

Tesis de Posgrado

Obtención de benceno en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftalico delta 3-5 cis

Matalon, Rafael

1944

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:

Matalon, Rafael. (1944). Obtención de benceno en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftalico delta 3-5 cis. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0379_Matalon.pdf

Cita tipo Chicago:

Matalon, Rafael. "Obtención de benceno en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftalico delta 3-5 cis". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0379_Matalon.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
Escuela de Química

T E S I S

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

por

RAFAEL MATALON

Tesis: 379

Buenos Aires, Diciembre de 1944.

FOENBA.

AGRADEZCO:

Al Profesor Doctor Enrique V. Zappi su gentileza al facilitarme el uso del Laboratorio de Química Orgánica para efectuar este trabajo.

Al Señor Jerónimo Falcón su generosa colaboración que contribuyó a su realización.

Y al Doctor Eduardo A. Pasquinelli el haberme sugerido el tema de esta Tesis y su colaboración durante la marcha de la misma.

1944

any one

OBTENCION DE BENCENO EN LA ELECTROLISIS
DEL ACIDO DIHIDRO (o) FTALICO Δ ³⁻⁵ CIS

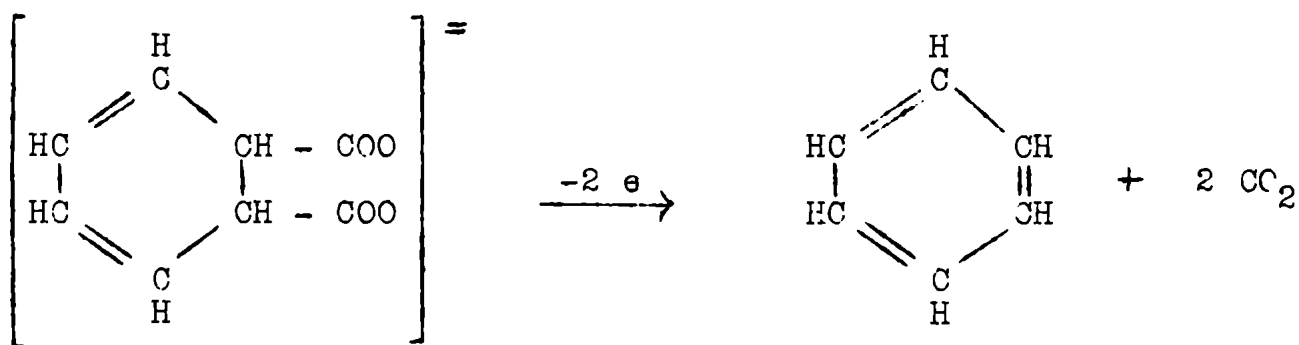
- I.- Antecedentes.
- II.- Preparación de las sustancias necesarias.
- III.-Electrólisis
- IV,- Estudio de la influencia de algunas variables sobre las características de la reacción.
- V.- Conclusiones.
- VI.- Bibliografía.

-----○-----

I.- ANTECEDENTES

Es bien sabido que la electrólisis de los ácidos orgánicos puede dar origen a reacciones muy variadas: anódicas unas, catódicas otras. Tales son la oxidación anódica y la reducción catódica, por no citar sino a las más comunes. Empero, eventualmente, la oxidación anódica puede ser nada más que parcial, alcanza solo a producir "descarboxilación", y la reacción toma entonces el clásico rumbo de la síntesis de Kolbe (1).

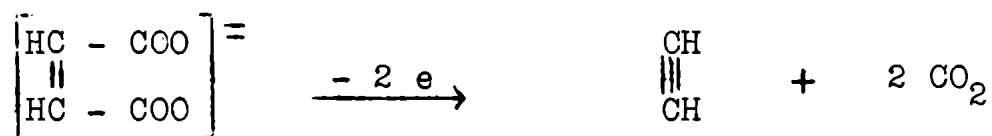
Fué el objeto del presente trabajo, justamente constatar, si en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis, se producían sustancias provenientes de síntesis de Kolbe, que en el caso de que esta fuera típica, no podrían ser otros que benceno y anhídrido carbónico, como el siguiente esquema lo manifiesta:



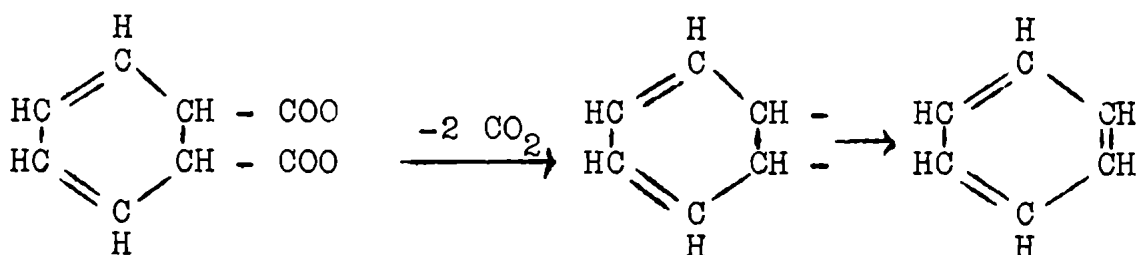
Aunque en principio nada se opone para que esta reacción sea realizable, creemos conveniente citar algunos antecedentes y hacer algunas consideraciones, que a nuestro entender, dan fuertes posibilidades experimentales a nues-

tra tentativa. Tales son, y siguiendo un orden meramente convencional, las siguientes:

- 1) La electrólisis acuosa de la sal sódica del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} trans produce benceno y anhídrido carbónico como ha sido establecido en un reciente trabajo (2) .
- 2) La electrólisis del ácido fumárico (forma trans) y también la del maleico (forma cis) producen acetileno y anhídrido carbónico, como lo estableció Kekulé (3) ya en 1864; y resulta evidente que se produce una reacción enteramente análoga a la nuestra, como puede verse:

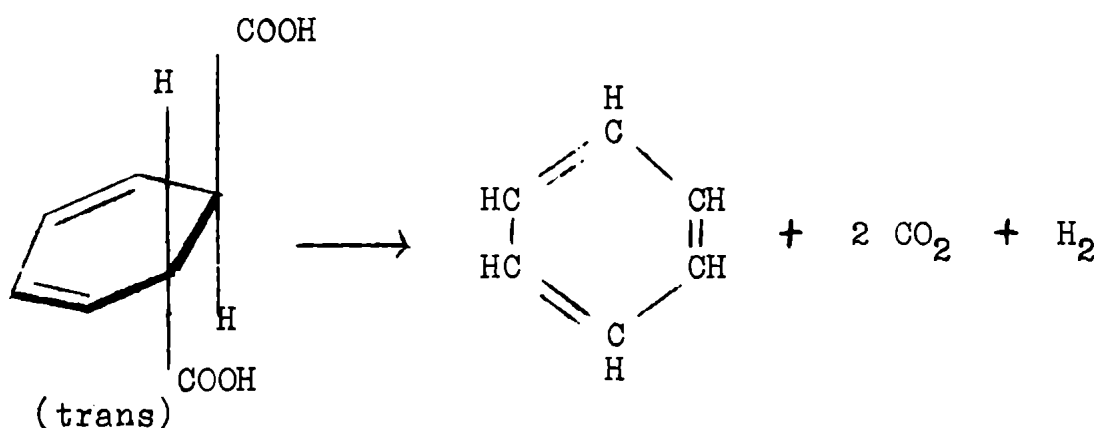
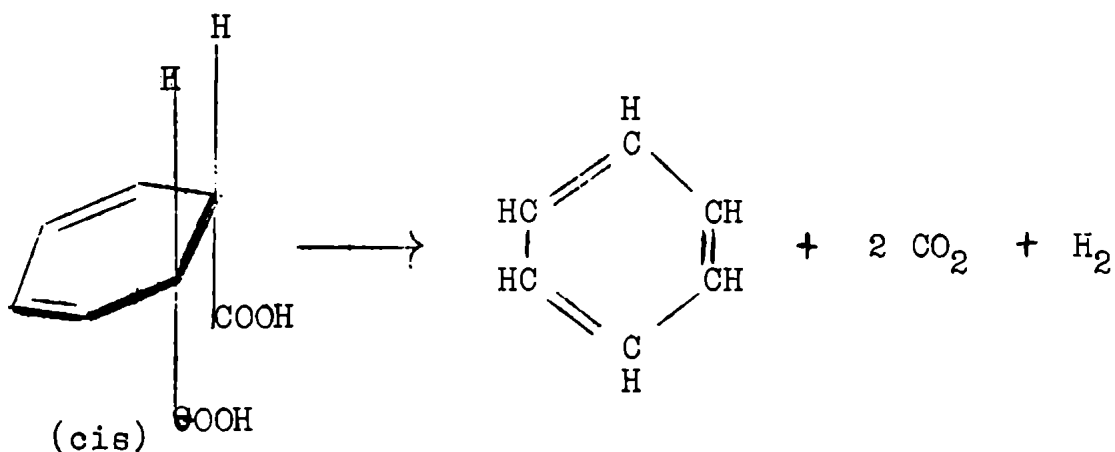


- 3) Si la forma trans del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} se descarboxila y une sus valencias libres en una doble ligadura así:



sencillas consideraciones estructurales (vecindad de valencias) nos llevan a admitir que, en la forma cis, la generación de esa doble liga-

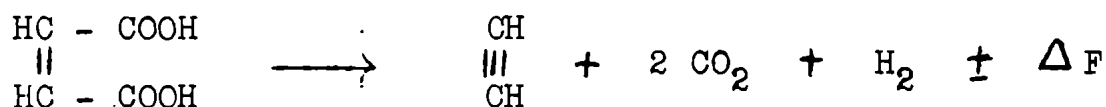
duras ha de ser más fácil que en la forma trans:



4) Desde un punto de vista termodinámico y refiriéndonos en particular a los ácidos maleico y fumárico, la forma cis del maleico aparece en mejores condiciones que la trans del fumárico para descarboxilarse en una reacción del tipo de las que buscamos, ya que su contenido en energía libre, es decir, su potencial termodinámico es más elevado, como puede verse (4):

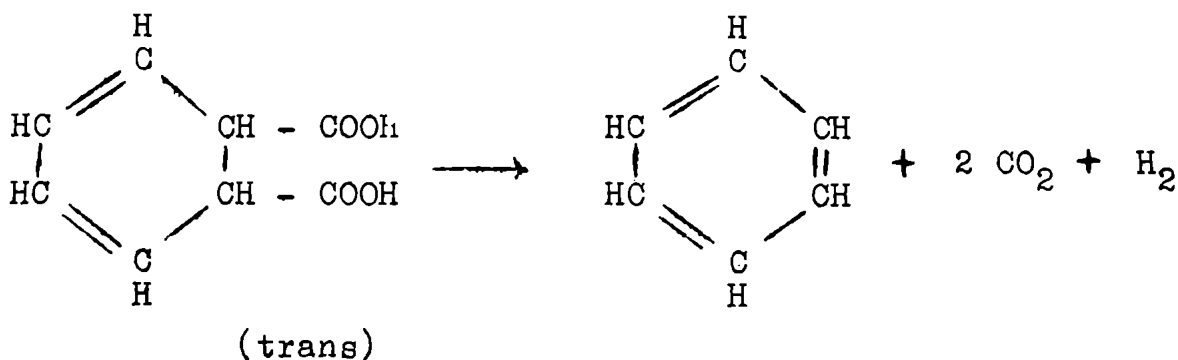
Acido Maleico :	$\Delta F = (-)$	149.400	cal.
Acido fumárico:	$\Delta F = (-)$	156.700	cal.
diferencia:	= (-)	7.300	cal.

de aquí surge que al plantear termodinámicamente una reacción del tipo:



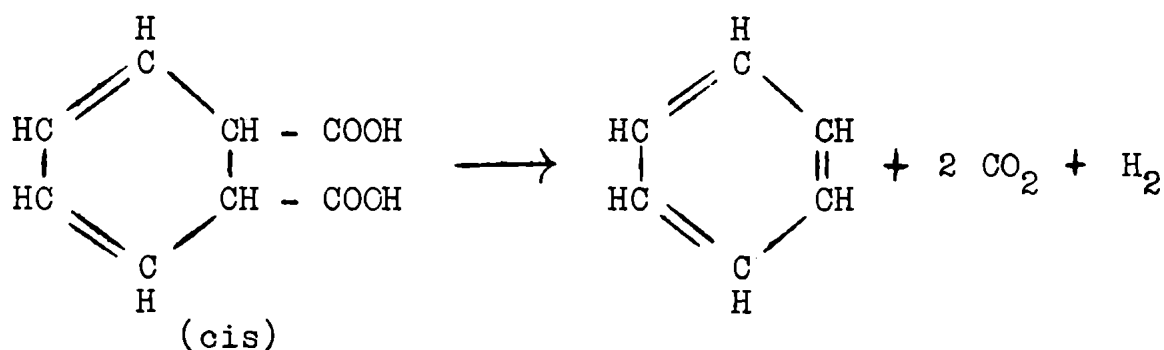
la variación de energía libre de la reacción será tanto más negativa y con ello la reacción tanto más desplazada (teniendo en cuenta: $-\Delta F = R T \ln K$) cuanto más elevado sea el valor de la energía libre del ácido de partida. Tal es el caso del maleico, que si bien aparece con un ΔF menor en valor absoluto que el del fumárico, resulta más elevado, ya que es negativo.

- 5) Para los ácidos dihidro (o) ftálico no hay datos tabulados de sus potenciales termodinámicos, que permitirían hacer un cálculo de la variación de la energía libre de la reacción por nosotros planteada, pero en un trabajo reciente (5) ha sido estimada para la siguiente reacción:



un $\Delta F = (-) 25.700 \text{ cal.}$, que significan una reacción ampliamente desplazada en el sentido de Kolbe.

6) Si apoyándonos en la consideración 5), aceptamos para el cis dihidro (o) ftálico Δ_{3-5} un potencial termodinámico más elevado que para el trans dihidro (o) ftálico Δ_{3-5} , puede preverse que la siguiente reacción:



tendrá un ΔF aún más negativo que $(-) 25.700 \text{ cal.}$, por lo que la descarboxilación del ácido cis está termodinamicamente en mejores condiciones que la del ácido trans, que además de ser termodinamicamente posible, fué realizada experimentalmente.-

-----O-----

II.- PREPARACION DEL ACIDO DIHIDRO (o) FTALICO Δ^{3-5} CIS.

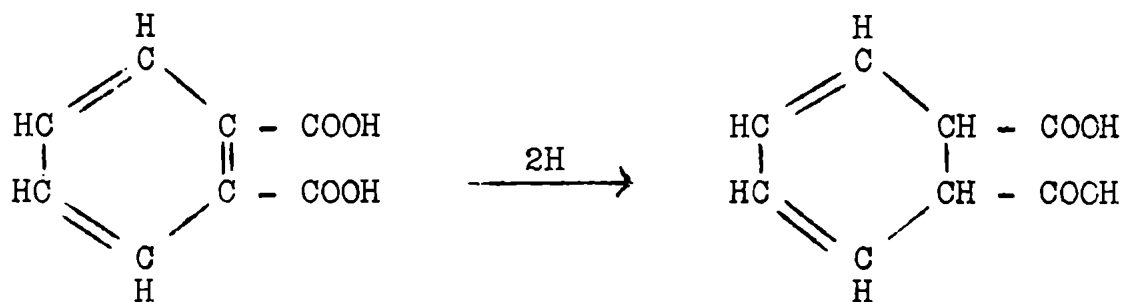
El ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis se prepara a partir de su isómero trans, por tratamiento con anhídrido acético en caliente.

Preparación del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} trans.

Se preparó siguiendo la técnica de Adolfo Baeyer (6)

Se disuelven 20 g. de anhídrido ftálico y 33 g. de acetato de sodio cristalizado, en 200 c.c. de agua. A la solución fría se agregan por fracciones, 400 g. de amalgama de sodio al 3 % y 60 c.c. de ácido acético al 50 %, con agitación vigorosa y refrigerando exteriormente con hielo. Cuando termina el desprendimiento de hidrógeno, todo el ácido ftálico ha sido transformado en ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} trans, que se puede comprobar por su incapacidad de precipitar con una solución acética de acetato de plomo. Se precipita con ácido sulfúrico al 20 %; se filtra, se lava y se seca.

La transformación realizada se puede esquematizar en la siguiente forma:



Determinado el P.F., resultó ser 196° C. Evidentemente se trata de un producto impuro, puesto que el P.F. tabulado para el ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} trans, es 210° C. Este ácido bruto resultó una buena materia prima para la preparación del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis.

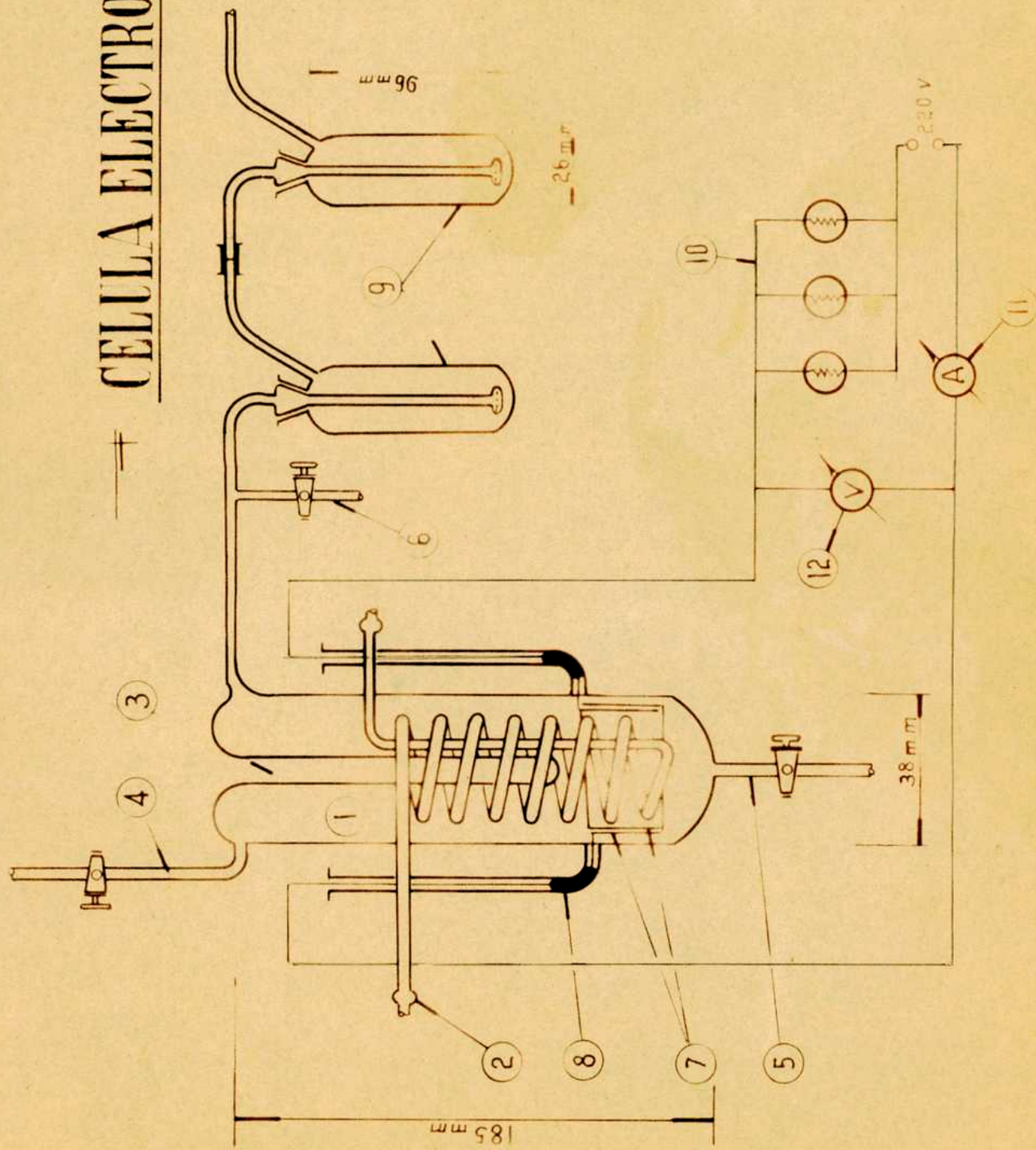
Preparación del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis.

Se preparó siguiendo la técnica de Adolfo Baeyer (7) con ligeras modificaciones.

Se trataron 20 g. de ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} trans, con 100 g. de anhídrido acético. Se calentó a ebullición con refrigerante a reflujo durante 7 minutos. Se enfrió un poco y se agregaron para descomponer el resto del anhídrido acético, 120 c.c. de agua, facilitando su disolución, calentando y agitando, tratando de evitar una reacción muy tumultuosa.

Al líquido diluido se agregó una solución acética de 45 g. de acetato de plomo cristalizado, con lo cual precipita la sal plúmbica del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis, mientras que la sal del ácido trans que pudiera no haberse transformado, juntamente con las de pequeñas cantidades de productos secundarios, quedan solubles. Se lavó al ppdo. con agua y luego se adicionó al mismo con fuerte agitación, 60 c.c. de ácido sulfúrico al 20 %. Se filtró y se extrajo con eter. Después de evaporar el eter, se cristalizó con alcohol.

CELULA ELECTROLITICA



REFERENCIAS

- 1. CELULA
- 2. REFRIGERANTE ESPIRAL
- 3. VAJINA
- 4. TUBO PARA CARGA
- 5. " " " DESCARGA
- 6. " " " MUESTRA DE GASES
- 7. ELECTRODOS
- 8. CONTACTO DE MERCURIO
- 9. FRA. ABSORVEDORES
- 10. BARRIO DE RESISTENCIAS
- 11. AMPERIMETRO
- 12. VOLTIMETRO

III.- ELECTROLISIS

1) Descripción del aparato:

El aparato utilizado para la electrólisis (figura), consta de:

- a) Una célula electrolítica (1) con una capacidad de 160 c.c. munida de un refrigerante de agua(2), una vaina para termómetro (3), dos tubos con llaves esmeriladas, uno para carga (4) y otro para la descarga (5), así como un tubo para muestra de gases (6). Los electrodos (7), dos láminas concéntricas de platino, tienen las siguientes superficies: 20 cm.² la exterior que sirvió de anodo y 18 cm.² la interior que sirvió de catodo. Los contactos (8) se efectuaron exteriormente y a través de mercurio.
- b) Dos frascos absorbedores (9), de una capacidad de 35 c.c. cada uno, con cierre esmerilado.

2) Características de la corriente utilizada.

Se usó corriente de la línea de 220 volts continua. La reducción del voltaje se logró con lámparas de 200 vatios, intercaladas en paralelo entre si y en serie con la célula. Cada lámpara encendida permite la circulación del 1 ampere, siempre que la resistencia de la célula lo permita. La tensión quedó reducida a 4 volts.

3) Dosaje del benceno.

Se adoptó como lo recomienda Allen (8), la absorción del benceno con una mezcla de 1 volumen de ácido nítrico de densidad: 1,5 y 2 volúmenes de ácido sulfúrico densidad: 1,85, en frío.

Se cargaron los absorbedores con 25 c.c. cada uno, que permiten la absorción del total del benceno producido, aún en las condiciones de mayor concentración.

Para comprobar la bondad de este método, se efectuó un ensayo en blanco, cargando la célula con solución de hidróxido de sodio, a la que se adicionó una cantidad determinada de benceno. Al conectar la corriente, el desprendimiento gaseoso produce el arrastre del benceno. Después de 8 horas, todo el benceno estaba fijado como meta-dinitrobenceno.

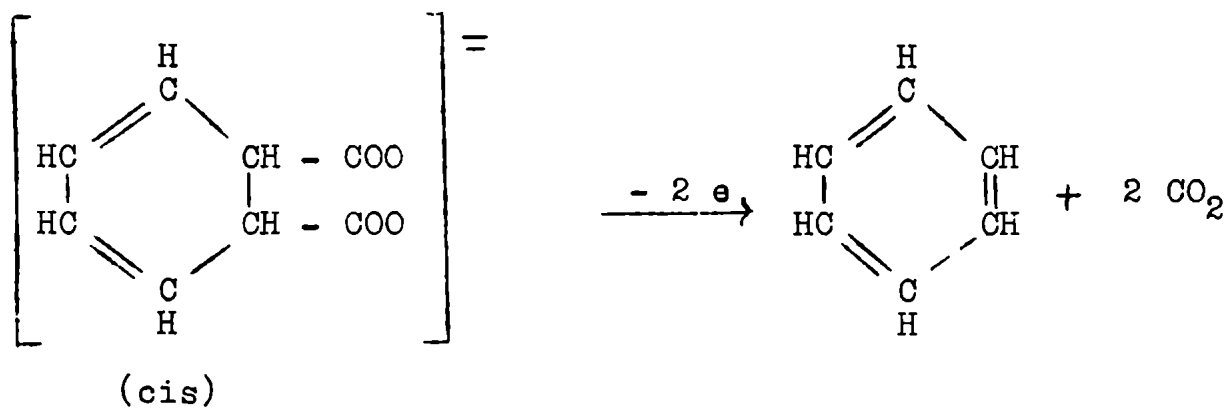
4) Electrólisis

Se cargaron 50 c.c. de una solución al 10% de anhídrido(ó) ftálico Δ ³⁻⁵ en forma de sal sódica. Se conectaron los electrodos y se constató la circulación de una corriente de 3 amperes y una diferencia de potencial entre los electrodos de 4 volts. Se hizo circular agua fría para evitar la elevación de la temperatura; el termómetro se estabilizó en 20° C..

Desde el comienzo se comprobó abundante desprendimiento de anhídrido carbónico y también olor a benceno.

Se mantuvo la electrólisis durante 5 horas, al cabo de las cuales se volvió en agua la mezcla sulfúrico-nitrica, con lo cual se observa un abundante precipitado, que filtrado, lavado y secado, resultó ser un producto de P.F. 89° C. Efectuada la mezcla con metadinitrobenceno, (P.F. 89,7 ° C.) se mantiene el P.F. de 89° C., por lo que, resulta evidente que en la célula electrolítica se produjo benceno.

Esta producción de benceno en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis, demuestra que se ha producido una típica reacción de Kolbe, que se podría esquematizar así:



-----O-----

IV.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES
SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LA REACCIÓN.

Como continuación a la observación de la producción de benceno en nuestra primera electrólisis, se impone una determinación de la influencia que ciertas variables puedan tener en la misma y en particular sobre el rendimiento en productos de Kolbe.

Consideramos solamente dos de esas variables: concentración y densidad de corriente. Elejimos esas, porque es reconocida la influencia que juegan en la orientación de la reacción anódica hacia la descarboxilación de Kolbe.

Así Murray (9) determinó en 1892 como influye la concentración del ácido en el rendimiento en etano, cuando se electroliza acetato de potasio.

Los resultados obtenidos por Murray son los siguientes:

Densidad de corriente: 25 amp/dm².-

CH ₃ - COOK %	60	49	27	19	6,7	3,6	1,8
Etano %	79	77	75	74	68	60	50

Se observa que a elevadas concentraciones se intensifica la producción de etano.

El mismo Murray determinó la influencia de la densidad de corriente anódica sobre el rendimiento en etano:

Dens. anódica amp/dm ²	100	87	21,6	10
Etano %	87	86	74	69

Como puede verse, el rendimiento en etano aumenta cuando crece la densidad de corriente.

Por nuestra parte, los resultados observados en la electrólisis del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis en solución acuosa como sal sódica, fueron comparables a los de Murray, es decir, se observó aumento del rendimiento en benceno cuando crecía la concentración en ácido y la densidad de corriente.

La influencia de la concentración se estudió a: 2,5,10 y 15 %, manteniéndose constante en todos los ensayos una intensidad de corriente de 3 amperios, que dan en el ánodo una densidad de 15 amp/dm.² La temperatura se mantuvo constante a 30° C.

15 Amp/dm ² - 30° C.				
Acido dihidro(o) ftálico Δ^{3-5} cis %	2	5	10	15
Benceno %	0	4,7	13,4	22,3

En cuanto a la influencia de la densidad anódica de corriente, se hicieron ensayos a 2,3 y 4 amperios, que implicaban respectivamente 10, 15 y 20 amp/dm². La concentración se mantuvo constante en 10 %, expresado en ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis, que se usó neutralizado co-

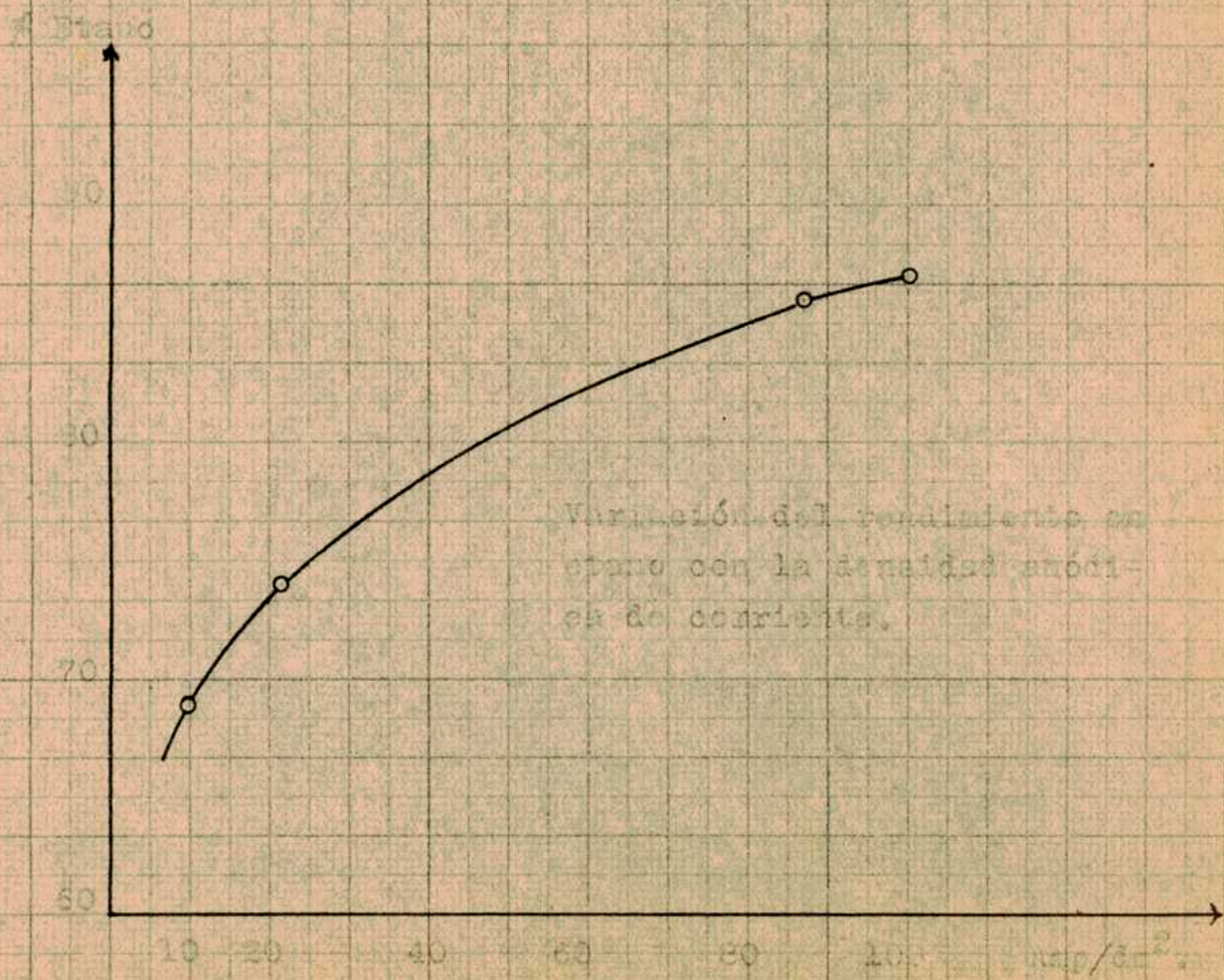
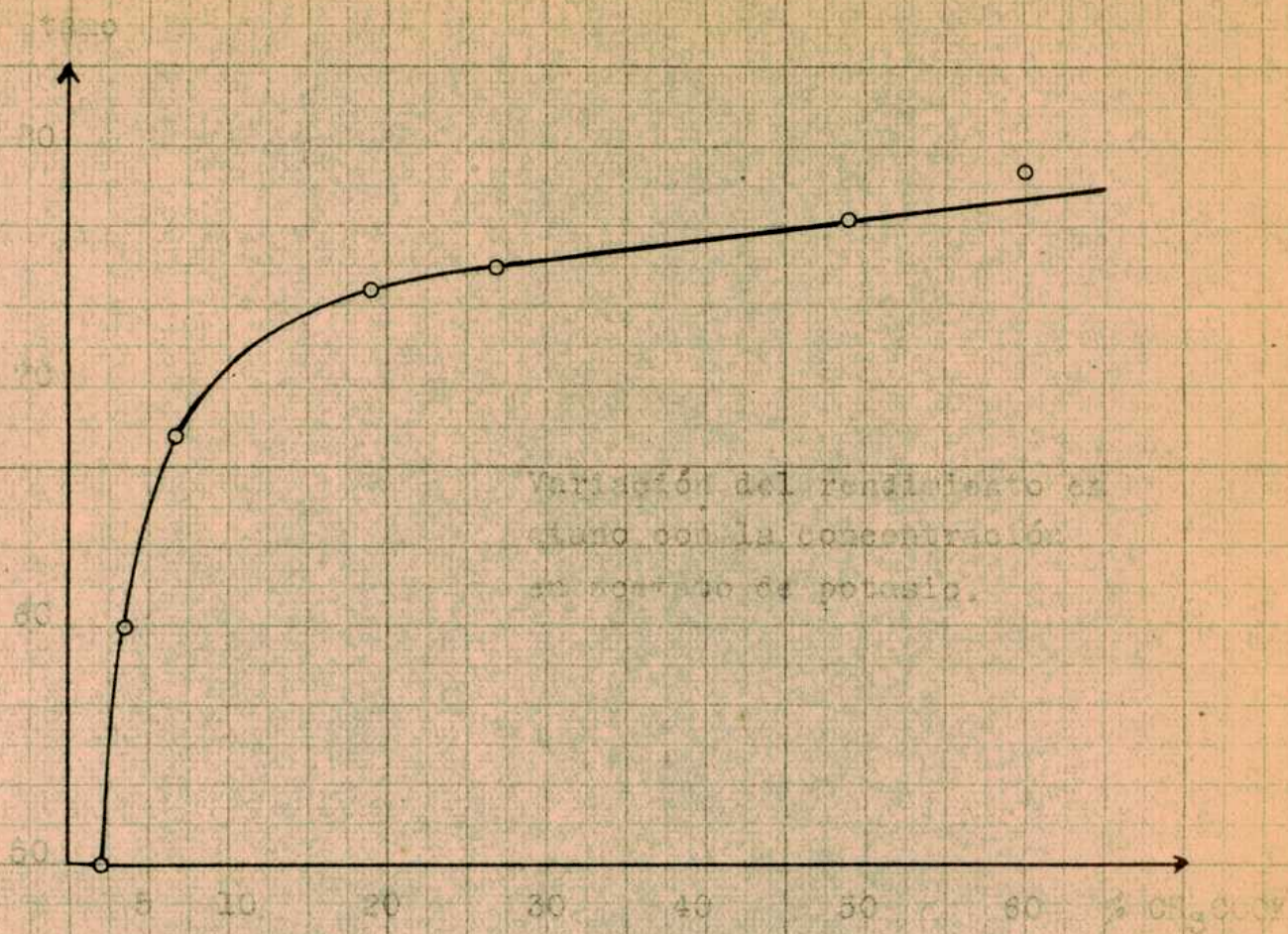
mo sal sódica.

La temperatura en todos los ensayos fué de 30° C.

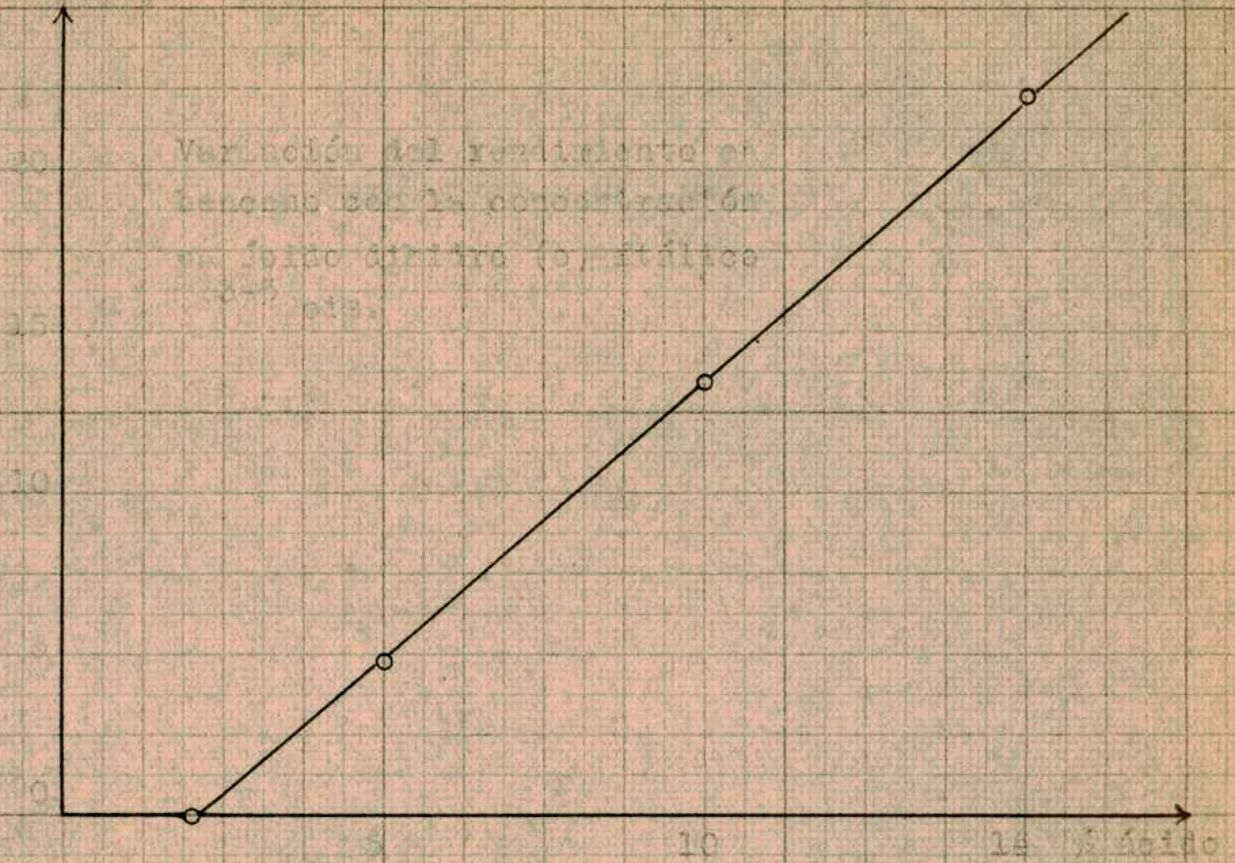
10 % ácido dihidro(o)ftálico Δ^{3-5} cis - 30° C.

Densidad anódica Amp/dm ²	10	15	20
Benceno %	10,7	13,4	15,2

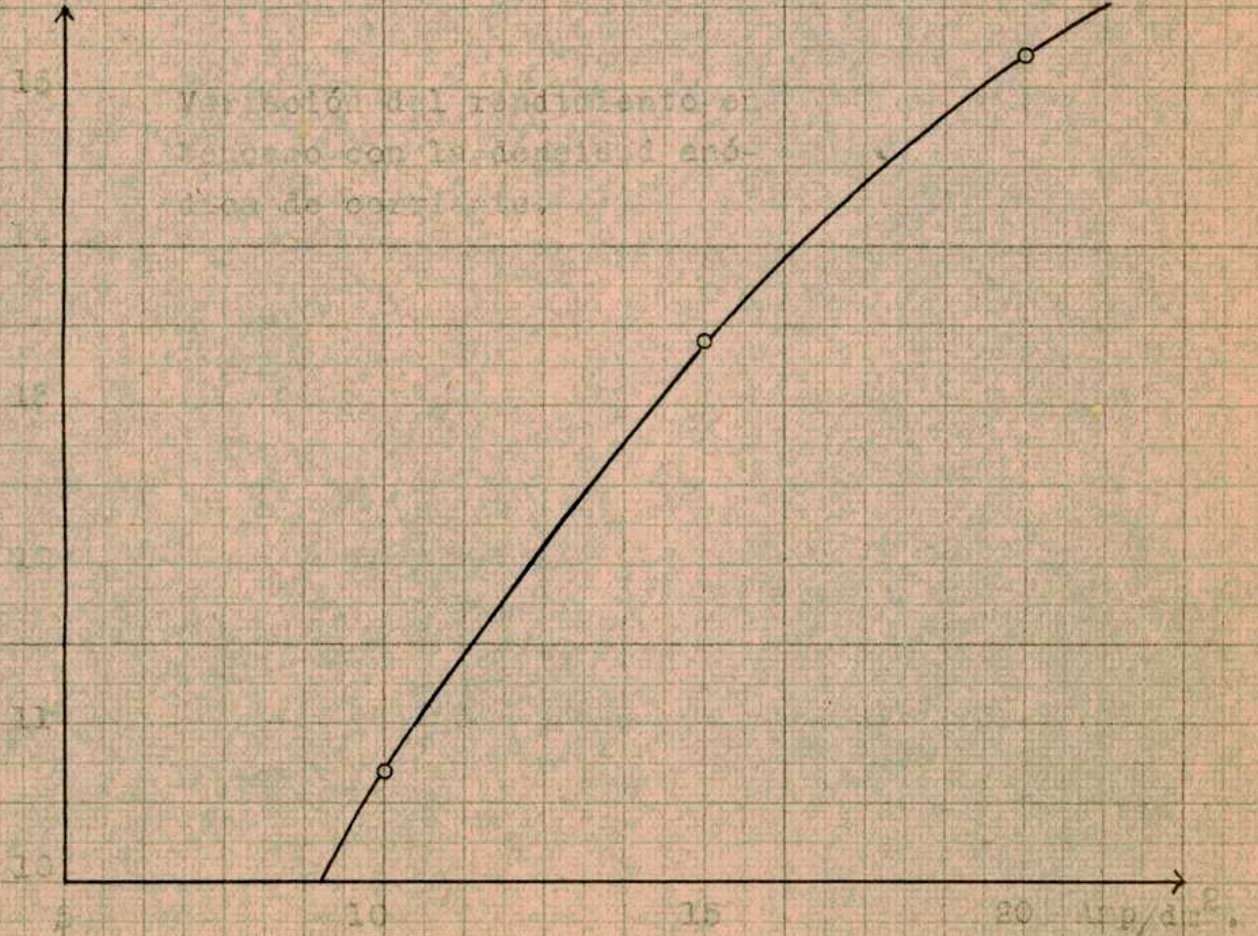
-----0-----



% Rendimiento



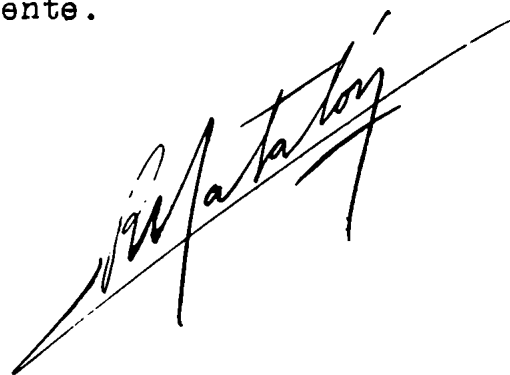
% Rendimiento



V.- CONCLUSIONES

- 1º) En la electrólisis acuosa del ácido dihidro (o) ftálico Δ^{3-5} cis se constató la formación de benceno y anhídrido carbónico.
- 2º) Este resultado implica la realización de una reacción tipo Kolbe.
- 3º) Los rendimientos en benceno aumentan cuando crece la concentración en ácido.
- 4º) Los rendimientos en benceno aumentan cuando aumenta la densidad anódica de corriente.

-----○-----

A handwritten signature in black ink, slanted upwards to the right, appearing to read "J. J. Pataky".

VI.- BIBLIOGRAFIA

- (1) KOLBE - Liebig's Ann. der Chemie - 69,257 (1849)
- (2) PASQUINELLI - An. Asoc. Quim. Arg. - 31,163 (1943)
- (3) KEKULE - Liebig's Ann. der Chemie. 131,85 (1864)
- (4) PARKS and HUFFMAN - The free energies of some organic compounds - Pg. 134 (N.York 1932)
- (5) PASQUINELLI - An Asoc. Quim. Arg. - 31,163,186(1945)
- (6) A. BAEYER - Liebig's Ann. der Chemie. - 269,189(1892)
- (7) A/ BAEYER - Liebig's Ann. der Chemie - 269,192 (1892)
- (8) ALLEN'S - Commercial Organic Analysis - Vol III, Pg. 24
- (9) MURRAY - J. Chem. Soc. - T. 61, Pg. 1036 (1892).

-----O-----
-----O-----
-----O-----