

## Oxidación del benzaldehído con oxígeno molecular, obtención de peróxido de benzoílo

C. FERRER Y E. PETROVICH

*Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Química de la Universidad Estatal de Minsk Bielorrusia y Departamento de Química de la Universidad de Camagüey*

*Recibido: 9 de abril de 1981*

**ABSTRACT.** A procedure for the obtention of benzoyl peroxide through oxidation of benzaldehyde with molecular oxygen and the simultaneous utilization of catalytic amounts of ozone, anhydrous salts of an organic and/or inorganic acid was devised. The benzoyl peroxide obtention process was carried out by passing oxygen in the presence of ozone through a benzaldehyde dissolution in carbon tetrachloride containing a given amount of catalyzer, for a 1,5 hour reaction time, the separation of benzoyl peroxide was effected through conventional methods. The maximum yield was 81-83%. The formation and yield of benzoyl peroxide obtained depends on many factors. The experiments which were carried out indicate the optimum conditions for the obtention of a maximum yield.

**RESUMEN.** Se elaboró un procedimiento para la obtención de peróxido de benzoílo por la oxidación del benzaldehído con oxígeno molecular y la utilización simultánea de cantidades catalíticas de ozono, sales anhidras de un ácido orgánico y/o inorgánico. El proceso de obtención de peróxido de benzoílo se realiza pasando oxígeno en presencia de ozono a través de una disolución de benzaldehído en tetracloruro de carbono, la que contiene una cantidad determinada de catalizador, durante 1,5 horas de reacción; la separación del peróxido de benzoílo se realiza por los métodos habituales. El rendimiento máximo fue de 81-83%. La formación y el rendimiento que se obtiene de peróxido de benzoílo depende de muchos factores. Las experiencias realizadas indican las condiciones óptimas para la obtención de un máximo rendimiento.

### INTRODUCCION

Los peróxidos diacilos han sido obtenidos por distintos métodos a través de los años. Para la obtención de los peróxidos simétricos generalmente se ha utilizado la reacción de los peróxidos metálicos o del peróxido

de hidrógeno en presencia de alguna base con los anhídridos o los cloruros de ácido<sup>1</sup>. La utilización de superóxidos de potasio puede realizarse en medio no acuoso<sup>2</sup>. Para la síntesis de peróxidos partiendo de ácidos carboxílicos, Greene y Kazán<sup>3</sup>, utilizaron peróxido de hidrógeno concentrado empleando como agente condensante la N-N' diciclohexilcarbodimida.

Existen trabajos en los cuales se utilizan aldehídos para la obtención de peróxidos diácidos<sup>4-6</sup>; durante la oxidación de los mismos con oxígeno molecular se forman perácidos que reaccionan con los agentes acilantes para dar lugar a los peróxidos correspondientes.

En la literatura no hay reportado un trabajo sistemático en el estudio de la oxidación del benzaldehído por oxígeno molecular, en ausencia de agentes acilantes, para la obtención de peróxido de benzoílo<sup>7,8</sup>.

Durante la investigación del efecto de los haluros en la autooxidación de los compuestos orgánicos fue observado que el LiCl aceleraba la autooxidación del benzaldehído si se mezclaba con una pequeña cantidad de peróxido de benzoílo<sup>8</sup>. Sin embargo, en el trabajo de estos autores el rendimiento alcanzado en la formación de peróxido de benzoílo fue de un 26% aproximadamente.

El objetivo de nuestro trabajo, fue el estudio de la influencia de distintos factores para aumentar el rendimiento en la obtención del peróxido de benzoílo.

## PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

La oxidación del benzaldehído en fase líquida con oxígeno molecular en presencia de cantidades catalíticas de ozono se llevó a cabo en un matraz redondo de tres bocas, equipado con un agitador magnético, un tubo para la introducción de gas, un termómetro y un refrigerante con hielo y agua. El calentamiento se llevó a cabo con un termostato. El proceso de obtención de peróxido de benzoílo se realiza pasando oxígeno con una velocidad de 0,5 l/minuto, el cual contiene cantidades catalíticas de ozono (0,02-0,03 m moles/minuto) a través de una disolución de 0,04 moles de benzaldehído en 75 ml de tetracloruro de car-

bono y 0,4240 g de cloruro de litio anhidro. La mezcla se hace reaccionar por un período de 1,5 horas a 40°C. Por los datos de la valoración iodométrica<sup>9</sup>, la mezcla contiene 81-83% de peróxido de benzoílo y residuos de ácido perbenzoico. La solución se lava con una disolución acuosa de KOH al 5%, con agua y seca con Mg SO<sub>4</sub>. Después de eliminado el solvente se obtiene 67-75% del peróxido de benzoílo con una pureza por valoración iodométrica de 90-92%, temperatura de fusión 102-103°C.

Por recristalización se llega a la pureza del producto. Temperatura de fusión 105-106°C. La cromatografía de capa fina muestra la ausencia de otros productos peróxidos.

Para la comprobación de la estructura se utilizó el análisis elemental espectroscopia IR y RMN.

La reacción de oxidación del benzaldehído se estudió con diferentes solventes, concentraciones, catalizadores, tiempo de reacción y temperaturas, los datos de los mismos pueden verse en la Tabla.

Como puede observarse, se realizaron varias experiencias con diferentes concentraciones del aldehído con el fin de esclarecer la influencia de la variación de la misma en la obtención de los resultados, (exp. 1, 2, 6, 7 y 8 en la tabla).

Las pruebas que se realizaron variando las cantidades de solvente, demostraron que al disminuir la concentración del benzaldehído, se aumenta el rendimiento de peróxido de benzoílo, sin embargo, se observa un descenso del mismo a medida que se disminuye la concentración a valores inferiores a la de la experiencia 7, lo que demuestra que es necesario utilizar una concentración determinada para un máximo rendimiento.

Al analizar la cantidad de ozono y su influencia en los resultados, observamos que en iguales condiciones como, por ejemplo, las experiencias 2 y 3, la utilización de ozono hace aumentar el rendimiento en un 15%. De las experiencias 7 y 13 de igual forma, la influencia de la cantidad de ozono es evidente pues al aumentar la misma, disminuye notablemente, en aproximadamente 50%, el rendimiento de peróxido de benzoílo.

TABLA I

*Resultados de la oxidación del benzaldehído con oxígeno molecular*

No.	moles/ aldehído	ozono moles/ minuto	solvente	ml	concent. moles/l	catalizador	cantidad g.	tempe- ratura reacción °C	t de reacción horas	rendi- miento %
1	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	50	0,8	Li Cl	1,6965	25	2	55,89
2	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	50	0,8	Li Cl	0,424	25	2,5	55,
3	0,04	—	C Cl <sub>4</sub>	50	0,8	Li Cl	0,424	25	2,5	39,45
4	0,04	0,02	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	0,8	Li Cl	0,423	25	3	24,42
5	0,04	0,02	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	50	0,8	Li Cl	0,423	25	2	43,2
6	0,04	0,03	C Cl <sub>4</sub>	25	1,6	Li Cl	0,424	25	2	41,57
7	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	0,424	25	2	70,4
8	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	100	0,4	Li Cl	0,424	25	2	65,76
9	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Ca Cl <sub>2</sub>	3,316	25	2	35,2
10	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl Na Ac	1,272 0,116	25	2	71,86
11	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Ac	1,98	25	2	67,6
12	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	0,420	25	2	62,9
13	0,04	1,7	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	0,424	25	2	35,2
14	0,04	0,17	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	1,26	25	2	62,7
15	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	acetil acetionato de Co	0,0068	25	2	38,7
16	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	0,424	40	1,5	83,14
17	0,04	0,02	C Cl <sub>4</sub>	75	0,53	Li Cl	0,424	50	1,5	81,73



Por lo que el peróxido de benzoílo puede formarse, además, por la recombinación de dos radicales y no sólo por la acción del peróxido sobre el anhídrido benzoico producidos en el proceso de oxidación del aldehído.

Para obtener datos sobre el mecanismo de la reacción se está haciendo un estudio de los productos formados en la misma con la utilización de cromatografía gaseosa que serán objeto de una publicación posterior, pues además del peróxido, perácido, ácido, se obtienen distintos compuestos, productos del mecanismo de oxidación radicalica.

### CONCLUSIONES

Se investigó la influencia de distintos factores sobre el rendimiento de peróxido de benzoílo.

Se obtuvo peróxido de benzoílo como producto de la reacción de oxidación del benzaldehído con oxígeno molecular, con rendimiento de 81-83%.

Para que se efectúe la reacción con un rendimiento óptimo es necesario utilizar ozono en cantidades que oscilan entre 0,02-0,03 m moles/minuto.

Se obtuvo el tiempo óptimo de reacción para la obtención de los mejores resultados, así como la temperatura necesaria para ello. El LiCl, es el catalizador apropiado.

Es necesario seguir insistiendo en el estudio del mecanismo de esta reacción.

### RECONOCIMIENTOS

Deseamos agradecer la colaboración prestada por el C.Dr. en Ciencias Químicas Rubén Ramos, y a los demás compañeros del Laboratorio de Cinética Química del CENIC, en la realización de este trabajo.

### REFERENCIAS

1. SWERN D. Organic peroxides, II. New York. London. 556, 1971.
2. JOHNSON R. A. *Tetrahedrons Letter* No. 5, 331, 1976.

3. GREENE F. AND KAZÁN. *Journal Org. Chem.*, 23, 2168, 1963.
4. OLDEKOP Y. A. AND BILINA G. S. *Chem. Abst.*, 63, 9880, a 1965.
5. IVANOV A. AND IVANOVA L. A. Patente No. 498293. 5,01, 1976. *Chem. Abst.* 84, 89838, 1976.
6. Appell. Norbert R. U.S. 3.397.245. (Cl-260-610) 13 Agost. 1968. *Chem. Abst.* 69, 76954, 1968.
7. MARVEL C. S. AND NICHOLS V. *J. Org. Chem.* 6, 296, 1941.
8. BÜHLER W. DIESCH AND GHOSH A. K. *Canadian J. Chem.* 52, 1700, 1974.
9. HORNER L. AND JURGENS E. *Angew Chem.* 70, 266, 1958.
10. NONHEBEL D. *Química de los radicales libres*. Editora Mir. Moscú, 1977.