

Tesis de Posgrado

Obtención industrial del ácido fumárico

Venegas, Carlos A.

1943

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Venegas, Carlos A.. (1943). Obtención industrial del ácido fumárico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0341_Venegas.pdf

Cita tipo Chicago:

Venegas, Carlos A.. "Obtención industrial del ácido fumárico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0341_Venegas.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

OBTENCION INDUSTRIAL DEL ACIDO FUMARICO

T E S I S

para optar al título de Doctor en Química

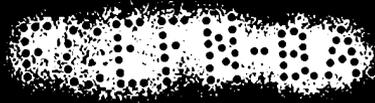
por

tesis: 341

CARLOS A. VENEGAS

Buenos Aires

1943



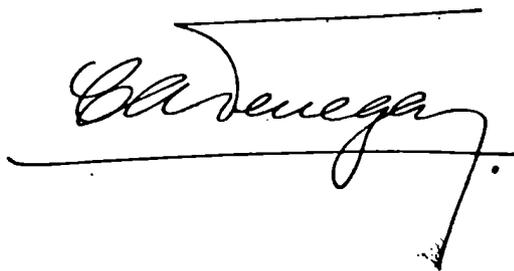
CONFIDENTIAL

ADMINISTRATIVE SERVICES

DR. VENTURA

Al Dr. Ventura Morera.

Mi profundo agradecimiento por la enseñanza y bondad que siempre me ha dispensado; y por el honor que me hace al acompañarme como padrino en la terminación de mis estudios.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Caldevega", is written over a horizontal line. The signature is fluid and extends below the line.

OPINA

Al Sr. Jorge O. Deferrari.

Agradecemos al compañero por haberme

prestado su valiosa colaboración.-

1954

1954

) -. C A P I T U L O I .-

-. A C I D O F U M A R I C O .-

Antecedentes.
COMPA.

Hasta hace pocos años el ácido fumárico ha sido solamente una curiosidad de laboratorio debido especialmente a los fenómenos de isomería que presenta conjuntamente con el ácido maleico.-

En la actualidad ha dejado de ser una mera curiosidad y ha pasado a ser un producto de gran importancia en el terreno de las resinas sintéticas. Se le ha encontrado infinidad de aplicaciones, siendo las más importantes las descubiertas y estudiadas por los siguientes autores:

- HAROLDSON A, U.S. Patent 2,185,080 (Dec ,26 1939)
(bases para pinturas)
- Mc. GILL J,H . and Imperial Chemical Industries. Brit, Pat, 509,711 (July 19-1939)(Materiales resistentes a la acción del fuego)
- PETERSON E,G. U. S. Patent 1,993,026-7 (March 5-1935)
(productos resinosos)
- DYKISTRA T,B. U. S. Patent, 1,945,307 (Jan. 30-1934)
(plásticos)
- BRADLEY E,F. Ind. Eng, Chem, 29 440-5 (1937)
(plásticos).

BRITTON, DAVIES y TAYLOR, U.S. Patent 2,160,940 (June 6-1939)

(materiales resistentes a los ácidos y bases)

BRADLEY T.F. y KROPA H.L, Ibid, 29 1270-6 (1937)

(resinas para lacas)

RUST J.B, Ind, Eng, Chem, 32 64-7 (1940)

(resinas similares al vidrio).-

WEISBERG ,L (to Barret Co.) U.S. Patent, 1,413,144-5 (April 18)

(1922)(resinas para barnices)

PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES DEL ACIDO

FUMARICO

Diversos autores han preparado a partir de este ácido algunos esteres, sales y otros derivados (1)(2)(3). Se ha usado en las síntesis del ácido aspártico, ácido cis-trans mucónico, racémico, succínico etc. (4)(5)(29)(6)(7). En Alemania se han hecho tentativas(9)(10)(11)(12) de emplearlo en pequeñas raciones en los alimentos pero aún no se ha llegado a comprobar que no sea tóxico (13)(14).-

Ultimamente se le han encontrado nuevas aplicaciones en el campo de las resinas sintéticas, en la manufactura de resinas termo-plásticas (17)(18)(19)(20)(21), en resinas para barnices, (15)(16),.-

Con los alcoholes inferiores dan varios tipos de resinas, entre ellas las llamadas no olorosas y resinas de lacas. Estas se obtienen esterificando ácidos glicólico o láctico con alcoholes polivalentes y condensando con ácido fumárico en medio de otros ácidos.

Debido a que la doble ligadura reacciona con com-

puestos no saturados a la manera de la reacción de Diels y Alders, (Como ejemplo podemos citar los siguientes; Carother y Collins, hicieron reaccionar α y β dienos ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CH}_2$) con fumarato de etilo y con otros compuestos que tienen dobles uniones. C)

Clocke (22), condensó anhídrido maleico o sustancias que lo producen, (ácido fumárico) con ácidos grasos de 10 a 24 carbonos no saturados ni oxidrilados con aceite de lino o ácido oleico para formar bases para pinturas. Resultó ser más fuerte, más resistente y de una capacidad mojanete mayor que la del aceite de lino solo.

Morrell (23), combinó productos de condensación similares, con resinas del tipo fenol-formol, y dieron como resultado resinas aplicables como bases de pinturas.

Mac.Gill (25), obtuvo materiales resistentes a la acción del fuego cubriendo madera y otros materiales con una capa del producto resultante de la unión del aceite de castor y del ácido fumárico halogenado.

Se han conseguido sólidos similares al vidrio polimerizando el isobutileno con fumaratos de dietilo o dialilo, y con los mismos se han obtenido aislantes de cables, adhesivos y cubrientes.

Peterson (26), afirma que los hidrocarburos terpénicos que no tienen doble ligadura en sistemas conjugados, pueden ser condensados con el anhídrido maleico para formar productos resinosos.

Como hay posibilidad de cambiar en los procesos técnicos el ácido maleico por el fumárico, citaremos algunas de las características esenciales de ambos :

3

El ácido maleico es un producto netamente sintético no así el fumérico que se encuentra en la naturaleza en algunos vegetales; Fumaria officinalis, Cordialis bulbosa, Glaucium flavo-rium, Cetraria islandica, y en el Agaricus.-

Los puntos de fusión de ambos difieren notablemente, así el maleico lo hace a 130° y el fumérico a los 287° C. Por otra parte el maleico es un ácido más fuerte. Las constantes primarias de disociación son las siguientes :

fumérico	$2,5 \times 10^{-4}$
maleico	$1,42 \times 10^{-2}$

Debido a la configuración el ácido fumérico es más estable que el maleico.

Dykstra (27) ha comprobado que la polimerización aditiva de los esters maleicos conteniendo solo una doble ligadura y en particular de aquellos formados por alcoholes monovalentes saturados, resultan polimeros lineares. Estos resultan de naturaleza termoplástica, mientras que los tridimensionales producidos por Bradley (28)(29)(30), a partir del glicol, son termoestables. Se ha comprobado además que estas resinas pueden unirse a: compuestos de vinilo, (31)(27)(32), acidos acrílicos y esteres, resinas de metacrilatos, esteres cinámicos y crotónicos, esteres alílicos, diolefinas conjugadas, esteres de celulosa (33)(34)(35), resinas fenol-formol, resinas terpeno-maleicas y resinas de la urea. (35).-

Formación de los productos resinosos.-

Fumarato dietílico: 50 gr. de dietil fumarato se calientan con 1 gr. de peróxido de benzilo a reflujo durante 24 horas. Se destila el ester no polimerizado y queda en el balón un residuo de 23 gr.

o sea de 46 %. de material resinoso. Calentándolo el polímero se ablanda quedando completamente líquido pero dejándolo enfriar a temperatura ambiente se endurece la masa y fluye con dificultad. Esta resina de aspecto gomoso tiene una turbidez que no tenía el ester no polimerizado (27). Probablemente esto sea debido a la precipitación del ácido benzoico en el polímero. Este resultó ser completamente soluble en los disolventes comunes de las laca lo que lo hace muy apropiado para cubrientes. Los productos obtenidos polimerizando derivados de vinilo dan productos de mejor calidad.

Dialil fumaratos: se mezclan medio gr. de peróxido de benzilo con 25 gr. de fumarato de dialilo. Se mantiene la solución a 50°. Luego de 3 horas se produce una reacción exotérmica y el ester es reducido a una masa carbonosa con desprendimiento de humos y vapores irritantes. Para reducir la violencia de esta reacción se debe llevar a cabo la reacción en medio ambiente. Dejándola reaccionar toda la noche se forma un sólido claro que aunque perfectamente rígido es blando al tacto. Una porción de este producto calentada a 50° durante 3 semanas se volvió dura y quebradiza. Al mismo tiempo se desarrolló un color amarillento. Dejando otra porción al medio ambiente se volvió más dura pero el color permaneció inalterado.-

Las propiedades de ese polímero dió lugar a que se hicieran otras polimerizaciones con distintas substancias. (33)

Britton, Davies y Taylor, (31), dicen haber producido un copolímero con cloruro de vinilideno y fumarato de alilo, que es altamente resistente a los ácidos y a los álcalis. Recientemente se ha patentado un proceso para la copolimerización de fumarato de dialilo con acetato de vinilo para obtener resinas infusibles.

También combinando productos de polimerización del fumarato de dialilo mezclado con agentes secantes se han obtenidos productos cubrientes.

Catalizadores de polimerización.-

En la polimerización del dietil fumarato con el peróxido de benzóilo como catalizador, se produce la precipitación del ácido benzoico formándose turbidez. Como es de especial importancia en estas resinas la claridad del producto se han buscado otros catalizadores. Se han obtenido para este efecto peróxidos de oleilo y estearilo. Se procedió de la manera descrita anteriormente. Después de 24 horas de baño de vapor y después de haber separado las partes no polimerizadas se compararon los residuos.-

<u>Peroxido de</u>	<u>Rend. polímero</u>	<u>Apariencia.</u>
oleilo	32 %	claro, marrón
lino	32	claro pero más obscuro que el lo.
estearilo	32	túrbido.-

De estos resultados se deduce que es probable preparar un producto claro eligiendo el catalizador convenientemente. Desde el punto de vista de la actividad, el de benzóilo es el mejor, pues es el que da mayor rendimiento.

Condensación del ácido fumárico con los glicoles.-

En esta experiencia se hicieron reaccionar 100gr. de fumarato de dietilén glicol a 200° en un balón de tres bocas provisto de refrigerante, agitador y entrada de CO₂. Se hizo la esterificación de acuerdo al método de Bradley (29). Luego de 6 horas de reacción

se dejó enfriar el producto, el residuo era líquido aún después de reposar toda la noche pero era viscoso y movible. Después de calentar la viscosidad disminuye bastante. El producto era soluble en benceno. El número de acidez del glicol fumarato tomado con OHK 0,1 N. y usando fenolftaleína era 93

Carothers (35), preparó etilen fumarato de la misma manera obteniendo un producto claro y ligeramente amarillo y bastante consistente. Después de secado resultó ser insoluble en los disolventes más comunes.

Vincente (35), encontró que el trietilen-glicol-fumarato es un producto viscoso que va cristalizando lentamente.

Bradley (30), encontró que los polímeros híbridos de la condensación de glicoles con ácido fumárico son convertibles por el calor y el oxígeno, son por lo tanto de aplicación para resinas de lacas que secan al aire.-

Carothers y Arvin (36) han demostrado que se pueden formar polímeros lineares de condensación por esterificación de ácidos dibásicos con glicoles. Si los reactivos son usados en proporciones moleculares el polímero resultante puede tener 3 tipos de moléculas algunas de ellas son ésteres dihidroxi y dicarboxílicos mientras que otras son moléculas balanceadas con grupos terminales carboxilos e hidroxilos. Titulando la acidez total se puede calcular el grado de condensación y el peso molecular medio (\bar{X}) (30).

Una de las resinas a base de fumárico que parece tener la mayor utilidad es la siguiente: se disuelven 0,5 gr. de peróxido de benzofilo en benceno, y la solución se agrega a 20 gr. de dietilen glicol-fumarato. Después de dejar toda la noche en baño de vapor, la mezcla solidificó a una masa dura y resistente. Insoluble en disol-

57 **ventes orgánicos e infusible.-**

Se hizo un experimento para mejorar el rendimiento y la claridad. Se hicieron reaccionar 7 moléculas de ácido fumárico recristalizado con 7 moléculas de dietilene-glicol comercial. La reacción se efectuó en medio libra de O_2 . La temperatura se elevó a 200° tan rápidamente como fué posible y luego se siguió calentando hasta que no se desprendió más agua. Se necesitaron 13 horas para efectuar la reacción. El proceso de esta se constató tomando los índices de refracción. El producto resultante era casi transparente como el agua. El número de acidez fué de 24 y el peso molecular medio de 2337. El índice de refracción de 1,5044.

Otra porción del ester fué tratada con 2% de peróxido de benzoilo disueltos en 10% de benceno. Puesto en un tubo cerrado se colocó en estufa a 100° durante 12 horas. Al cabo de ese tiempo el material se había solidificado a una resina dura y resistente y de color ligeramente amarillento.-

Otra porción conteniendo la misma cantidad de catalizador fué mantenida a 50° durante 24 horas, pero la reacción no se cumplió completamente. Después de calentar 72 horas a esa temperatura, se transformó en resina. Se alisaron los bordes con piedra esmerilada y luego tomó hermosos lustres al ser pulida. Otras muestras demostraron ser moldeables. Se hizo también una porción en forma de tubo acodado y demostró poseer la misma propiedad de las resinas de metil-metacrilatos de doblar la luz.

Desde los experimentos de Rust (32), en polimerización y copolimerización de los esteres maleicos, se han hecho pruebas similares con los esteres glicólicos del ácido fumárico. Se disuolvió, 1 gr. de peróxido de benzoilo en 10 gr. de vinil benceno y la solución es agregada a 100 gr. de dietilen glicol fumrato a 50° . Después de mezclar se vertió en cápsula de petri. Después de perma-

58

necer unos minutos a temperatura ambiente el líquido tomaba consistencia de gelatina y aumentaba la temperatura. Después de unos segundos la masa gelatinosa se endurecía a resina parecida al vidrio, se ponía extremadamente caliente y finalmente se rompía en pedazos. Esta resina resultó ser más dura que las anteriores, lo cual permite que pueda ser moldeada por compresión siendo el tiempo de curado, similar a los compuestos de urea y fenólicos. Para disminuir la violencia de la experiencia y el ulterior rompimiento del material se trabajó con menos catalizador. Se consiguió esto al poner 0,1 gr. de catalizador; entonces dejando 24 horas se obtenía una resina clara y consistente. La velocidad de curado de las resinas de dietilen-glicol-fumarato puede ser acelerada por el agregado de vinil-benceno (estireno) .

Cubrientes.-

Se ha llegado a la producción de un cubriente de la siguiente forma: 50% de dietilen-glicol-fumarato, y 8,9 % de acetona; 1% de peróxido de benzoilo y 0,1 de acetato de cobalto. Cubriendo un papel vidrio o metal con esta solución se obtiene un film resistente y de excelentes propiedades.

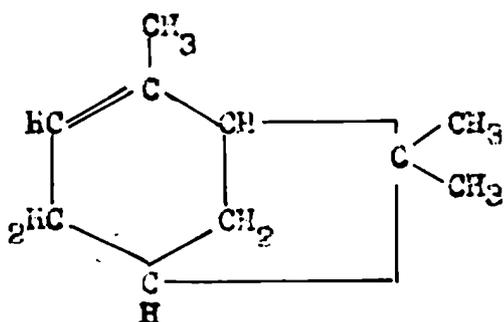
Una mezcla de dietilen-glicol-fumarato, y 5 % de acetato de vinilo y 0,1 de peróxido de benzoilo fué usada para cementar 2 trozos de vidrio y luego se dejó 24 horas. Estas piezas de vidrio no pudieron ser separadas al ser introducidas entre ellas un cuchillo, se rompieron pero la unión permaneció inalterada. Este material no puede ser utilizado para vidrios inastillables, pero con el agregado de algún plastilizante puede conseguirse esa propiedad.

Cuando se mezclan con varias substancias de relleno, los plásticos de fumarico han resultado de propiedades extraor-

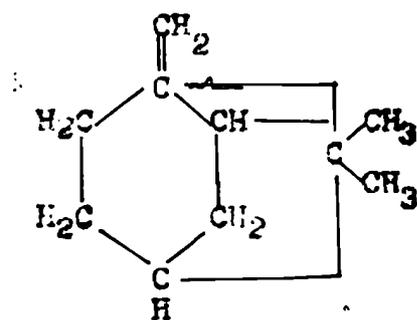
39 dinario. Así con 39 % de yeso, y 65 % de dietilén glicol-fumarato, 5% de dialil fumarato, y 0,1 gr. de peróxido de benzoilo, resultó un producto similar al linoleum y reemplazando el yeso por asbestos resultó una substancia extremadamente fuerte al impacto.

Resinas a partir de terpenos y ácido fumárico.- (según Ellis)

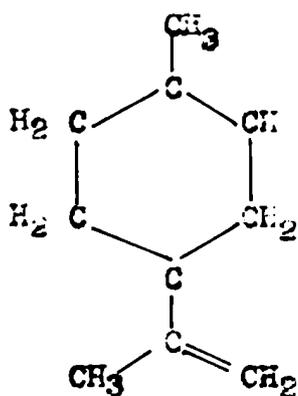
Los terpenos que no contienen doble ligadura reaccionan con el anhídrido maleico o el ácido fumárico (que se transforma en el anhídrido maleico cuando se le calienta) Los terpenos que pueden reaccionar son el α pineno, β pineno, dipenteno, (y sus isómeros d- y l- limoneno) y terpinoleno.-



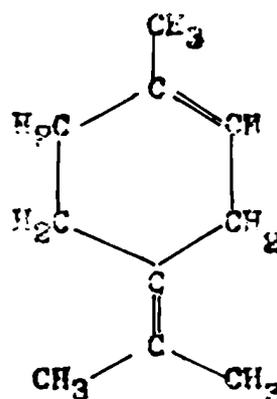
α pineno



β pineno



dipenteno



terpinoleno

Cuando se calientan 400 partes de pineno y 100 partes de anhídrido maleico en autoclave a 170-175 ° C y a 5-10 libras de presión durante 3 horas, se obtiene una resina de color ligeramente amarillo. Esta resina (1) ácida puede ser esterificada con el éster monometílico de la glicerina (2), con la glicerina o con glicol (3). El anhídrido pineno maleico cuando es saponificado no da un alcohol, indicando que se ha formado una unión carbono-carbono. El ácido p-tolueno sulfónico también realiza la unión del anhídrido maleico y el pineno (4) pero al mismo tiempo causa rearrreglos en el terpeno (5).-

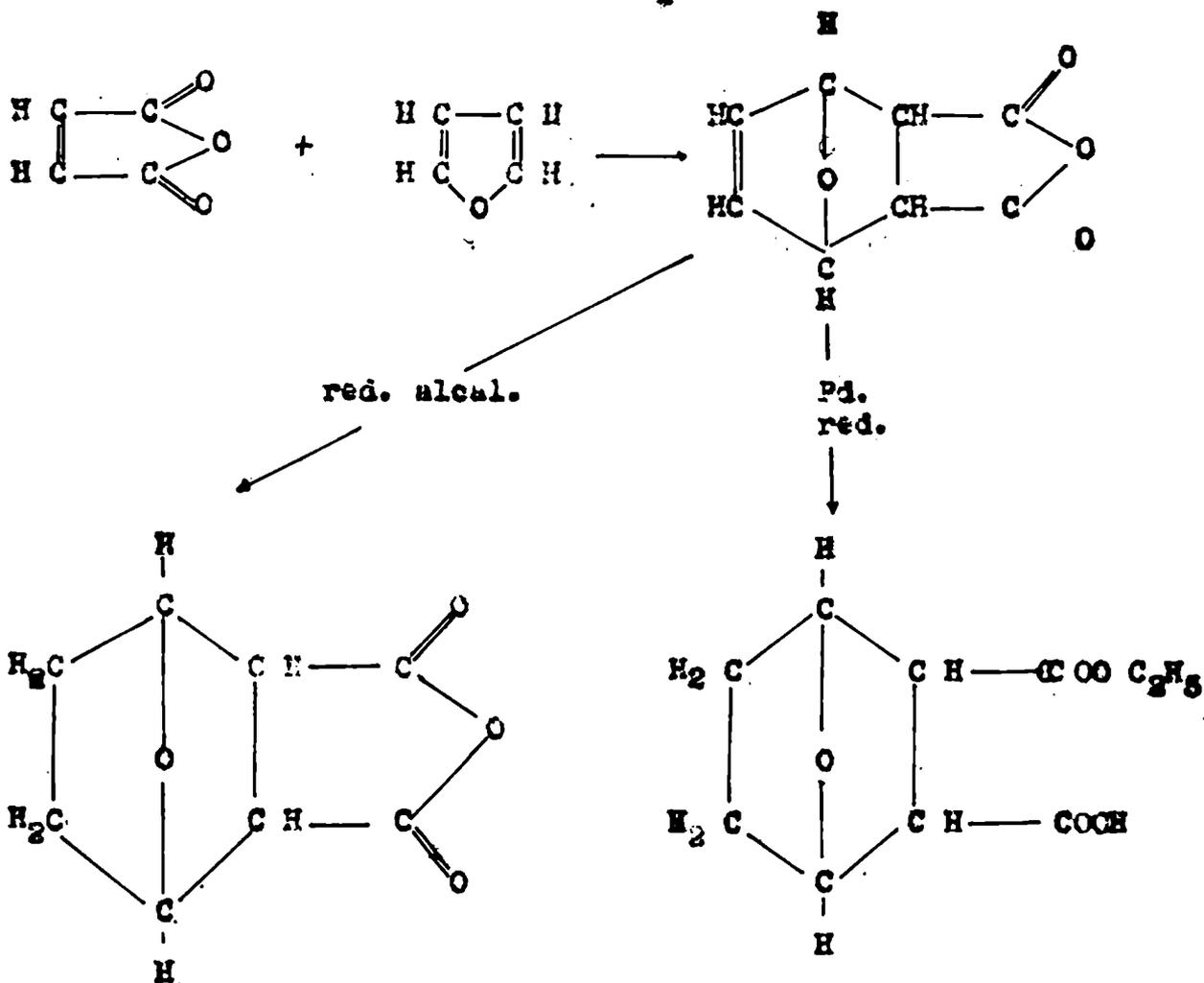
Calentando 100 partes de pineno, 165 de ácido abietico, y 98 partes de anhídrido maleico se forma una resina que tiene un número de acidez de 250 acidez que puede ser reducida esterificando con glicerina (6).-

El cineol también reacciona con el anhídrido maleico en presencia del xileno y cloruro de zinc a 140°C. Purificando con destilación de vapor y calentando a 100-150°C da un sólido de apariencia de cera y ligeramente coloreado (7).-

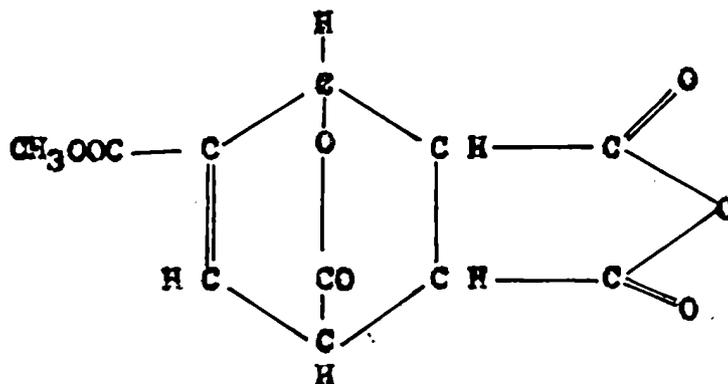
Reacción del anhídrido maleico con el furano .-

El furano puede reaccionar con el anhídrido maleico en éter (64)(9) o con el ácido maleico en solución acuosa. En el primer caso se obtiene 3,6 endoxi Δ^4 tetra-hidro ftálico (anhídrido) que reducido con paladio en solución alcohólica da lugar a la formación del anhídrido 3,6 endoxi-etil-hidrógeno-hexahidro-ftálico, mientras que la reducción alcalina da 3, anhidrido, 3,6 endoxi-hexahidroftálico o nor -canteridina.)

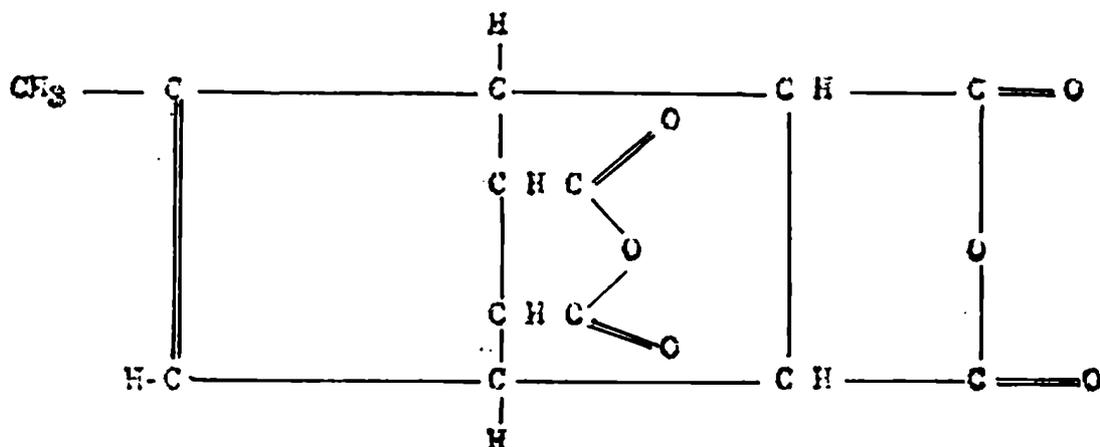
61



Calentando el tolueno, metil cumalato también reacciona con el anhídrido maleico, dando un rendimiento de 30 % de anhídrido, 3,6-endoxi-4-metil-carboxilato- Δ^4 tetrahidroftálico.-

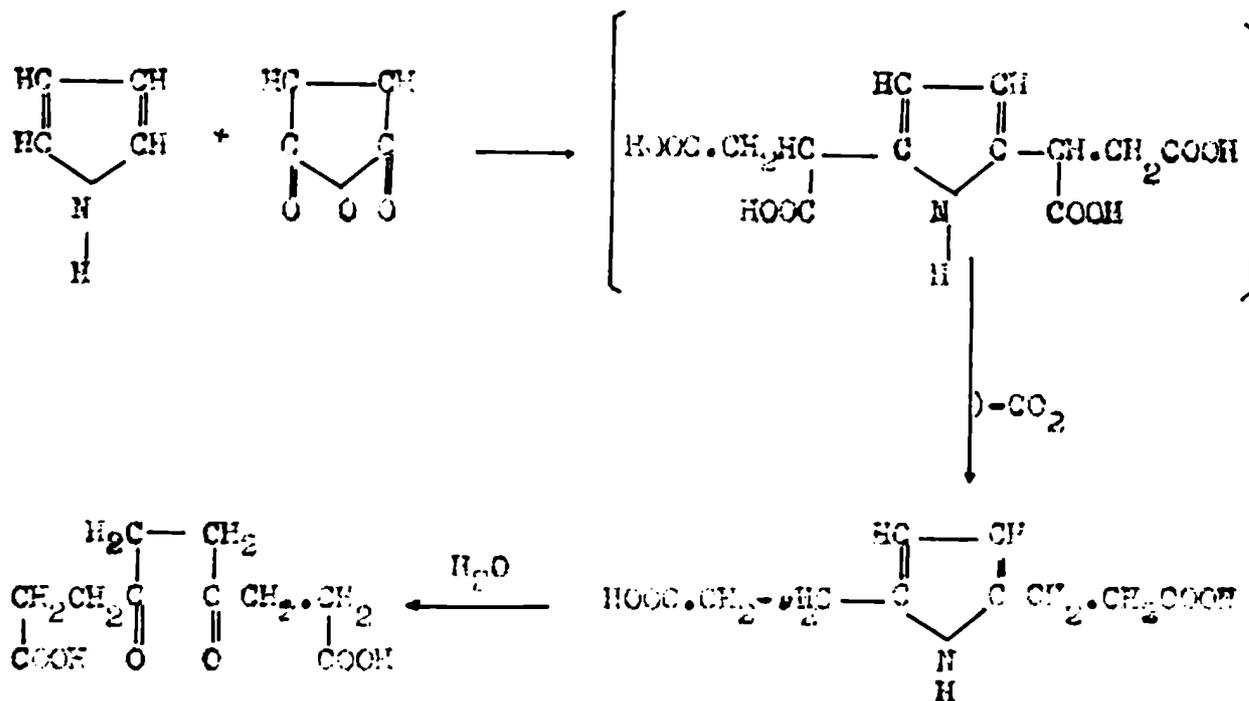


Calentando el xileno en las mismas condiciones anteriores se obtiene el anhídrido 3,6 endo- succínico-anhídrido-4- metil-carboxilato - Δ^4 tetrahidro ftálico (69).-



Reacción del anhídrido maleico con compuestos heterocíclicos nitrogenados.-

Aunque el pirrol es un sistema diénico, se comporta de manera diferente con el anhídrido maleico que el furano. Diels y Alder (11) encontraron que el anhídrido maleico y el pirrol reaccionan a temperatura ambiente para dar solamente una pequeña cantidad de ácido pirrol-dipropiónico. El ácido dilevúlico puede ser obtenido en cantidad. El mecanismo de la reacción fué estudiado con 2 metil-pirrol, que da ácido 2 metil-pirrol-5 succínico. Este pierde CO₂ para dar ácido 2-metil-pirrol-5 propiónico. Se considera que la formación del ácido 2,5-dipropiónico es debida a la decarboxilación de un compuesto intermediario, el ácido tetracarboxílico, y el ácido dilevúlico por la hidrólisis del ácido pirrol,2,5 dipropiónico.



Otros plásticos del fumérico.-

Weisberg (12), y Potter (13) calentaron el ácido maleico y la glicerina en la proporción de mol a mol. El ácido se disuelve formando una masa homogénea y cuando se continúa el calentamiento el punto de fusión se eleva gradualmente y el material que al principio es pegajoso y viscoso pierde estas propiedades y se vuelve más sólido cuando frío. En este paso el producto es soluble en acetona, dando una solución clara que sirve para barnices. Esta resina es soluble también en alcohol etílico y acetato de etilo. Si se continúa el calentamiento hasta los 200° se produce una reacción exotérmica y el material se llena de burbujas. Este producto se puede homogeneizar moléndolo y homogeneizándolo bajo presión y temperatura. Un producto sin burbujas puede conseguirse calentando hasta una temperatura cercana al punto de fusión del

54 estado A. de la resina. Se puede convertir la resina A en B calentando a 135°C. Esta es insoluble en acetona, alcohol etílico y acetato de etilo, pero estando en contacto con esos productos durante un tiempo más o menos largo la resina finamente pulverizada toma un aspecto gelatinoso. Calentada durante 30 horas más, la resina alcanza el estado C.-

.....

BIBLIOGRAFIA.-

- 1) DUNN M.S and FOX S,W. Journ.Biol.Chem. 109 493-7 (1933)
- 2) ENKVIST T . Ber, 72 ,1927-32 (1939)
- 3) TANATAR S. Ber, 29 ,1477-9 (1896)
- 4) MILAS N.B . J,Am,Soc, 59 ,2342-4 (1937)
- 5) MILAS N.A and TERRY E,M. Ibid, 47 1412-18 (1925)
- 6) JAEGER A,O.Ibid, 1844,394 (Febrero 9 1932)
- 7) NORRIS J,F. y CUMMINGS E,O. U.S.Patent 1,547,791.-
- 8) ANONYMUS Oil,paint Drug,report 137,38 (March 4 1940)
- 9) KREBS H.A y SALVIN E. y JOHNSON W.Biochem,J, 32,113-17(1938)
- 10) ORTEN J,M.ySMITH A,H. J.Biol,Chem, 117,555-67
- 11) PONSFORD A.P,y SMEADLEY McCLEAN ,Id,Biochem,J, 26 1340-4(1932)
- 12) WEISS G,M,DOWNNS C.R. y CORSON H,P. Ind.Eng.Chem, 15 628-30 (1923)
- 13) CARPENTER J,H. Ind,Eng,Chem, 13 410-13 (1921)
- 14) DOWNNS C,R. Ind, Eng,Chem, 26 19 (1934)
- 15) WEISBERG L.(to Barret Co.) U.S.Patent 1,413,144-5 (Apr.18-1922)
- 16) Ibid, 1443,936 (Jan, 30- 1923)
- 17) DOWNNS C,R,y WEISBERG L, (to Barret Co.) Ibid,1489,744 (Apr 8-1923)
- 18) Ibid,U.S.Patents, 1,667,197-9 (Aprila 24-1928)
- 19) Ibid, " " 1,443,936 (jan.30-1923)
- 20) Ibid " " 1,443,935 (Jan, 30-1923)
- 21) WEISBERG ,L y POTTER R,S.(to Barret Co.) Ibid,1,424,137
(July 25-1922)
- 22) CLOCKER E,T. U.S.Patents 2,188,882-9 (Jan 30-1940)
- 23) MORREL R,S. Britifh Patent, 407,957 (March 19 -1934)
- 24) HAROLDSON A, U.S.Patent 2,185,080 (Dec, 26-1939)
- 25) MCGILL J,H. and Imperial Chemical Industries .Bit,Patent,
509,711 (July 19-1939)

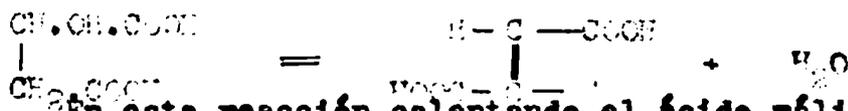
- (26) PETERSON E G. U.S. Patent, 1,993,026-7 (March 5-1935)
- (27) DYKISTRA H B. U.S. Patent 1,945,307 (Jan, 30-1934)
- (28) BRADLEY T F. Ind, Eng, Chem, 29 440-5 (1937)
- (29) Ibid, 29 679-84 (1937)
- (30) BRADLEY T F y KROPA E L. Ibid, 29 , 1873-8 (1937)
- (31) BRITTON, DAVISS y TAYLER .U.S. Patent 2,160,940 (June 6-1939)
- (32) RUST J B .Ind, Eng, Chem, 31 , 64-7 (1940)
- (33) AMERICAN CYANAMID Co. Brit, Patent 513,221 (Oct. 6-1939)
- (34) ELLIS C. Ibid, 2,195,352 (March 26 -1940)
- (35) VINCENT H L. Ind, Eng, Chem, 31 1267-9 (1937)
- (36) CAROTHERS W H y ERVIN .J. Amer, Chem, Soc, 61 2560-70 (1939)
- (37) KROPA E L. y BRADLEY T F/. Ind, Eng, Chem, 31 .1512-16 (1939)

BIBLIOGRAFIA.-

- () ELLIS/ SYNTETIC RESINS (1935)
- (1) E.G.PETERSON . U.S.Patent 1,993,031 (March 5-1935) Chem,Abs,
29 ,2623
- (2) " " " " " 1,,993,032 " " " " "
29 - 2624
- (3) " " " " " 1,993,032 " " " " "
29 -2624
- 44) I.W,HUMPHREY .U.S.Patent. 1,993,034(March 5-1935) Chem,Abs,
29 - 2624
- (5) E.R.LITTMAN .U.S.Patent 1,993,035 " " " "
29 -2627
- (6) I,W HUMPHREY .U.S.Patent 1,993,036 " " " "
29 -2624
- (7) E,R.LITTMAN " " " 1,993,038 " " " "
29- 2627
- (8) P,DIELS,K ALDER,K NIEREMBURG y O. SCHMALBECK .ZAnn, 1931
490-243
- (9) P DIELS y ALDER . Ber, 1929, 62 -554 .Br,Chem,Abs, 1929- 570
- (10) O DIELS,K ALDER y K MULLER .Ann, 1931-490 257 .Br,Chem,Abs,
A. 1929 570
- (11) " " " " " " " "
- (12) (13) Entre varios procesos para preparar catalitivamente el
anhidrido maleico por catalisis parcial del benceno.
E.E.PRUNET U.S.A Patent 1,895,522 Jan. 21-1933.
Chem,Abs, 1933, 27 2458. Brit P. 415,748 (1934)
Brit,Chem,Abst,B, 1935,819.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO FUMÁRICO.-

1e.- Per calentamiento del ácido málico.-

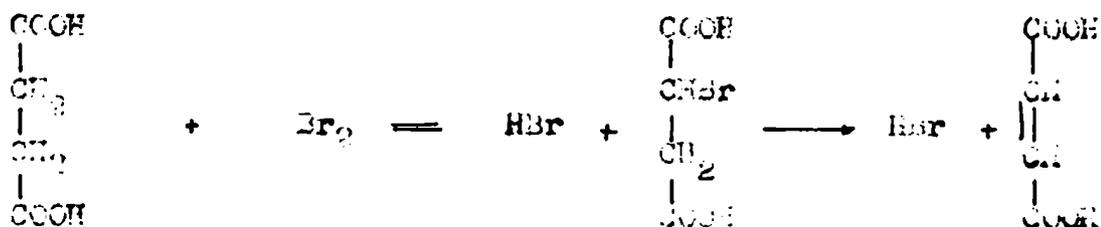


En esta reacción, calentando el ácido málico destila el anhídrido maleico y queda como residuo el ácido fumárico. El rendimiento de la reacción depende de la temperatura fundamentalmente. Así calentando a 110-140° C. se obtiene principalmente el maleico y a 150° resulta mayor el rendimiento en fumárico.-

2e.- Deshidratación por el calor del ácido maleico en vaso abierto.-

(1). Se calienta el ácido maleico en vaso abierto durante 40 horas a 140-150°C. Se forma un precipitado que se trata con agua caliente que disuelve ácido fumárico que por enfriamiento precipita.

3e.- A partir del ácido succínico.- (2)



En esta reacción se trata el ácido succínico con bromo y se forma primero el ácido monobromo succínico que luego pierde una molécula de ácido bromhídrico, formándose el ácido fumárico.-

4e.- Acción del cianuro de potasio sobre el diioduro de acetileno seguido de saponificación.-

5e.- Aplicación de la síntesis malónica.-

Condensando el ester cloracético con el ester malónico

sedado y luego clorando el producto obtenido y finalmente tratando con HCl se obtiene el ácido fumárico.-

6e.- A partir del ácido glioxílico.-

Condensando el ácido glioxílico y el ácido malónico en presencia de piridina se forman ambos isómeros.-

7e.- Por fermentación del azúcar.- (3)

Tratando soluciones de azúcar con cultivos de *Penicillium fumaricus* se obtiene fumárico con un rendimiento del 60-70%.-

8e.- Isomerización recíproca de los ácidos maleico y fumárico.- (4)

" La transformación del maleico en fumárico se realiza más
 "facilmente que la inversa. Esto encuentra una explicación
 "en el hecho de ser el fumárico más estable. La estabilidad
 "mayor de este ácido es debido a que las cargas de los gru-
 "pos carboxílicos siendo del mismo signo se rechazan, y le ha-
 "cen con más fuerza cuando más cerca se encuentran. En el á-
 "cido fumárico se encuentran estas cargas más alejadas entre
 "sí que en el maleico (pues este es el isómero cis) de ahí
 " la mayor estabilidad de aquel.- (Korvov)

Ya al estado sólido existe una lenta transformación de ma-
 leico en fumárico. Esta transformación puede ser acelerada por las
 radiaciones solares. En solución se produce el mismo fenómeno pero
 más rápidamente y en este caso se puede catalizar con Br_2 .-

Calentando el ácido maleico algunos grados por el punto de
 fusión se produce la isomerización ya sea estando el ácido al estado
 sólido o en solución bencénica (5) o bien en solución acuosa (6).

El negro de platino, el I_2 , HCl, HBr, NO_3H , SCNK actúan en estas transfor-
 maciones como catalizadores. Estas reacciones no se producen de una
 manera completa sino que están sujetas a un equilibrio que se puede des-
 plazarse según las condiciones en que la reacción se produce.-

3

Es posible llevar a cabo la transformación contraria. Para ello es necesario tratar las soluciones alcohólicas de ácido fumárico con rayos ultravioletas e rayos infrarojos e con radio. Esta reacción ha sido estudiada por Skrupp, quien ha llegado a la conclusión de que entre el ácido fumárico y el catalizador se produce un compuesto secundario que actúa por medio de un fenómeno de catálisis o por un fenómeno de resonancia.-

Identificación del ácido fumárico.- (1)

Peso molecular	116,03
Densidad	1,635 20/4
Punto de fusión(tubo cerrado)	293-295°C.
Punto de fusión	287°C.
Equivalente de neutralización	58.

a).- En solución alcalina reduce el $KMnO_4$.- Decolora la solución de bromo solo en caliente (2).-

b).- Calentando con 2 moléculas de PCl_5 a 100°C. (4)(5) da dicloruro de fumarile. P.E. 158-160°C.

c).- No reacciona fácilmente con el $SOCl_2$ (6)(5).-

d).- Obtención del dimetil fumarate- Se calienta ácido fumárico con 8 moles de alcohol metílico a reflujo y en medio ácido.

P.F. 101,5-101,6 °C.-

P.E. 192 °C.-

e).- Di(para nitro bencil) fumarate.- P.F. 150,8 °C. (10)

f).- Di(fenacil) fumarate.- P.F. 197,5 °C.

g).- Diamida fumárica.- P.F. 266 °C.- (9)(7)

Se obtiene con un rendimiento de 80% tratando el dimetil fumarato durante 24 horas con solución concentrada de OH^- (7). Este compuesto resulta muy apropiado para el reconocimiento del ácido fumárico.-

h).- Dienilida fumárica.- (Beil. XII-305)

Se obtiene a partir del dicloruro de fumarilo más anilina en solución etérea (8). Recristalizando en ácido acético de agujas de P.F. 313-314°C.-

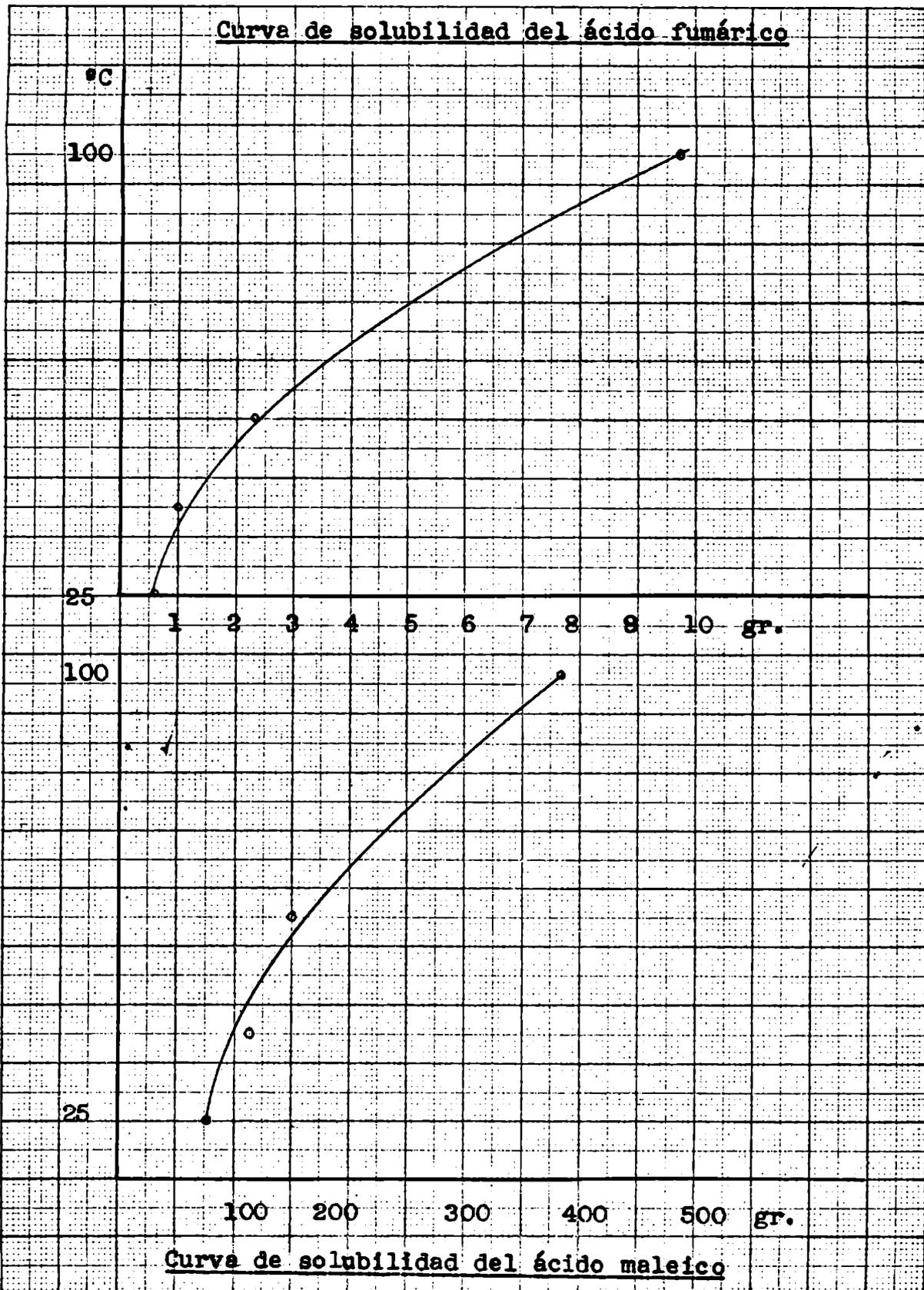
Se ha ensayado el índice de iodo para dosar el ácido fumárico pero los resultados no han sido satisfactorios. Se puede sin embargo reemplazar el iodo por una solución de Br_2 y BrK $\text{m}/10$ y efectuar el dosaje en medio alcalino. (Bauman y Kua).-

Solubilidad.-

El ácido fumárico es muy poco soluble en agua fría pero en agua caliente lo es bastante. Esta propiedad se utiliza para recristalizar el ácido. Como existe una gran diferencia entre las solubilidades en frío y caliente se puede obtener fácilmente el producto con bastante pureza.-

<u>Temperatura</u>	<u>Solubilidad en 100gr. de agua.-</u>	
	<u>fumárico</u>	<u>maleico</u>
25	0,70	72,8
40	1,07	112,5
60	2,4	148,7
100	9,8	392,6

(el gráfico en la pag. siguiente).-



Solubilidades comparadas de los ácidos maleico y fumérico en varios disolventes (según Weiss & Downs) (1923)

<u>Solvente</u>	<u>t.</u>	<u>grs. %</u>	
		<u>fumérico</u>	<u>maleico</u>
Alcohol etílico 95%	29,7	5,75	69,9
Eter etílico	25	0,72	8,19
Cloroformo	25	0,02	0,0011
Tetracloruro de carbono	25	0,0027	0,002
Benceno	25	0,003	0,024
Acetona	29,7	1,72	35,77
Xileno	29,7	0,027	0,0085
Acetona	20	1,29	25,01
Dicloruro acetileno(trans)	40	0,002	0,02
" " " " (cis)	40	0,002	0,049
Nitrilo crotonico P.E.107*	40	0,034	4,58

Solubilidad de los fumaratos de calcio.- ④

100 gr. de agua sat. con $\text{Ca C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contienen 1,56 gr. de
 $\text{Ca C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ a 30°C.-

100 gr. de agua sat. con $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contienen 5,19 gr. de
 $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$ a 30°C.-

.....

BIBLIOGRAFIA.-

(sobre obtención del ácido fumárico)

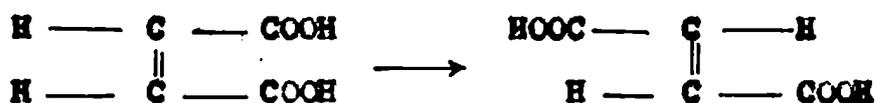
- (1) GRIGNARD . *Traité de Chimie Organique* X pag. 283.
- (2) CALVET . *Orgánica* I pag. 575.
- (3) WHEMER .- *Ber*, 1918 51- 1663.
- (4) GRIGNARD. *Org.Chem*, X ,pag. 287
- (5) KUHN,WAGNER ,JAUREG .*Ber*, 1928 61 504.

(sobre identificación del ácido fumárico)

- (1) MULLIKEN . *Identification on Pure Organic Compounds..*
- (2) LUCAS PRESSMAN .*Ind,Eng, Chem, Anal.Ed.* 10 140-2 (1938)
- (3) VON AWERS SCHURT. *Ber*, 46 , 480 (1913)
- (6) McMASTER, AHMAN. *J, Am, Chem, Soc*, 50 147 (1928)
- (9) VISEUR .*Bull, Soc, Chim, Belg*, 35 427-437 (1926)
- (10) LYMAN REID .*J, Am, Chem, Soc*, 39 708 (1917)
- (11) SEIDELL . *Solubilities (suplemento 2)* pag. 1142.

PARALELO ENTRE LOS ACIDOS KUMARICO Y MALEICO.-(Según Karrer).-

".....la teoría prevee para estos ácidos como combinaciones
"etilénicas del tipo $XHC=CHX$ dos formas estereoisómeras

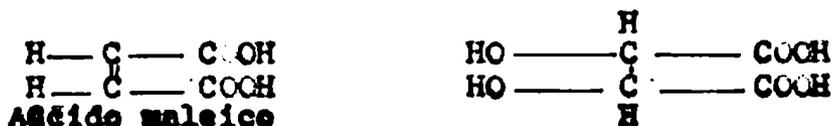


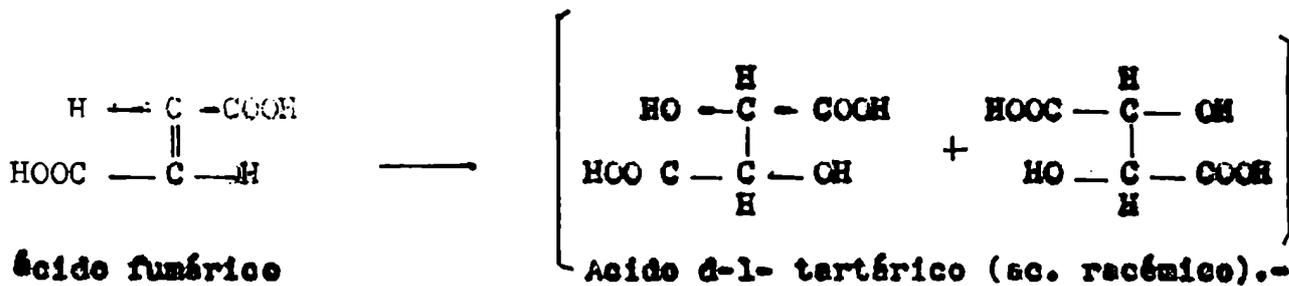
" una de las cuales corresponde al ácido maleico y la otra al
" fumárico. La asignación de estas 2 fórmulas a los ácidos no
" presenta dificultad alguna. El ácido maleico forma facilmen-
" te un anhídrido y el fumárico no. Como es evidente la forma-
" ción del anhídrido está favorecida por la posición "cis" de
" los grupos carboxílicos. Se le asigna al maleico la forma
" "cis" y al fumárico la forma "trans" (Van't Hoff, Le Bel)



En otra parte afirma Karrer.-

".... mucha atención ha sido prestada a la cuestión de como
" se hace la adición de 2 grupos atómicos a los isómeros "cis"
" "trans" del tipo maleico-fumárico. Existe la posibilidad
" que los grupos que se adicionen lo hagan en posición "cis"
" o "trans". El ácido maleico es oxidado por el permanganato
" de potasio a ácido mesotartárico y el fumárico a ácido tar-
" tárico racémico. Como el ácido mesotartárico tiene los oxhi-
" drilos en posición "cis" la adición de estos se ha llevado a
" efecto en el ácido maleico en dicha posición "cis". En el ra-
" cémico por lo contrario, están en posición "trans", en el fu-
" márico tiene lugar la adición en posición "trans".-





".. No siempre transcurren de idéntica manera las reacciones de
 " adición con los ácidos maleico y fumárico. Así si se adición a
 " el ácido hipocloroso al ácido maleico en forma tal que se ori-
 " gina un solo ácido cloromálico pero bajo las mismas condic-
 " nes a partir del fumárico se origina una mezcla de los 2 áci-
 " dos cloromálicos posibles (Lossen ,R,Kuhn)



.....

CAPITULO II.-Parte experimental.-OBTENCION DEL ACIDO FUMARICO A PARTIR DEL FURFURAL CONOXIDACION CON ClO_3Na Y CATALIZANDO CON V_2O_5 .

(según Milas)

" En un erlenmeyer de 500cc. de capacidad colocar; un refrigeran-
 " te, una ampolla de decantación y termómetro. Colocar 45 gr. de
 " ClO_3Na en 100 cc. de agua y agregar 0,2-0,3 gr. de pentóxido
 " de vanadio y calentar a baño maría entre 70-75°C.. De 20 gr. de
 " furfural medir 2-3 cc. y agregar a la solución oxidante. Se agi-
 " ta y se deja reposar antes de agregar más.-

" Agregar más furfural gota a gota agitando luego
 " de cada agregado. La temperatura se eleva a 105 ° C. La adición
 " debe ser llevada a cabo en 50-60 minutos y la reacción debe ser
 " violenta. Es necesario cerciorarse de que cada porción reaccione
 " antes de agregar la otra. Generalmente cuando el agregado del
 " furfural se realiza muy lentamente el rendimiento es pobre.
 " Luego de agregar el furfural completamente calentar a baño ma-
 " ría durante 3 horas agitando de vez en cuando. Luego dejar repo-
 " sar toda la noche. Filtrar al vacío el ácido fumárico cristali-
 " n o , lavar suavemente con agua y presionar ligeramente el filtra-
 " do. Recristalizar en agua caliente y dejar secar al aire.-

" El ácido fumárico funde en tubo cerrado a la tem-
 " peratura de 284-287 ° C. El rendimiento que se obtiene es de
 " 8-10 gr. (40-50% teniendo en cuenta el furfural gastado).
 " Un poco más de fumárico se puede obtener de las aguas madres .
 " Añadir 5cc. de HCl conc. luego llevar a 70 cc. y enfriar a 10-

" 15° C. Precipita de esta forma más ácido.-

Los análisis efectuados por Milas sobre el producto obtenido dieron los siguientes resultados:

Substancia	0,2881 gr.
CO ₂	0,4343 "
H ₂ O	0,0910 "

Los datos calculados para el ácido fumárico son los siguientes:

C	41,37 %
H	3,44 "

y los datos obtenidos en el análisis son:

C	41,4 %
H	3,51 "

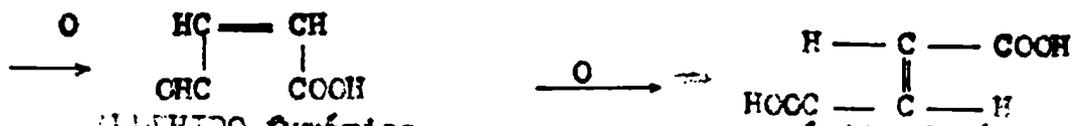
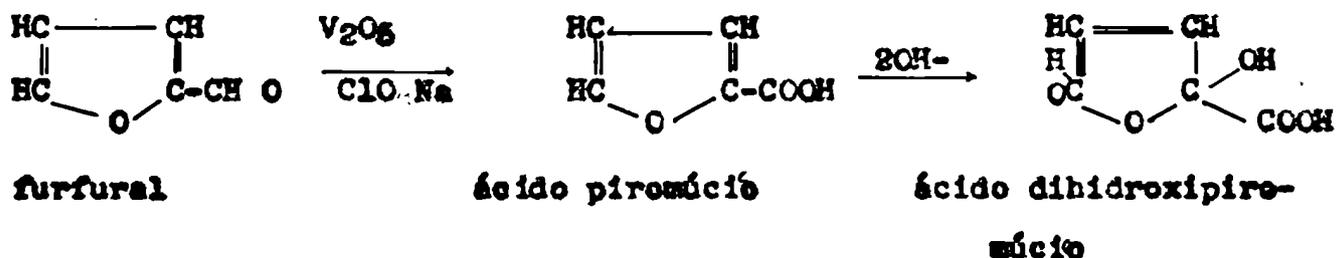
También efectuó una titulación del producto que dió los siguientes resultados:

Substancia	0,206 gr.	0,1957 gr.
OHNa	0,8037 N.	43,54 cc.
		32,50 cc.

Los datos calculados para el análisis son:

OHNa	0,1037 N.	43,33 cc.	32,52 cc.
------	-----------	-----------	-----------

La reacción transcurre de la siguiente manera:



PREPARACION DEL CATALIZADOR PARA LA REACCION.-

(según Miles).-

" Se suspende 1gr. de polvo fino de vanadato de amonio en 10 cc. de agua y se añaden 1,5 cc. de HCl conc. (d. 1,12). Se deja precipitar durante toda la noche el coloide marrón y se decanta el líquido sobrenadante. Se añaden 10 cc. de agua se agita completamente y se deja a temperatura ambiente durante 3-4 días. Estos tratamientos vuelven al precipitado granuloso y fácil de filtrar.-

" Se filtra al vacío el precipitado y se lava varias veces con ClNa al 5% para eliminar el HCl. No es conveniente lavar con agua sola el precipitado pues se vuelve coloidal. Se seca el producto 12 horas en estufa y luego se muele a polvo fino. Se seca nuevamente a 120° C. durante 12 horas. El rendimiento es de 0,4 gr.-

.....

BIBLIOGRAFIA

(sobre obtención del ácido fumárico a partir del furfural)

1. GROGGINS. United Processes in Organic Synthesis. 1938. Mc. Graw Hill. Seg. Ed. pag. 376.-
- 2 Tesis de Plumet Labourdette "Oxidación de la furaldehida"
- 3 MILAS . J. Am. Soc, 49 2005 (1927)
- 4 GILLMAN . Organic Synthesis.
- 5 ADAMS Y JHONSON . Organic Synthesis.
- 6 MILAS Y TERRY . J. Am, Soc, 47 , 1414 (1925)
- 7 MILAS Y TERRY . " " " 48 2647 (1926)
- 8 GUYARD . Bull, Soc, Chim, 2 25,58 (1876)

-CAPITULO III.-

OXIDACION DE LAS ALDEHIDAS CICLICAS.-

Como de todos los métodos ^{de} para la preparación del ácido del ácido fumárico hemos dado preferencia al de Milas, vamos a señalar las principales características de la oxidación de las aldehidas cíclicas y con preferencia la del furfural.-

Esta clase de oxidaciones constituyen fenómenos muy complejos y sobre los cuales no se ha llegado a un completo acuerdo. Algunos, autores y entre ellos Grignard, atribuyen una cierta labilidad a las dobles ligaduras del furhaldehido y especialmente a uno de sus derivados; el ácido piromúxico. Grignard dice: (1)

".....aunque el furfural se comporta como una aldehida aromática, el ácido piromúxico no se parece al ácido benzoico sino que sus propiedades se asemejan a los ácidos etilénicos; en efecto, fija fácilmente 2 moléculas de bromo y decolora rápidamente una solución de permanganato de potasio.-

Gillman y Wright (2) se expresan de la siguiente manera:

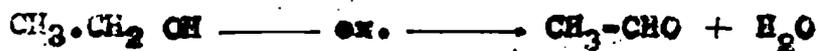
".....la escala de estabilidad de los compuestos del furano se extiende desde los compuestos que experimentan espontánea, pronta y completa descomposición, hasta los compuestos que tienen una extraordinaria resistencia a las condiciones y reactivos muy enérgicos.-

Agentes oxidantes en las reacciones orgánicas.-

(Grogging)

Existe una gran cantidad de oxidantes que se utilizan en estas reacciones y hay además una cierta especificidad. Así: oxidando una misma sustancia por ejemplo, furfural, con diferentes oxidantes se obtienen productos completamente diferentes. Más adelante veremos ejemplos concretos de la oxidación del furfural. Otros ejemplos los encontramos en la oxidación de las olefinas con soluciones alcalinas de permanganato de potasio que dan como resultado compuestos en donde se produce un cambio haciendo la reacción con dicromato de potasio en solución ácida se obtienen aldehidos y acidos carboxilados.-

Por otra parte usando el mismo oxidante y cambiando la sustancia a oxidar se obtienen productos diferentes, así; si se trata alcohol etílico con un oxidante enérgico se produce una deshidrogenación y en cambio si se trata un mercaptano aumenta la valencia del azufre.



Una oxidación moderada de los mercaptanos da lugar a la formación de tiocompuestos



A continuación citaremos una lista de diferentes oxidantes (11).-

1).- Permanganatos.-

Las sales del ácido permangánico actúan como poderosos

3 oxidantes pero su acción varia con las condiciones del medio; el permanganato de potasio puede ser usado en solución alcalina como ocurre en la oxidación de los derivados del tolueno e sus acidos correspondientes.-

En solución neutra se produce alcalinidad y para contrarrestar este efecto se suele añadir anhídrido carbónico o sulfato de magnesio.-

Cuando se requiere una poderosa oxidación lo mas conveniente es usar el permanganato de potasio en solución acida; se puede usar acido sulfúrico o acético. Ejemplos del uso de este oxidante lo encontramos en la preparación de los acidos sulfónicos del naftaleno.-

2).- Bicromatos.-

Los más comunes son los bicromatos de sodio y de potasio, que se utilizan en medio ácido. El anhídrido crómico disuelto en ácido acético glacial se usa algunas veces.



Esta clase de oxidantes se aplica preferentemente en la s industrias tales como tenería y en la fabricación de colorantes, perfumes, etc.-

3).- Acido hipocloroso y sus sales.-

Al estado sólido se usan solamente las sales de sodio y de calcio que se descomponen por la humedad. Poseen un gran poder blanqueante. El ácido hipocloroso es muy inestable y se descompone en las soluciones liberando oxígeno. Para catalizar esta descomposición se usan sales de níquel y cobalto.-

4).- Cloratos.-

Se puede usar el ácido clórico directamente o las sales

de este. Con el primero se pueden efectuar las siguientes reacciones; etanol a éter etílico y ácido acético; de etílico a glicol; de alcohol etílico a glicerina; de ácido fumárico a racémico, etc.

El clorato de potasio es ampliamente usado como oxidante en muchas reacciones y encuentra gran aplicación en la industria, en la fabricación de polveras, fósforos, etc.-

5).- Bióxido de manganeso.-

Se usa en medio ácido y una de las principales aplicaciones que tiene es la oxidación de alcoholes a aldehidos.-

6).- Agua oxigenada.-

Se usa en soluciones acuosas y su fuerza se expresa según los volúmenes de oxígeno que contiene. La mayor aplicación que encuentra en la industria es el blanqueo de fibras textiles. Se usa en la obtención de compuestos orgánicos tales como: peróxidos de benzilo y de dietilo, en la oxidación del benceno a fenol; fenoles, quinonas; de aldehidos a ácidos en presencia de sales de selenio, etc.-

7).- Peróxido de sodio.-

Se usa mucho como oxidante en el laboratorio.-

Existen además de esto un gran número de oxidantes, entre los cuales se encuentran: el óxido de plata, que es un oxidante de acción suave.- Actúa como catalizador transportando el oxígeno.-

El ácido nítrico que presenta el inconveniente de nitrar fácilmente los productos orgánicos, de ahí que su uso sea limitado. El nitrobenzono que se usa especialmente en la oxidación de metilatos de sodio a formiato. Luego podríamos citar otros entre los cuales se encuentran las sales de cobre, el ferrocianuro de potasio, el ácido sulfúrico fumante, etc.-

ACCION DE DIFERENTES OXIDANTES SOBRE LA
FURALDEHIDA.-

5 Volhard (3)(4) realizó la oxidación del furfural con permanganato de potasio en solución diluida y obtuvo el ácido piromúxico. Simonis (5) hizo lo mismo pero oxidando con Br₂ a 100°C. y obtuvo ácido micobromico. Cross, Bevan y Heigberg (6) emplearon el agua oxigenada en presencia de sales ferrosas, obteniendo hidrofurfural. Cross, Bevan y Briggs (7) usaron ácido de Caro HO.O.SO₃H y obtuvieron ácido succínico. Milas (1)(8) hizo importantes experiencias que se describirán más adelante.-

Otros autores, Schwanert (11), Freundler (12), Frankland y Aston (13), Pickard y Neville (14) oxidaron el furfural obteniendo ácido piromúxico. La oxidación se realizó mediante el permanganato de potasio. Hurd, Garret, Osborne, (15) oxidaron el furfural con dicromato de potasio obteniendo los mismos resultados que los anteriores.-

El método clásico de la oxidación de la furaldehida para la obtención del ácido piromúxico mediante el óxido de plata húmedo ha sido modificado por varios investigadores. Entre ellas merece citarse la modificación de Dinelli (16) quien propuso con buenos resultados una mezcla de óxido cúprico y de óxido de plata. También se puede emplear dicha mezcla para oxidar la benzaldehida con el fin de obtener ácido benzoico.-

La reacción de Cannizzaro que consiste esencialmente en una reducción y oxidación simultánea ha sido empleada como fuente de producción de ácido piromúxico por diversos

autores, entre ellos :Wilson (17), Kauffman y Adams (18), Atkins y Connor (19), Gillman (20).-

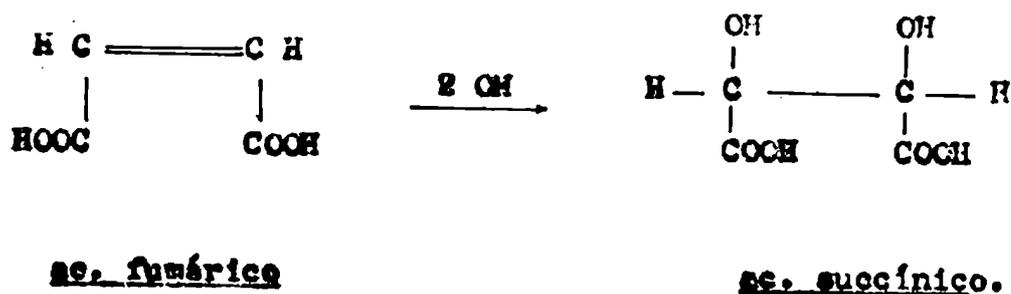
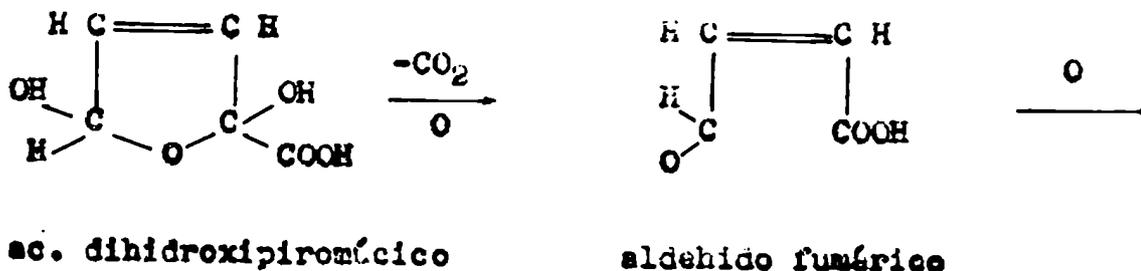
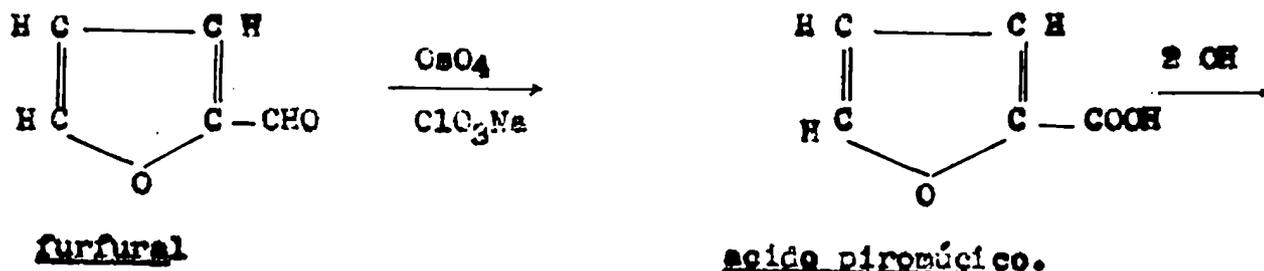
La formación de un ester a partir de la aldehida puede considerarse como una reacción de oxidación. Plumet en su Tesis del Doctorado aplicó la reacción de Tischtschenke (21) a la furaldehida con el objeto de aislar el ester intermediario de la reacción de Cannizzaro y luego hidrolizarlo con el fin de obtener el ácido piromáico y el alcohol correspondiente.-

PRODUCTOS OBTENIDOS POR LA OXIDACION DEL FURFURAL.

<u>Agente oxidante</u>	<u>Producto obtenido</u>	<u>Autor</u>
Clorato en sol. neutra con V_2O_5 catalizando.	Ac. fumárico	Milas.
Clorato de sodio en acido diluido con CaO_4 .-	Ac. mesotartárico	Milas.
Acido de Caro $HO.O.SO_3H$ como oxidante	Ac. succínico	Cross, Beven Briggs.-
Agua oxigenada en presen- cia de sales ferrosas	Ac. - hidroxifurfural	Cross, Beven Heigberg.-
Agua de bromo a $100^\circ C$.	Ac. macobrómico	Simonis
Permanganato de potasio (sol. diluida)	Ac. piromáico	Volhard.
Oxido de Cu 99% y oxid. de Ag.	A. piromáico	Dinelli
Alcoholatos de Al.	Ester	Plumet .-

17 Weelley, (23) ,realizó oxidaciones con éxito variado en derivados metilados y otros para convertirlos en sus correspondientes acidos carboxilados. La acción del ozono ha sido estudiada también en algunos compuestos fenil-fumáricos y otros (24)(25)

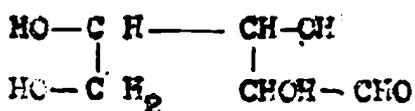
MARCHA DE LA REACCION UTILIZANDO COMO CATALIZADOR OsO_4



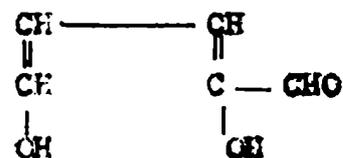
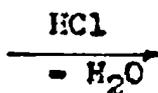
CARACTERES ESENCIALES Y PREPARACION DE LA FURALDEHIDA.-

Se encuentra la α -furaldehida (1) (2)9(3) o 2-furaldehida o furfural en los aceites esenciales del clavel, en el aceite de fusel y además se prepara a partir de ciertos cereales y glúcidos.-

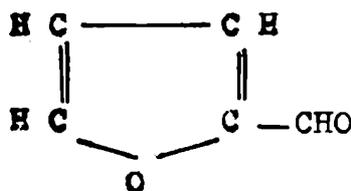
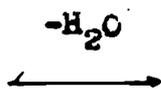
Toda substancia que contenga pentosas es apta para la obtención del furfural, Resultan así muy apropiados el salvado de los cereales el maíz, etc.



pentosa

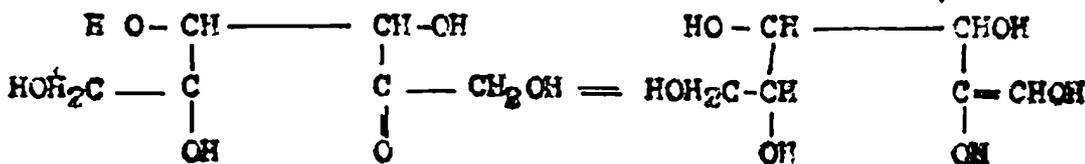


glicol etilénico



furfural

Si se procede a la destilación de las hexosas se obtiene un compuesto derivado del furfural, que es el α -oximetil-furfural. La ramnosa, y la fucosa conducen también a este derivado.



levulosa

El furfural es un líquido de olor dulzaino que tiene la propiedad de oscurecerse en contacto con el aire. Se suele retardar este oscurecimiento por el uso de inhibidores, siendo los más usados la hidroquinona y la paraldehida. El llamado comunmente furfural técnico es el que se destila al vacío obteniéndose de esta manera un producto casi incoloro. Las causa de esta oxidación no se conocen y han sido estudiadas entre otros por Plumet en su tesis.-

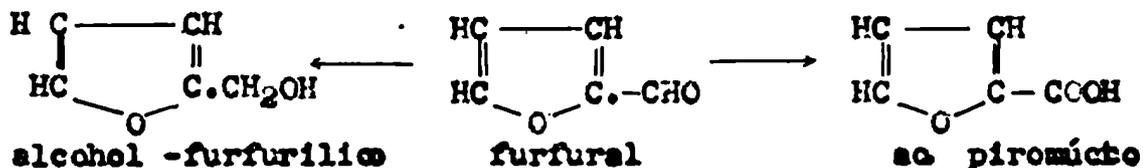
CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS MAS IMPORTANTES.

DEL FURFURAL

	<u>Tecnico</u>	<u>Refinado</u>
Punto de ebullición	158-162	148-160 [?]
Peso específico	1,158	1,159
Punto de inflamación	55-58	55-58
Contenido de aldehido	98,5 %	99,5%
Acidez (como acético)	0,3 % max.	0,1 % max.
Punto de fusión	-36,5	---
Indice de refracción	1,1461	---

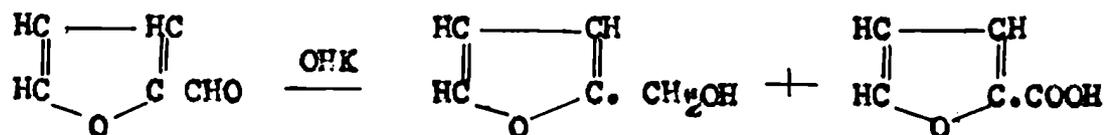
PROPIEDADES QUIMICAS

El furfural se comporta como una aldehida y tiene gran semejanza en sus reacciones con la benzaldehida. Tiene propiedades reductoras y transforma el óxido de plata húmedo en plata metálica al mismo tiempo que se oxida a ácido piromúico.

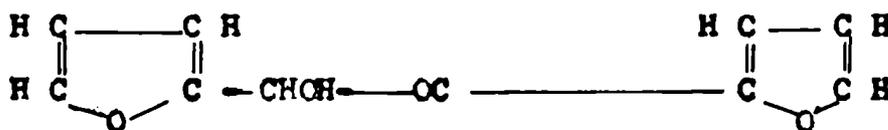
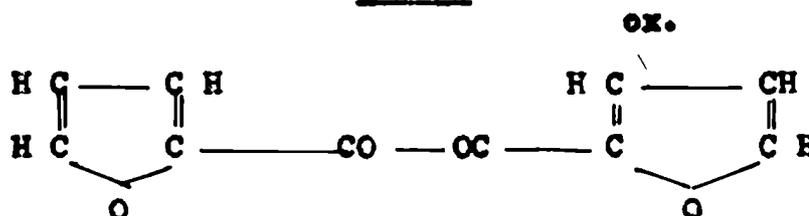


21

El furfural puede ser dismutado con OHK produciéndose la reacción de Cannizzaro

furfuralalcohol -furfurlicoac. piromáico

Es interesante la reacción con el cianuro de sodio. Primeramente sufre una condensación benzoinica y luego pasando por furfina da ultimamente y por oxidación, furilo.

FURFINAfurilo

Produce además como las aldehidas derivado bisulfúricos, una oxima y una fenil-hidrazona.

RECONOCIMIENTO DE LA FURALDEHIDA.-

1).- Con anilina en solución acética da un color rojo que sirve para dosar el furfural colorimetricamente.-

- 2).- La resorcina en medio clorhídrico y cloruro férrico produce una coloración verde que se utiliza a veces para reconocer las pentosas.-
- 3).- Calentando con ácido barbitúrico y anilina y añadiendo luego ácido acético se obtiene una coloración rojo intenso.-
- 4).- Con floroglucina da un compuesto cristalizabile de color verde obscuro y que es completamente insoluble. Esta reacción se utiliza para el dosaje gravimétrico de pentosas.-

SOLUBILIDAD DEL FURFURAL

El furfural es miscible con alcoholes, eteres, cetonas, y muchos solventes orgánicos hecha la excepción de los hidrocarburos parafínicos.

Tabla de solubilidades mutuas en agua.

<u>Temperatura</u>	<u>% de furfural en peso</u>	
	<u>Capa de agua</u>	<u>Capa de furfural</u>
10	7,9	96,1
20	8,3	95,2
40	9,5	93,3
60	11,7	91,4
80	14,8	88,7
97,9	18,4	84,1

El furfural disuelve casi todos los esteres y eteres de la celulosa pero es un tanto lento en su acción, sus propiedades disolventes son aumentadas mezclando con alcoholes y benceno.-

23 Disuelve nafteno, compuestos sulfurados, cítricos y otros componentes desagradables de los aceites se eliminan con furfural. Los aceites de lino, tung, soja, pueden ser refinados con furfural.-

SOLUBILIDAD DE GOMAS Y RESINAS EN FURFURAL.-

Resina	congo	se gelifica y ablanda.
"	guaiaco	debilmente soluble
"	dammar	" "
"	cumarona	" "
"	ester-goma	- "
"	sandaraca	" "
"	mastic	" "
"	kauri	" "
"	pontianac	se gelífica y ablanda.
"	goma-laca	debilmente soluble.-

(Datos tomados de Ibert Mella Industrial Solvent)

(1939)

.-.-.-.-.-.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PLUMET. TESIS del Doctorado 1943.
- (2) GILLMAN H. Organic Synthesis I. 274 (1932)
- (3) VOLHARD. Ann, 261 379 (1891)
- (4) GILLMAN H. Organic Synthesis I 274 (1932)
- (5) SIMONIS. Ber, 32 . 2084 (1899)
- (7) BROSS,DEVAN, & HEIGBERG. J,Chem, Soc, 75 747 (1899)
- (6) CROSS,DEVAN,BRIGGS. Ber, 33 3132 (1899)
- (8) MILAS. National Research Fellow in Chemistry.
- (9) GUYARD . Bull,Soc,Chim, 25 (1876)
- (10) MILAS y TERRY . This Journal. 47 1414 (1925)
- (10) TERRY AND MILAS. Ibid, 48 , 2647 (1926)
- (11) SCHWANERT .Ann, 116 259 (1860)
- (12) FREUNDLER .Bull, Soc,Chim,
- (15) HURD,GARRET, OSBORNE. J,Am,Chem,Soc, 55 , 1084 (1933)
- (16) DISNELLI D. Annali de Chemica Aplicata. 29 (1939)
- (17) WILSON. Organic Chemistry.
- (18) KAUFMAN Y ADAMS. J,Am,Soc,Chem, 45 , 3089 (1923)
- (19) ATKINS Y CONNOR .J,Am,Chem,Soc, 53 , 1088 (1931)
- (21) ZAPPI E.V. Tratado de Química Orgánica. Tomo II Parte 2a.2
- (22) HILL y colaboradores. Chem Reviews. 17 , 344 (1935)
- (23) WOOLEY B. Chem,Reviews, 17 344 (1925)
- (25) CARTER . J,Am,ChemSoc, 50 2299 (1928)

Parte experimental.-PREPARACION DE LA FURALDEHIDA (según Adams y Voorhes)
(1)(2)(3)

La reacción es la siguiente:



En un balón de 12 lts. son colocados 1,5 kg. de cáscara de avena (es necesario que la cáscara sea fresca pues al estar estacionada durante mucho tiempo decrece el rendimiento) 5 lts de ácido sulfúrico al 10% y 2 kg. de sal.El balón es agitado para homogeneizar la mezcla y conectado a una columna rectificadora especial provista de un tubo de retorno , como muestra la figura. Se puede modificar el aparato de la manera siguiente lo cual resulta muy cómodo para el laboratorio. Se usa un recipiente colector en cuyo fondo se coloca una llave por el cual se elimina el furfural de tiempo en tiempo. El colector debe estar varias pulgadas más alto que el tubo de retorno y la columna rectificadora, de manera que la solución acuosa vuelva al balón de reacción; el extremo inferior del embudo debe estar debajo del tubo lateral del balón de destilación colector para evitar que las burbujas del furfural recogidas en la superficie del líquido vuelvan al balón de destilación. La entrada del líquido de retorno en la columna rectificadora debe estar a una altura tal que una vigorosa corriente de vapor pase por el líquido de retorno, de manera que por evaporación extraiga gran parte del furfural que es llevado por el agua. El tubo de retorno de la solución debe en algún punto estar más bajo que la entrada en la columna rectificadora a fin de que se forme un sifón de líquido y evite que los vapores del balón de reacción

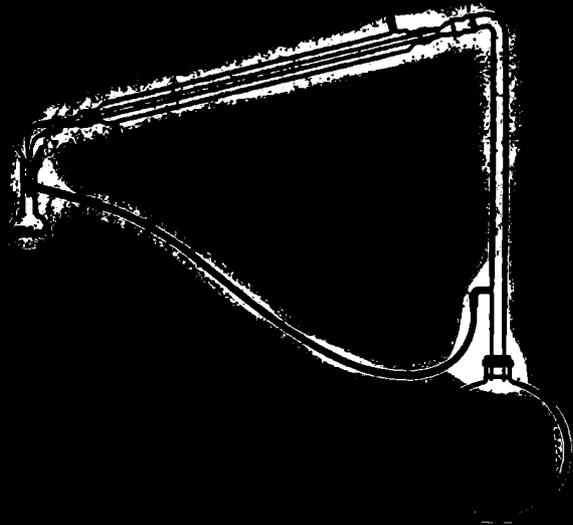
entren por el tubo lateral de retorno. Además si este tubo es pequeño y forma una curva demasiado pronunciada hacia abajo sucede que una burbuja de aire entra en el tubo e impida el paso regular del líquido. Este inconveniente se puede subsanar agitando o levantando el tubo hasta que la dificultad sea vencida.-

La destilación del producto bajo presión reducida es de suma importancia. Debe mantenerse la temperatura del baño de aceite siempre por debajo de los 130°C . De esta manera el furfural es casi incoloro pero después de unos días comienza a colorearse .

Forma operatoria.-

Se calienta el balón de destilación por medio de un mechero en forma de anillo, regulando la llama de manera que el líquido destile rápidamente. El proceso se continúa hasta que todo el furfural se haya reunido en el balón colector. La operación se realiza en 5 a 10 horas. El destilado se trata con OHNa diluido pero cuidando que la mezcla quede ligeramente ácida. La cantidad obtenida oscila entre 180-200 gr. Este furfural contiene gran cantidad de agua por lo que tiene que ser destilado a presión reducida. Al principio destila agua con algo de furfural y esta fracción se separa para ser tratada conjuntamente con la última fracción. Luego destilan 165-200 gr. de furfural. El furfural así obtenido fué utilizado en algunas experiencias.-

.-.-.-.-.



APARATO PARA LA OBTENCION DEL FURFURAL

BIBLIOGRAFIA

- (1) ADAMS y VOORHES . O GILLMAN . Organic Syntesis. I. 274.
- (2) ZAPPI E.V. Tratado de Química Orgánica. Tomo II.3a.parte
- (3) MELLAN I. Industrial Solvents. Neindle Publish,Corpor, New Yerk
(1939)

→ CAPITULO IV .-

SOLUCION OXIDANTE " CELARITE " .-

La materia oxidante usada en estas experiencias es el clorato de calcio. Este oxidante se encuentra conjuntamente con el cloruro de calcio en solución acuosa. Este producto conocido en el comercio con el nombre de "Celarite", se usa comunmente para exterminar malezas que entorpecen los sembrados, tales como el Sorgo de Alepo, Cicuta, Manzanilla, etc.

Este producto contiene 123 gr. por litro de solución, de clorato de calcio (según asegura "Duperial" y controlado por análisis)⁽¹⁾ y además 246 grs. de cloruro de calcio. Es un líquido cáustico, y de densidad : 1,38.-

Es necesario agitar bien la solución antes de utilizarla pues se forman sedimentos.-

.....

- CAPITULO V - **COPIA**

YACIMIENTOS DE COMPUESTOS DE VANADIO EXISTENTES EN

EL PAIS.-

Los minerales que contienen vanadio se encuentran distribuidos en todo el país pero se encuentran los yacimientos más ricos en las provincias de Córdoba y San Luis.-

El vanadio se encuentran preferentemente en las rocas eruptivas, en los piroxenos, en las pegmatitas, y en la zona de oxidación de los yacimientos hidrotermales. Los principales minerales que lo contienen son:

En Guaiaco
(Córdoba)

Vanadita $(VO_4)_3 Cl Pb_5$
Descloizita $4(Pb, Zn)V_2O_5 \cdot H_2O$
Brakesbuchita (Vanadato de Pb, Fe)

En Mina Sala
(San Luis)

Descloizita
Paisacinita (Vanadato hidratado de Pb y Cu)
Pucherita $(BiVO_4)$ en Tiliserao
(Catalano)

Se supone (1) que estos minerales se han

BIBLIOGRAFIA

(de la solución oxidante " Celarite"). Capítulo IV

- (1) L . DUPARC y M, BASADONNA . Manuel Théorique et Practique
D'Analyse Volumetrique.-

(del Capítulo V).

- (1) CATALANO L,R.- La nueva zona estannífera en la R.A. Revista
minera. Tomo I pag. 174-181. Bs.As. 1929.
- (2) PUBLICACION ANGELERI. Minerales del País . Biblioteca Dirección
de Geología y Minas.-

CAPITULO VI.-

OBJETO DE LAS EXPERIENCIAS EFECTUADAS.-

Dado que Milas indica que su experiencia da un elevado rendimiento, y considerando que las aplicaciones del ácido fumárico son cada vez mayores, se pensó en esta reacción como método industrial para obtener ácido fumárico a bajo costo.

El único inconveniente para la aplicación de este método en el país residía en el costo sumamente elevado del clorato de sodio que se utiliza en la reacción. Este compuesto que se usa como oxidante entra en esta reacción en cantidad de 100 gr, para producir aproximadamente 22 gr. de ácido fumárico.-

Se pensó entonces en utilizar un producto que fabricado en el país pudiera suplir a ese oxidante. Se utilizó para ello una sustancia de elaboración nacional y de bajo costo. El "Cecarite", es una solución acuosa de clorato y cloruro de calcio. Contienen aproximadamente 123 gr. de clorato de calcio por litro de solución y 246-248 gr. gr. de cloruro de calcio.-

El inconveniente que podría surgir de esta reacción derivaría lógicamente de la gran cantidad de ion calcio que podría influir sobre la marcha de la reacción. Felizmente este no fué un inconveniente pues se obtuvo, como veremos más adelante, el producto que se deseaba sin molestar esta sal mayormente.-

El otro reactivo que se utiliza en esta reacción es el furfural o furaldehida. Esta sustancia fué preparada

-CAPITULO VII.-

Parte experimental.

-REPETICION DE LA EXPERIENCIA DE MILAS.-

Se usó en esta experiencia un matraz de 1lt. provisto de refrigerante a reflujo, ampolla de decantación y termómetro. Primeramente se hicieron algunas experiencias utilizando para las mismas cantidades de substancia usadas por Milas, (un Erlenmeyer de 500 cc. pero el recipiente resulta demasiado pequeño debido a la gran cantidad de espuma que se forma en la reacción) Se colocaron en el matraz 45 gr. de ClO_3Na disueltos en 100 cc. de agua; 0,2 grs de V_2O_5 preparado según la técnica descripta anteriormente. Luego se añadieron 3 cc. de furfural tomados de 20 grs, del mismo. Se calentó a baño maría hasta que comenzó a reaccionar; esto sucedió a los 75°C. Luego se procedió a agregar lentamente el resto del furfural gota a gota. Es necesario tener cuidado con la velocidad de agregado pues si esta es excesiva se vuelve la reacción completamente incontrolable/, en el caso de agregar el furfural muy lentamente el rendimiento decrece (Milas). Es necesario mantener en todo momento la reacción lo más viva posible. Luego de realizado el agregado se continuó calentando durante 3 horas a baño maría entre 70-75 °C. Se dejó reposar durante toda la noche y luego se filtró a la trompa. Fue necesario recristalizar el producto en agua. P.f. 284° C. Se obtuvieron 7 grs. de ácido fumárico .

Rendimiento35% .-

- .OXIDACION DEL FURFURAL CON "CELARITE" Y

USANDO COMO CATALIZADOR V_2O_5 .-

En un balón de 2 lts. provisto de refrigerante a reflujo, de ampolla de decantación, y termómetro, se colocaron 365cc. de "Celarite"; 0,2 grs. de pentóxido de vanadio, y luego se colocó en baño de agua caliente hasta que alcanzó la temperatura de 75°. En este momento se observó que los 2 cc. de furfural que se agregaron anteriormente comenzaban a reaccionar. Se comenzó entonces el agregado de 40 gr. de furfural. Si no se agregan primeramente los 2 cc. de furfural antes de calentar, se produce una vez llegados a los 75° un período de incubación en el ^{que} los productos parecen no reaccionar. Este período dura a veces 20 minutos prolongándose más en las experiencias de Miles. Cuando comienza a reaccionar lo hace vivamente y se nota un fuerte desprendimiento de CO_2 lo que origina una espuma abundante. Es necesario agitar después de cada agregado de furfural pues sinó escapa algo de este juntamente con los vapores de agua y con CO_2 . Esto se nota pues estos vapores calientes son irritantes y fuertemente lacrimógenos.-

Hecho el agregado de furfural, (para lo cual se precisa de 30-40') se calentó posteriormente la reacción entre 70-75° durante 3 horas. Luego se dejó reposar durante toda la noche y se filtró a la trompa. Se obtuvo un abundante precipitado de color blanco. Se secó en estufa a 120° y luego se le pesó .

pese del precipitado 22 gr.

Se hizo una sublimación de este producto en un

1 tubo capilar para comprobar si se trataba de ácido fumárico en su totalidad; el producto obtenido sublimaba en parte, pero también dejaba un residuo infusible por lo cual se procedió a recrystalizar ese precipitado. Teniendo en cuenta las diferencias de solubilidades del ácido fumárico en agua fría y caliente se llevó a cabo la recrystalización con agua. Se suspendió el precipitado en 250 cc. de agua se llevó a ebullición y se filtró en caliente. Al enfriarse la solución comienza a precipitar el ácido fumárico (ya en el mismo Kitasato se observa esta precipitación) Se dejó luego reposar durante 5 o 6 horas para permitir una mejor cristalización del producto, luego de lo cual se lo filtró a la trompa y se puso a secar el ácido fumárico al aire.

Acido fumárico obtenido..... 15,2 gr.

Rendimiento (calculado del furfural), 38 %

Seguidamente se hizo un ensayo de sublimación de la substancia en tubo capilar; sublimaba completamente. Entonces se procedió a determinar el punto de fusión en tubo sellado. Para obtener ese dato se usó baño de vaselina líquida que tiene punto de ebullición muy alto.

P.F..... 284°C.-

Observando los cristales que se producen al sublimar en tubo capilar en el microscopio, se ven cristales en forma de agujas y de color blanco. Se compararon estas agujas con las del ácido fumárico de "Merck" y se comprobaron que eran iguales.-

Se repitió otra experiencia similar a la anterior, con iguales cantidades de substancias y en las mismas condiciones.

La experiencia dió el siguiente resultado:.

Acido fumárico14,9 gr.
Rendimiento 37, %
P.F. 287 ° C.-

Es conveniente en estas experiencias acidular ligeramente con HCl, de este modo se forman pocas sales orgánicas de calcio.-

.....

-.NUEVO PROCEDIMIENTO PARA CATALIZAR ESTA
REACCION.-

Dado a que el vanadio es un metal de elevado costo, y considerando que la cantidad usada en la catálisis realizada por Miles es grande comparada con el rendimiento en ácido fumárico, se pensó en utilizar otro catalizador. Se pensó en catalizadores que pertenecieran a la misma familia del vanadio y que pudieran ser conseguidos a bajo costo. A la misma familia del vanadio pertenecen el Niobium o Colombio, y el Tantalio. Ninguno de estos podría substituir al vanadio pues son más costosos y más difíciles de conseguir. En cuanto al empleo de otros catalizadores que no pertenecen a la misma familia del vanadio, ya hemos visto que conducen a otros cuerpos .-

Se pensó entonces en encontrar una manera de disminuir la cantidad de catalizador y al mismo tiempo buscar la cantidad mínima que podía catalizar la reacción. Para ello se pensó preparar el catalizador en solución.-

Preparación de la solución catalizadora.-

Se suspendió 0,2 gra. de vanadato de amonio en agua y luego se agregó HCl concentrado. Las primeras porciones de este precipitan un compuesto de color rojizo, que se disuelve en exceso del mismo ácido. Para esta cantidad de vanadato de amonio se consigue la completa disolución con 5 cc. de HCl. Hecho esto se llevó la solución en matraz aforado a 50 cc. con agua.-

Puesto en práctica este catalizador resultó ser tan efectivo como el pentóxido de vanadio solo.

Se realizaron una serie de experiencias variando la cantidad de catalizador y estas se efectuaron de la siguiente forma:

-OXIDACION DEL FURFURAL CON "CELARITE" Y USANDO COMO CATALIZADOR UNA SOLUCION DE SALES DE VANADIO .-

En el mismo recipiente usado en las experiencias anteriores se llevó a cabo la reacción usando las siguientes cantidades de sustancias.-

"Celarite"	365 gr.
Furfural	40 gr.
Solución catalizadora	50 cc.

Se calentó en baño maría hasta 75° y se comenzó a agregar entonces el furfural gota a gota. El tiempo de inducción de la reacción fué mucho menor que el de las experiencias de Milas, pues a los 5' comenzó a reaccionar vivamente, elevándose la temperatura hasta 105°C. Se formó gran cantidad de espuma y hubo un fuerte desprendimiento de CO₂. El agregado del furfural se hizo en 30'. Después de efectuado este agregado la reacción siguió siendo violenta durante 20' después de los cuales la temperatura comenzó a descender. Al llegar esta a 75° se continuó calentando durante 3 horas a baño maría. Luego se hicieron las operaciones siguientes en la misma forma que las anteriores.

Acido fumárico	15,7 gr.
Rendimiento	39,2 %
P.F.....	285°C.

Se hicieron entonces una serie de experiencias, disminuyendo la cantidad de catalizador. Los rendimientos fueron los que siguen:

<u>Catalizador</u>		<u>Acido fumérico.-</u>	
cc.	gr. V.	grs.	Rendimiento %
20	0,024	16	40
10	0,012	15,2	38
5	0,006	15,8	39,5
2	0,0024	15,1	37,7
1	0,0012	14,5	36,2
1	0,0012	14,8	37,0

En todas estas reacciones se utilizaron las mismas cantidades usadas anteriormente, salvo el catalizador.

Se llega pues a la conclusión de que es posible catalizar la reacción usando como cantidad mínima 1cc de la solución catalizadora.

Como observamos en la tabla anterior el rendimiento apenas comienza a decrecer, pero es conveniente poner un pequeño exceso, dado que la cantidad de vanadio es ínfima.

Se ha logrado así el propósito que se perseguía. La disminución de la cantidad de vanadio usado con respecto a las experiencias de Milas es evidente.

P.M del $\text{VO}_4(\text{NH}_4)_3$ 169.

En 1 cc. de la solución catalizadora hay

Vanadio 0,0012

P.M. del V_2O_5 181,9

En 0,2 gr. (cantidad mínima de catalizador usado por Milas) hay.

Vanadio..... 0,11gr.

Se ha disminuido pues la cantidad de vanadio en una cantidad apreciable, y más aún si se tiene en cuenta que el rendimiento de la transformación del vanadato de amonio en pentóxido de vanadio es del 40 %.-

- . ACCION DE LA ACIDEZ SOBRE LA REACCION. -

Para evitar la posible formación de fumaratos de calcio, dada la gran concentración de este catión en la reacción se pensó que variando las condiciones de acidez de la reacción se podría mejorar el rendimiento de la misma. Para ello se utilizaron cantidades crecientes de HCl con los siguientes resultados

"Celarite" 366 cc.
Furfural 40 gr.
Solución catalizadora..... 3 cc.

HCl conc.

Acido fumárico.

cc.	grs.	rendimiento
0,5	15,2	37 %
1,0	15,6	39,6 "
10,0	15,4	38,5 "
20,0	15,4	38,5 "

Como se puede apreciar por la tabla anterior, el rendimiento de la reacción no aumenta al aumentar la acidez del medio. A medida que se aumenta la cantidad de HCl se nota más desaprendimiento de Cl_2 y de ClO_2 . -

Al realizar la experiencia empleando 20 cc. de HCl se produjo una fuerte explosión debido seguramente a que el ClO_2 en presencia de materia orgánica reacciona con violencia explosiva.-

Luego se ensayó acidez sulfúrica. Para ello se utilizaron 3 cc. de SO_4H_2 concentrado, siendo los demás componentes los mismos de las reacciones anteriores. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

<u>cc. de SO_4H_2</u>	<u>Acido fumárico.</u>	<u>Rend.</u>
3	15,6 gr.	39,0 %
3	15,7 "	39,4 "

Se efectuó además un ensayo cualitativo empleando ácido acético. En este caso se obtuvo una sal de calcio del ácido fumárico de la que hubo que separar este. Para ello se trató la sal obtenida, con agua y SO_4H_2 . Se calentó el frasco suavemente y se filtró. Quedó un residuo insoluble, y el filtrado después de enfriado se trató con varias porciones de eter, hasta que una nueva porción no extraía más. Se separaron las capas en empolla de decantación y se evaporó el eter. Se obtuvo de este modo ácido fumárico de punto de fusión 286. También fueron observados los cristales al microscopio, siendo estos similares a los de experiencias anteriores.

El residuo insoluble se trató con alcohol de 96°. Se hicieron 2 o 3 extracciones. Vaporado el alcohol se comprobó que este extraía una pequeña cantidad.-

Este método no fué ensayado cuantitativamente pues no tiene interés industrial comparado con los anteriores a causa del uso de disolventes orgánicos.-

- ACCION DE LA TEMPERATURA SOBRE LA REACCION.-

Se hicieron varios ensayos para aumentar el rendimiento variando los tiempos de calentamiento. Primeramente se hizo una experiencia sin calentamiento posterior a la reacción exotérmica, luego se fueron haciendo calentamientos sucesivos de 3, 5, y 9 horas.

Los resultados obtenidos están expresados en la siguiente tabla..

<u>Calentamiento 70-75°</u>	<u>Acido fumárico</u>	
<u>horas</u>	<u>grs.</u>	<u>rendimiento</u>
0	15,0	37,5 %
3	15,8	39,5 "
5	16,0	40,0 "
9	15,7	39,4 "

Este grupo de experiencias se llevaron a cabo utilizando las siguientes cantidades de substancia:

"Celarite"365 cc.
 Furfural 40 gr.
 Solución catalizadora..... 3 cc.
 HCl concentrado..... 0,5 cc.

Se llega pues a la conclusión de que la mejor manera de conducir la reacción es calentando posteriormente durante 3 horas entre 70-75 °C, y con una mezcla clorhídrica de 0,5 cc. de HCl. Calentando durante 5 horas el rendimiento aumenta muy poco y no compensa el exceso de calentamiento.

Si se calienta a mayor temperatura de 75°C el producto formado toma una coloración marrón, que no desaparece por cristalización.

En todas las experiencias realizadas se usó furfural sin destilar de 95% tal como se consigue en la industria.-

DESTILACION DEL FURFURAL Y EMPLEO DEL MISMO
EN LA REACCION .- CONSECUENCIAS.-

La destilación del furfural se hizo a presión reducida y manteniendo la temperatura del baño de aceite siempre por debajo de los 130°C. Destilando de esta manera se obtuvo un producto que es casi incoloro, y que se colorea dejándolo estacionar durante unos días.-

Las primeras porciones que destilaban eran desechados. Así, destilando 300 cc. se despreciaban los 20 cc. primeros. Estos 20 cc. están formados en su mayor parte de emulsiones furfural-agua en proporciones variables.

El furfural así destilado se utilizó en una serie de experiencias, y se notó que el rendimiento aumentaba. Las experiencias se realizaron de la siguiente manera :

"Celarite"	365 gr.
Furfural (recientemente destilado)..	40 gr.
Solución catalizadora ...	5 cc.

FCl C,5 cc.
 Calentamiento..... 3 horas.

En estas experiencias se obtuvieron precipitados que luego de secados a la estufa a 110° pesaban:

1a. experiencia	24,5 gr.
2a. " "	23,5 "
3a. " "	24,0 "

Con estos precipitados se hicieron ensayos de sublimación en capilares; como no sublimaban completamente fué necesario proceder a la recristalización de la manera habitual. Los rendimientos obtenidos fueron los siguientes:

		<u>Residuo</u>	<u>rend.</u>
1a. experiencia	16,4 gr	41,0 %
2a. " "	16,2 "	40,5 "
3a. " "	16,8 "	42,0 "
Rendimiento promedio.....		41,1 %.-	

-EFECTO DE LA AGITACION MECANICA SOBRE LA REACCION.-

Se aplicó la agitación mecánica con el propósito de que el furfural al caer entrara en contacto rápidamente con la solución oxidante, pues sin ella, se forman gotas oleosas que sobrenadan en el líquido de la reacción. Al mismo tiempo se consigue romper la espuma y esto trae como consecuencia que el agregado del furfural se puede hacer en un tiempo mucho menor. Así, los 40 gr. de furfural que habitualmente se agregaban al cabo de 30-40 ' se pueden

realizar en 7-8 '. De esta manera se consigue también un mayor aprovechamiento del furfural, pués este ya no escapa tan rápidamente por el refrigerante.

Las experiencias fueron llevadas a cabo de la siguiente manera: balón de 2 lts. provisto de refrigerante a reflujo, ampolla de decantación termómetro y dispositivo de agitación mecánica de 300-400 r.p.m. Se usaron las siguientes⁶ cantidades de substancias:

"Celarite"	365 cc.
Furfural (recién destilado) ...	40 gr.
Solución catalizadora	5 cc.
Agua	500 cc.
HCL	1 cc.

En esta reacción se diluyó el "Celarite" para ver si el rendimiento aumentaba al disminuir la concentración salina, lo cual no sucede. Al mismo tiempo resulta más cómodo para agitar.

Se procedió en las mismas condiciones de las experiencias anteriores y se mantuvo la agitación durante toda la experiencia. Se obtuvo luego de calentar 3 horas un precipitado de 28,5 gr. substancia que hubo que purificar por recristalización pués contiene sales inorgánicas y orgánicas. Se obtuvo.

Acido fumárico	17,0 gr.
R.F.	287 °C.-
Rendimiento	42,55

En otra experiencia similar se obtuvieron los siguientes datos:

peso del precipitado	29,1 gr.
----------------------------	----------

Acido fumárico 17,5 gr.
 Punto de fusión (tubo cerrado).. 287 °C.-
 Rendimiento 43,6 %

El rendimiento promedio de estas 2 experiencias teniendo en cuenta la cantidad de furfural empleado es de: 43 %.-

Se llega a la conclusión de que es posible mejorar el rendimiento usando agitación mecánica; que esta es provechosa pues también disminuye el tiempo de agregado del furfural, y que además no se corre el peligro de que la espuma escape por el refrigerante.-

-. EFECTO DE LA DILUCION SOBRE LA REACCION.-

Se efectuó un ensayo diluyendo con 725 cc. de agua en vez de 500, pero no se notó incremento en el rendimiento. Los datos de estas experiencias son los siguientes:

peso del precipitado 28,4 gr
 Acido fumárico 17,6 gr.
 P.F (en tubo cerrado) 287°C.-
 Rendimiento 43,8 %

De lo que resulta que una mayor dilución no trae aparejado un aumento de rendimiento.-

-. RECUPERACION DEL ACIDO FUMARICO DE LAS AGUAS MADRES.-

En todas las experiencias anteriores las aguas madres no habían sido tratadas para recuperar ácido fumárico. Se hicieron

experiencias para comprobar si las cantidades que se podía obtener eran realmente dignas de ser tenida en cuenta. Se realizaron 2 ensayos en las siguientes condiciones:

"Celarite "	365. cc.
Purpural (rec.dest.) .		40 gr.
Solución catalizadora .		3 cc.
HCl concentrado.....		1 cc.
H ₂ O		500 cc.

Con agitación y con calentamiento a baño maría durante tres horas entre 70-75 ° C.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

precipitado	28,4 gr.
Acido fumárico	17,1 "
P.F (tubo cerrado)	287°C.

El líquido obtenido después del primer filtrado se trató de la siguiente manera: Se colocó en vaso de 1 lt. y se añadió 10 cc. de HCl concentrado, luego de lo cual se concentró a baño maría hasta unos 200-225 cc. (la concentración no debe hacerse a fuego directo sino a baño maría pues sino el producto obtenido tiene un color marrón). Cuando la solución se ve enfriando comienza a precipitar una substancia. Se filtró al vacío se seco y se pesó .Peso del precipitado obtenido ..9 gra.

Se ensayó el producto para ver si sublima completamente y se encontró que dejaba un residuo infusible. Se procedió entonces a recristalizar de la manera habitual. Se suspendió en 100 g de agua y se llevó a ebullición, filtrando en caliente. Al enfriar comienza a precipitar el ácido fumárico. Se filtró ,secó y pesó.

Acido fumárico obtenido de las aguas madres	4,0 gr.
P.F (tubo cerrado)	288 °C.
Acido fumárico total	21,1 gr.
Rendimiento	53,0 %

Se hizo otra experiencia en las mismas condiciones y se obtuvieron los siguientes resultados:

precipitado inicial	28,5 gr.
acido fumárico	17,0 gr.
p.F. (tubo cerrado) ..	287 °C.

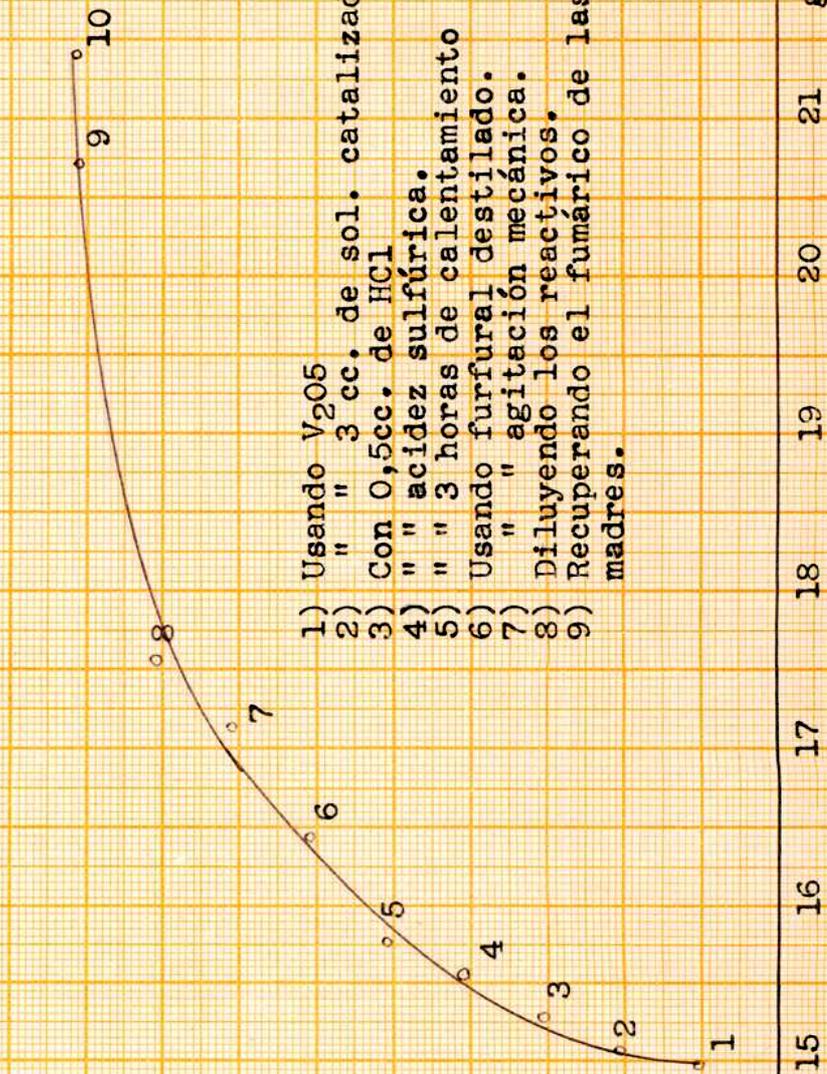
precipitado concentrando las aguas madres ..	8 gr.
acido fumárico	3,5 gr.
P.F.	287 °C.

Acido fumárico total	20,5 gr.
Rendimiento	51,5 gr.

El rendimiento promedio(en base al furfural) ... 52,2 %.-

.....

Curva de rendimiento variando las condiciones de reacción



- 1) Usando V₂O₅
- 2) " " 3 cc. de sol. catalizadora.
- 3) Con 0,5cc. de HCl
- 4) " " acidez sulfúrica.
- 5) " " 3 horas de calentamiento
- 6) Usando furfural destilado.
- 7) " " agitación mecánica.
- 8) Diluyendo los reactivos.
- 9) Recuperando el fumárico de las aguas madres.

-MÉTODO DEFINITIVO ADOPTADO -

De todos los procedimientos llevados a cabo para aumentar el rendimiento de la oxidación de la furaldehida con "Celarite" y catalizandó con soluciones de sales de vanadio se ha adoptado el siguiente:

"Celarite"	365	cc.
Furfural (rec.destilado)...	40	gr.
Solución catalizadora	3	cc.
HCl	1	cc
Agua	500	cc.-

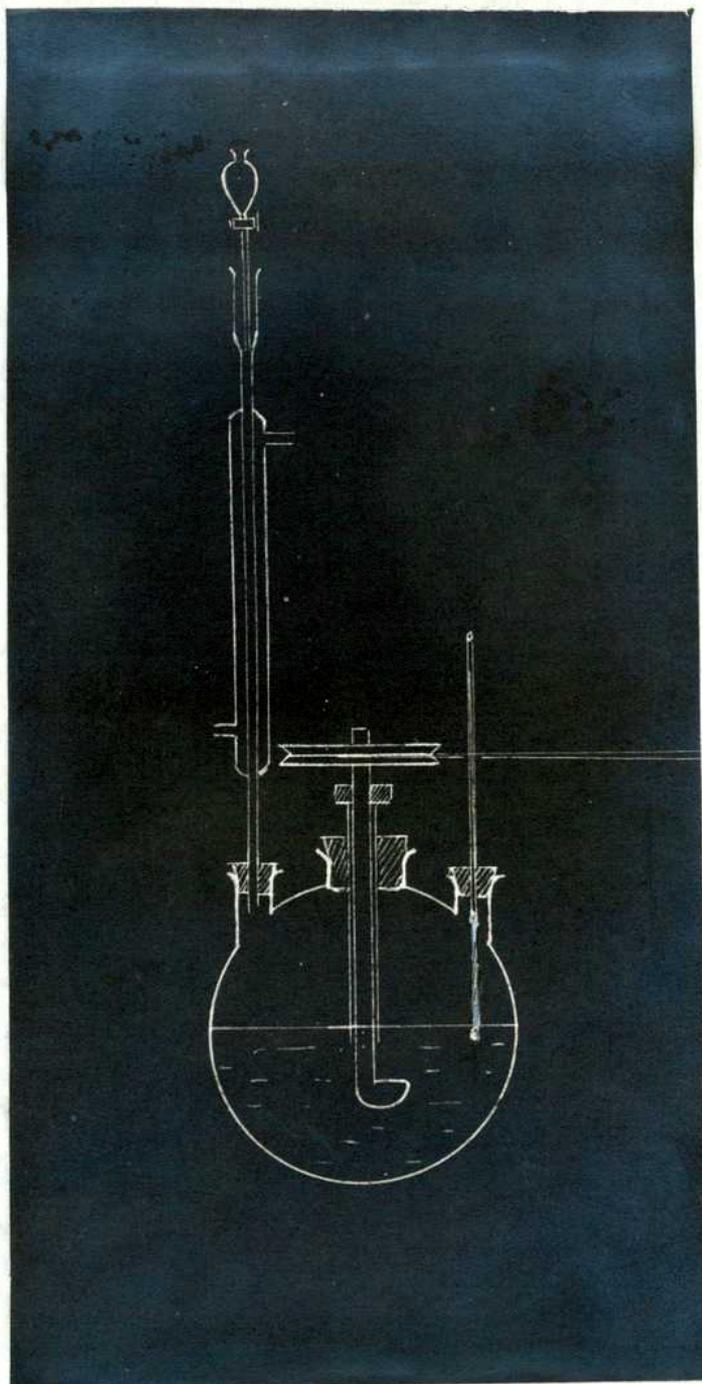
Se colocan en un balón de tres bocas(ver figura) Un agitador,termómetro,y refrigerante a reflujo.En la boca de este se coloca una ampolla de decantación de 100 cc. que contiene el furfural.La varilla agitadora está recubierta por un tubo de vidrio el cual se sumerge en la solución para evitar que por el escapen los vapores que se producen en la reacción. En estas experiencias se utilizó un refrigerante común de 30 cms de longitud,pero se recomienda usar un refrigerante de 50 cms y de más superficie de enfriamiento.Los refrigerantes comunes no alcanzan a condensar completamente todos los vapores y entonces se producen pérdidas de furfural.-

Se coloca el "Celarite" en el balón y se añade la solución catalizadora;luego 2-3 cc. de furfural (de los 40 gr.)El objeto del agregado de este furfural es impedir el que la reacción se produzca violentamente al agregar la primera gota de furidehida.

Luego se añade el HCl, se calienta entonces la reacción en baño maría hasta los 70-75 ° C. En este momento se nota que el furfural comienza a reaccionar violentamente formándose espuma debido al desprendimiento de CO₂. La temperatura se eleva entonces hasta 105 ° y se mantiene con pequeñas variantes durante el agregado del furfural. En este momento es conveniente empezar la agitación mecánica. Debe la reacción ser violenta en todo momento y la temperatura no bajar de los 100°C. Esto se consigue graduando la velocidad de agregado del furfural. No conviene hacerlo muy rápidamente pues entonces el refrigerante se atora y el líquido comienza a salir fuertemente por la boca de este. Si el agregado es demasiado lento, la temperatura desciende y el rendimiento es más bajo.-

Después de efectuar el agregado de todo el furfural, la temperatura se mantiene por unos minutos, luego de lo cual comienza a descender. Cuando está a 75 ° se prosigue calentando durante 3 horas, aplicando siempre agitación. Luego se deja reposar durante toda la noche, a medida que se enfría va formándose mayor cantidad de precipitado. (No es conveniente enfriar rápidamente y filtrar enseguida, pues siempre se producen fenómenos de post-precipitación en las aguas madres). Después de decantar se filtra a la trompa y se guardan las aguas madres. El precipitado puede o no ser secado posteriormente.

El precipitado obtenido, que está formado por ácido fumárico, sales orgánicas e inorgánicas de calcio, es recristalizado con agua teniendo en cuenta la solubilidad de este ácido en agua caliente. Como se obtiene alrededor de 17-18 grs. de fumárico en esta etapa de la reacción se usan 200 cc. de agua. Se calienta a ebullición y se filtra rápidamente a la trompa. Al comenzar a enfriarse la solución comienza a precipitar el fumárico. Conviene

APARATO PARA LA PREPARACION DEL ACIDO FUMARICO

- CAPÍTULO VIII. -

- RECONOCIMIENTO DEL PRODUCTO OBTENIDO. -

1) - Punto de fusión y puntos de fusión mezcla. -

del producto obtenido $t_1 = 273^\circ\text{C}$; $t_2 = 126^\circ\text{C}$
 n..... 278 °.

Punto de fusión en tubo sellado..... 284,7

del ácido fumárico de "Merck".

$t_1... 277^\circ\text{C}$; $t_2... 116$ °
 n..... 278

Punto de fusión..... 284,2

de la mezcla de ambos.

$t_1... 277^\circ\text{C}$; $t_2... 111$
 n..... 278

P.F. mezcla corregido 284,4 °C.

Como se ve, el punto de fusión mezcla no ha variado de lo que se infiere que el producto obtenido es realmente ácido fumárico.-

(la fórmula de corrección ; $T_c = t_1 + (t_2 - t_1) n.0,00016$

t_1 temperatura leída

t_2 " " exterior.

n. número de grados emergentes.-

.....

2).- Titulación del ácido fumárico.-

Se siguió la técnica empleada por Miles. Se hizo esta titulación empleando OHNa N/10 Factor. 1,0300.- Se usó como indicador la fenoftaleína.

Los resultados fueron los siguientes :

	<u>1a.deter.</u>	<u>2a. deter.</u>	<u>3a.deter.</u>
Peso de la substancia ..	0,1656gr.	0,1090 gr	0,0804
OHNa N/10 f.1,030 gastado	29,4 cc.	19,4 cc.	14,4 cc,
" " " " teórico	29,2 "	19,3 "	14,2 "

Como podemos apreciar los valores obtenidos concuerdan con los teóricos dentro de un pequeño límite.-

3).- Observación microscópica de los cristales.-

Se tomó una pequeña cantidad de sustancia en un tubo capilar abierto y se lo calentó ligeramente con una pequeña llama. De esta manera se consigue sublimar el producto que condensa un poquito más arriba en las paredes del tubo. Observados los cristales al microscopio presentaban forma de agujas de color blanco. Hecha la misma experiencia con el ácido fumárico puro de "Merck ", se encontró que los cristales eran iguales.-

MICROFOTOGRAFIAS DE CRISTALES



de ácido fumárico puro de "Merck"



del ácido fumárico obtenido.

- . CAPITULO IX . -

- . COSTOS PROBABLES DEL ACIDO FUMARICO. -

En la situación actual y con los precios de plaza y teniendo en cuenta que con las siguientes cantidades de materia prima :

" Celarite"	365	lts.
Furfural	40	kgs.
Vanadato de amonio...	12	grs.

se consigue obtener 21 kgr, de ácido fumárico, el costo de este sería el siguiente:

365 lts. de "Celarite" a 0,25 \$ el lt.	91,20 \$
40 kg. de furfural a 3,50 \$ el kg.	140,00 \$
12 grs. de vanadato de amonio a 100 \$ el kg.	<u>1,20 \$</u>
21 kg. de ácido fumárico (costo)	232,40 \$

De lo cual el precio por kg. de ácido..... 11,00 \$

En tiempos normales el ~~xx~~ precio del furfural puede llegar hasta 1,00 - 1,50 \$ el kg. Tomando como 1,50 \$ el precio por kg. de ácido fumárico sería de 7,20 \$ m/n.

CAPITULO X

CONCLUSIONES

- 1) Se ha ensayado el método original de Milas para la obtención del ácido fumárico comprobando el rendimiento obtenido por día o autor.
- 2) Se ha estudiado la posible aplicación industrial de este método pero usando para ello productos del país; "Celarite" (solución acuosa de clorato de calcio) y Furfural.-
- 3) Se ha modificado el procedimiento consiguiéndose una forma más conveniente de catalizar esta reacción, haciéndola más fácil y económica.-
- 4) Se han estudiado experimentalmente algunas variantes que pueden influir en el rendimiento:
 - a) Tiempo de calentamiento. Se ha comprobado que un calentamiento de 3 horas luego de la reacción exotérmica, es el más conveniente.-
 - b) Acidez. La presencia de una débil acidez clorhídrica favorece la reacción.
 - c) Dilución. La dilución simultánea de las sustancias reaccionantes, no afecta los rendimientos.
 - d) Agitación. El empleo de la agitación mecánica favorece el rendimiento.
- 5) Trabajando con "Celarite" y Furfural redestilado, se ha obtenido ácido fumárico recristalizado con un rendimiento de 425 % (calculado sobre la cantidad inicial de furfural).-
- 6) Recuperando el ácido fumárico de las aguas madres el rendimiento

to se eleva a 52%

FOFNA

7) Es posible púés obtener ácido fumárico por medio de la reacción anteriormente citada, con un rendimiento de 52 % (en base al furfural gastado)

.....

INDICE

	pag.
<u>CAPITULO I</u>	1
Acido fumárico(antecedentes)	1
Aplicaciones del mismo	2
Formación de productos resinosos	4
Catalizadores de polimerización	6
Cubrientes	9
Resinas terpeno fumárico	10
Reacción del anhídrido maleico con el furano	11
Otros plásticos del fumárico	14
Bibliografía	16
Metodos de obtención del ácido fumárico	19
Identificación	21
Curvas de solubilidades	23
Bibliografía	25
Paralelo entre los acidos fumárico y maleico	26
<u>CAPITULO II</u>	
Obtención del acido fumárico a partir del furfural(Miles)	28
Preparación del catalizador para la reacción.	30
Bibliografía	31
<u>CAPITULO III</u>	
Oxidación de las aldehidas cíclicas	32
Agentes oxidantes en las reacciones orgánicas	32
Acción de diferentes oxidantes sobre el furfural	36
Caracteres esenciales y preparación del furfural	39
Constantes físicas más importantes	39
Propiedades químicas	40
Reconocimiento de la furaldehida	41
Solubilidad del furfural	42
Bibliografía	44

	pag.
preparación de la furaldehida (parte experimental)	45
Esquema del aparato usado	47
Bibliografía	48
<u>CAPITULO IV</u>	49
Solución oxidante "Celarite"	49
<u>CAPITULO V</u>	50
Yacimientos minerales de vanadio en el país	50
Bibliografía	52
<u>CAPITULO VI</u>	53
Objeto de las experiencias efectuadas	53
<u>CAPITULO VII</u>	55
Repetición de la experiencia de Milas (parte exp,)	55
Oxidación del furfural con "Celarite" y V_2O_5 .	56
Nuevo procedimiento para catalizar la reacción.	59
Preparación de la solución catalizadora.	59
Oxidación catalizando con soluciones de vanadio	60
Acción de la acidez sobre la reacción	62
Acción de la temperatura	64
Destilación del furfural y empleo del mismo	65
Efecto de la agitación mecánica	66
Efecto de la dilución sobre la reacción	68
Gráfico del rendimiento de la reacción	71
Método definitivamente adoptado	72
Esquema del aparato usado	75
<u>CAPITULO VIII</u>	76
Reconocimiento del producto obtenido	76
Microfotografías de los cristales	78
<u>CAPITULO IX</u>	79
Costos probables.	79
<u>CAPITULO X</u>	80
Conclusiones	80

I. C. E. F. N. - B. A.