





10 Otros muchos sabios han emprendido investiga-  
ciones análogas (para la colección explícita  
de las publicaciones aparecidas sobre esta ma-  
teria, véanse los "Métodos de la Química Orgá-  
nica" de Houben-Weil, tomo II). Son parti-  
cularmente chocantes dos efectos de la luz: Un  
efecto condensador y un efecto oxidante o acti-  
vador de los procesos de oxidación. Este  
15 último género especialmente de fenómenos foto-  
químicos presenta también un interés técnico  
notable. El hecho de que se pueden transfor-  
mar, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos al-  
coilados en ácidos carboxílicos por la luz en  
20 presencia de oxígeno ha sido observado prime-  
ro por M. Weger (P.36.309). Mas tarde, Ci-  
mician (P.45,38) ha tomado esta reacción como  
base para investigaciones sistemáticas. Así  
ha sucedido que ha comprobado que con la radia-  
ción de la luz sobre el tolueno, se forma ácido  
25 bezóico y con la radiación sobre el p-xileno,  
se forma ácido p-toluílico. Después de expe-  
rimentos en un principio negativos (P.46.421),  
la naftalina ha podido foto-oxidarse en ácido  
30 ftálico, con la modificación de las condiciones  
de reacción. Benrath y Meyer (P.45.2707)  
han observado por primera vez que se pueden ac-  
tivar las reacciones de esta clase con adicio-  
nes. Estos autores señalan que la fenan-  
35 trenoquinona activa la oxidación del tolueno,  
pero se oxida, sin embargo, igualmente, a saber,  
en ácido difénico.



40

A. Eckert (P 58.313) ha visto en la antraquinona un cuerpo que, en el sentido técnico, es mejor apropiado para activar la oxidación de estos hidrocarburos aromáticos. La

45

ventaja de la antraquinona consiste en el hecho de que no se modifica por sí misma con la reacción y que actúa, pues, como verdadero catalizador. Además, con este catalizador, se pueden

50

activar también otros procesos de oxidación. En el procedimiento de Eckert, se producen también a más de la oxidación, fenómenos de condensación, de modo que, partiendo por ejemplo de hidrocarburos aromáticos alcoylados, no se obtiene el producto de la oxidación en estado puro. Así sucede que, en el caso de la oxidación del tolueno, con libre admisión del aire y en presencia de 5 % de antraquinona, se forman después de cierto tiempo de exposición a la luz: 33

55

% de ácido benzóico, 10 % de isobenzoina y de hidrobenzoina, 0,1 % de di benzilo y 0,2% de benzaldehido.

60

El procedimiento que constituye el objeto del presente invento consiste en llevar a cabo la oxidación de cuerpos orgánicos e inorgánicos por radiación en presencia de oxígeno y empleando como catalizador la antraquinona o sus productos de sustitución, de tal forma

65

que la velocidad de reacción se aumente y que la reacción se realice en un sentido determinado, sin formación importante de productos intermedios y de productos de condensación, con el fin

70



75

de hacer así posible la aplicación técnica y económica del procedimiento mismo en las condiciones de luz relativamente desfavorables que existen en la Europa central.

Según el invento, se obtiene este resultado dejando realizarse la catalisis, provocada por la presencia de antraquinona o de sus productos de substitución, con la participación de catalizadores de otros géneros.

80

Se ha comprobado, por ejemplo, que agentes alcalinos tales como la lejía de sosa, la lejía de potasa, la lechada de cal, etc. ejercen sobre la oxidación foto-química de cuerpos orgánicos con un cuerpo del tipo de la antraquinona como catalizador de transmisión, mas especialmente cuando la radiación se efectúa en una atmósfera de oxígeno puro, una influencia tal que, prácticamente, todo el oxígeno consumido no sirve mas que para la formación de un producto de oxidación único y que al mismo tiempo se lleva a un múltiplo la velocidad de reacción. En la actualidad no hay datos

85

fijos sobre la cuestión de saber si dicha acción activadora y reguladora de los agentes alcalinos se basa en el hecho de que la antraquinona formada en el estado primario se disuelve en el álcali y que por esta razón, la fase de reducción del catalizador puede desarrollarse en mejores condiciones, de modo que en el estadio secundario, el oxígeno activo que se forma durante la reoxidación está formado en cantidades mayores y disponible en cantidades

90

95

100



105

mayores para la oxidación, o si otros procesos cooperan al resultado en cuestión. La exactitud de la primera de estas recepciones parece confirmarse también, entre otras razones, por la observación de que la solución alcalina se colorea de rojo intenso por la antrahidroquinina disuelta, durante el tiempo que el álcali libre se halle presente y que la acción activadora y reguladora del álcali cesa en el momento en que el álcali se neutraliza, por ejemplo, por ácidos que se forman. En este momento la coloración de la capa alcalina pasa también del rojo al estado incoloro.

110

115

Una acción activadora y reguladora completamente análoga sobre la oxidación fotoquímica con el empleo de la antraquinona, etc. como catalizador, se ejerce por catalizadores de absorción tales como carbón en estado granulado o pulverizado apropiado a fines de absorción, o gelatinas inorgánicas apropiadas, mas especialmente la gelatina de sílice. Una acción análoga, aún cuando mas débil, puede realizarse también con el bolus alba, trozos de arcilla porosa granulada, etc. La eficacia de los adsorbentes depende en alto grado de su naturaleza, de las propiedades especiales y de su modo de fabricación.

120

125

130

Ade más, pueden emplearse también como catalizadores auxiliares para procesos de este género, sales metálicas y óxidos metálicos y por lo que concierne a las sales, lo mismo



135

sales inorgánicas que sales orgánicas. Las sales de cobre, de bismuto, de hierro, de vanadio y de plata son muy particularmente apropiadas. Conviene hacer notar sobre este punto que la acción de un número grande de compuestos metálicos sobre procesos fotoquímicos se ha visto por G. Neuberg. Así ha sido, por ejemplo, que este autor ha investigado la acción

140

del 3 - sulfato de hierro en la insolación del ácido benzóico y ha comprobado que este ácido se oxida en ácido salicílico (Revista de bioquímica 27.271 y 29.290; Benratj, J. pr. 2.96).

145

Para ciertas oxidaciones fotoquímicas con un catalizador del tipo de la antraquinona, la coacción de catalizadores auxiliares alcalinos sola, o de adsorbentes solos, no basta sin embargo para que la reacción se efectue prácticamente de manera unitaria; En este caso, conviene recurrir a la coacción común de catalizadores auxiliares de varios de los grupos mencionados y emplear mas especialmente sales metálicas al lado de agentes alcalinos o de adsorbentes.

150

155

Ejemplos de ejecución:

160

1º.- En un matraz o recipiente de vidrio de una capacidad de 60 litros, se introducen 30 litros de tolueno puro del comercio, despues se agrega un 0,4 % de antraquinona, y por debajo del tolueno, se admite una capa de 5 litros de agua de cal o de lechada de cal débil. Despues de la expulsión del ázoe del aire

16b



170

175

180

185

190

se pone en comunicación el recipiente con un depósito de oxígeno que permite medir el consumo de oxígeno, Con esta disposición, puede observarse que se consumen cantidades diferentes de oxígeno según la intensidad de la radiación. Si la radiación se hace a la luz solar o a la luz del día, se observa, midiendo la intensidad luminosa con el fotometro de Eder-Hacht, que la cantidad del oxígeno reducido a 0° y a una presión de 760 mm. es proporcional a las intensidades luminosas medidas, en el límite de errores. La capa alcalina acuosa se colorea de rojo moreno intenso. Después de una duración determinada de radiación que, como debe quedar bien entendido, depende de la magnitud de la superficie activa de radiación, así como de la cantidad y de la concentración de la lechada de cal que se emplee, la coloración roja de la capa acuosa pasa bruscamente al estado incoloro. Si se determina entonces la cantidad de oxígeno que se ha consumido hasta ese momento a partir del comienzo del experimento y si se calcula la cantidad de ácido benzóico que hubiera debido formarse teóricamente por medio del tolueno y del oxígeno consumido, según la fórmula de reacción, se ve por el análisis de la capa acuosa que, prácticamente se ha consumido todo el oxígeno para la formación del ácido benzóico. La capa acuosa representa una solución casi saturada de benzoato de cal, que es casi incolora y posee un olor ligeramente

195



200

aromático. Si la solución de benzoato de cal se vaporiza a una fracción de su volumen y se acidifica después con ácido clorhídrico, se separa un ácido benzoico completamente blanco, absolutamente exento de cloro, del punto de fusión de 122°, que, después de cristalización en el agua, responde a las exigencias más estrictas y puede, por ejemplo, emplearse directamente para la fabricación de benzoato de sosa destinado a usos de consumo.

205

Si, en recipientes de radiación idénticos, en condiciones exactamente iguales, empleando como catalizador 5% de antraquinona, se expone tolueno a la luz, una vez sin adición y otra con adición de lechada de cal, puede comprobarse que después de cierto tiempo se forman de acuerdo con el procedimiento conocido

210

(sin catalizadores auxiliares) 32 gramos de ácido benzoico y 15 gramos de otros productos de oxidación y productos de condensación, en tanto que con la última aplicación del procedimiento de acuerdo con el invento, se forman

215

420 gramos de ácido benzoico, y solamente cantidades apenas determinables de otros productos de oxidación.

220

Por lo que concierne a la formación de ácido benzoico, la velocidad de reacción del nuevo procedimiento se eleva, pues, aproximadamente 13 veces la del antiguo procedimiento. La misma acción se ejerce por la lejía de sosa, la lejía de potasa o cualquier otro agente de reacción alcalina.



230

Si, antes de su admisión en capa por debajo del tolueno, se adiciona la lejía con 0,01 % de sulfato de cobre y 0,01 % de nitrato de bismuto, se produce un aumento de un 30 % aproximadamente en la velocidad de reacción. La combinación metálica más favorable y su concentración óptima dependen de la naturaleza del cuerpo que ha de oxidarse, de la concentración de la lejía y de la altura de la capa del cuerpo que se ha de oxidar.

235

2º.- En un recipiente de vidrio de una capacidad aproximada de 60 litros, se introducen 30 litros de tolueno puro del comercio, después se agrega un 0,4% de antraquinona y 1,5 kilogramos de carbón (por ejemplo carbón J. G. granulación IV.) y se expone a la luz en una atmósfera de oxígeno. Se observa igualmente un consumo de oxígeno proporcional a la cantidad de luz.

240

245

Después de la radiación con la misma cantidad de luz que en el ejemplo 1, se forman 380 gramos de ácido benzóico; esto significa que el tolueno contiene 1,3 % de ácido benzóico. Si la radiación se continua hasta que la concentración del ácido benzóico sea de aproximadamente 8 %, el ácido benzóico comienza, con la refrigeración del contenido del recipiente, a cristalizar en pequeñas hojas blancas. Cuando el contenido del recipiente se evacua y enfría, se produce una pasta espesa de ácido benzóico en el tolueno. Si el ácido

250

255



260

benzónico se separa de una manera cualquiera del agua madre, se obtiene un ácido benzónico de muy ligera coloración oscura que, después de un reposo de varios días en contacto con el aire, mas particularmente cuando la temperatura del aire es de 40 a 45°, se hace casi inodoro y muestra un punto de fusión de 122°.

265

Por cristalización única en el agua, puede obtenerse un ácido benzónico, absolutamente exento de cloro, completamente blanco e inodoro.

270

Teniendo en cuenta la parte de ácido benzónico que ha quedado en el agua madre y la cantidad de ácido benzónico absorbida por el carbón después del equilibrio de adsorción, puede calcularse que, con relación al consumo de oxígeno observado, se obtiene un 70% del rendimiento teórico en ácido benzónico, en tanto que el 30% restante del oxígeno se ha consumido en la formación de otros productos de oxidación. Es evidente que el rendimiento depende en gran cantidad de las propiedades del carbón.

275

Si se agrega al tolueno por ejemplo 0,04% de benzoato de plata o si se impregna el carbón con nitrato de cobre, puede obtenerse fácilmente un rendimiento cuantitativo de ácido benzónico.

280

Una acción análoga a la que ejerce el carbón, puede obtenerse con la adición del borus alba, o de trozos de arcilla no barnizada, por ejemplo en forma de anillo de Raschig, cuyo

285



efecto puede aumentarse igualmente mediante la impregnación con sales metálicas u óxidos metálicos.

290

3°.- Con aceite de parafina del comercio (purificado, blanco), se prepara una solución a 50 % de benceno. En un recipiente

de vidrio, se adicionan 30 litros de dicha solución con 0,4 % de antraquinona y 5 litros

295

de una lejía de sosa a 20 %. Con la exposición a la luz de esta mezcla de reacción en una atmósfera de oxígeno, se produce una formación de ácidos grasos que se disuelven como sales de sosa en la lejía.

300

Si se opera sin adición de sales metálicas, el consumo de oxígeno es más pequeño en aproximadamente 50 % que para la oxidación del tolueno en las mismas condiciones.

Se vé que igualmente en este caso las sales metálicas ejercen una acción activadora. Así

305

sucede, por ejemplo, que una adición de 0,1 % de nitrato de urano a la lejía, activa la reacción en aproximadamente 40 %; una adición de 0,05 % de ácido vanádico y 0,1 % de sulfato

310

de hierro la activa en 55 %.

Si la solución obtenida de los ácidos grasos se acidifica, los ácidos grasos insolubles en el agua se precipitan en estado de aceite espeso y pueden separarse fácilmente.

315

El género o clase de los ácidos grasos obtenidos, depende en alto grado de la procedencia del aceite de parafina que se emplee.



320

4°.- Si se adiciona con 1 % de antraquinona una solución con 20 % de lepdina (4 -metilquinolina) en benceno, y si se expone a la luz en una atmósfera de oxígeno, se produce una oxidación neta de ácido cincónico (ácido quinolina - 4, carboxílico). Durante la radiación, una parte del ácido cincónico formado se separa en estado cristalizado; el resto puede obtenerse por agitación de la solución bencénica con lejía de sosa. La velocidad de la reacción es análoga a la de la oxidación del tolueno en condiciones iguales.

325

330

La reacción tiene lugar de otro modo cuando la radiación se efectúa en presencia de por ejemplo 0,5 % de antraquinona y de 0,1% de circonato de hierro. Al lado de la oxidación se produce entonces también una hidroxilación en el sentido de que al lado de muy poco ácido cincónico, se forma ácido 2 - oxiquinolina - 4 - carboxílico. Las sales de cobre y de plata ejercen una acción análoga a la de las sales de hierro.

335

340

5°.- Si de manera análoga a lo que se ha descrito en las publicaciones, se adiciona con lejía de sosa una solución de sulfato crómico y se deja reposar hasta que el cromo se haya depositado casi cuantitativamente como precipitado verde, y si se agrega después a la solución, además de 0,5 % de ácido de antraquinona -  $\alpha$  - sulfónico, un 10 % de carbón granulado y se expone a la luz en una atmós-

345

350



fara de oxígeno, se produce una formación intensa de ácido crómico que colorea la solución en amarillo-rojo. En comparación con los procedimientos conocidos que operan con oxígeno del aire y sin adición de carbón, la velocidad de la reacción según el nuevo procedimiento con adición de carbón es diez veces mayor.

355

De manera análoga, la oxidación por ejemplo de la solución acuosa de anhídrido sulfuroso o de hidrógeno sulfurado en ácido sulfúrico puede activarse con la adición de carbón o de adsorbentes que ejerzan una acción análoga.

360

6º. - Si se agrega a benceno 0,5 % de antraquinona y 0,05 % de óxido férrico y se admite por debajo una capa de ácido clorhídrico diluido, y se expone a la luz en una atmósfera de oxígeno la mezcla de reacción, se forma monoclorobenceno, ejerciendo el cloro resultante del ácido clorhídrico una cloruración sobre el benceno. El clorobenceno puede separarse del benceno por destilación fraccionada. Pueden obtenerse mejores rendimientos agregando ácido antraquinonosulfónico al ácido clorhídrico empleado.

365

370

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Austria, el 19 de octubre de 1929, bajo el número A.7164, se acoge a los beneficios del artículo 51 de la Ley de Propiedad Industrial.

375

380



385

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento de oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos, por radiación, en presencia de oxígeno y bajo la influencia de un catalizador del tipo de la antraquinona, el cual procedimiento se caracteriza:

390

A). Por dejar que la catalisis se lleve a cabo con la participación de catalizadores de otro género;

395

B). Por dejar que se lleve a cabo, con la coacción de catalizadores auxiliares alcalinos tales como la lejía de sosa, la lejía de potasa, la lechada de cal, la catalisis provocada por un cuerpo del tipo de la antraquinona como catalizador de transmisión;

400

C). Por dejar que se lleve a cabo, con la coacción de catalizadores de adsorción tales como carbón de adsorción, gelatinas inorgánicas, etc., la catalisis provocada por un cuerpo del tipo de la antraquinona como catalizador de transmisión;

405

D). Por dejar que se lleve a cabo, con la coacción de sales metálicas o de óxidos metálicos como catalizadores auxiliares, la catalisis provocada por un cuerpo del tipo de la antraquinona como catalizador de transmisión;

E). Porque para la coacción se



410

emplean en común catalizadores auxiliares de varios de los grupos indicados, particularmente sales metálicas al lado de catalizadores auxiliares alcalinos o al lado de catalizadores de adsorción; y

415

F). Por emplear como catalizadores auxiliares adsorbentes impregnados con sales metálicas u óxidos metálicos.

2º.- Un procedimiento de oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos.

420

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de agosto de 1930.

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por haber