944.
- Brewster.- Organic Chemistry. Prentice Hall, Inc., New York, 1948.
- Pierce and Haenisch.- Quantitative Analysis. John Wiley and Sons, New York, 1948.