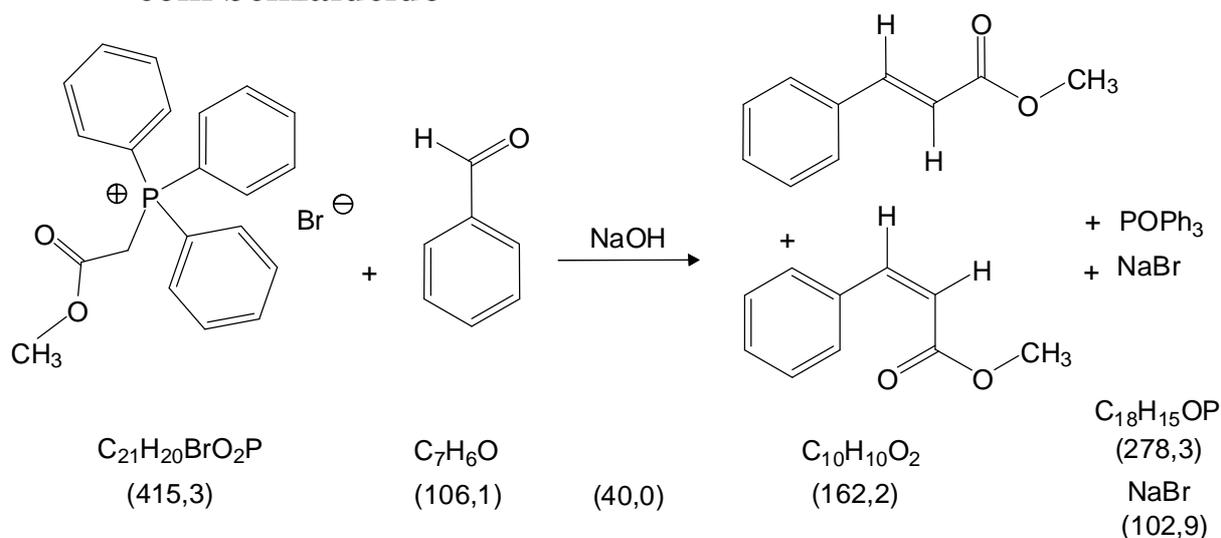


2030 Reação do brometo de (carbometoximetil) trifenilfosfônio com benzaldeído



Classificação

Tipos de reação e classes de substâncias

reação do grupo carbonila em aldeídos, síntese de alquenos, reação de Wittig
composto orgânico fosforado, sal de fosfônio, aldeído, alqueno

Técnicas de trabalho

Adição em gotas com um funil de adição, agitação com agitador magnético, aquecimento sob refluxo, evaporação com rotaevaporador, filtração, destilação sob pressão reduzida, extração, agitação, aquecimento em banho de óleo.

Informações (escala em batelada de 100 mmol)

Materiais

Balão de três bocais de 250 mL, balão de fundo redondo de 500 mL, agitador magnético com aquecedor, agitador magnético, termômetro interno, condensador de refluxo, funil de adição com equipamento de pressão, funil de separação, frasco de sucção, funil de vidro sinterizado (125 mL, porosidade 3), balão de fundo redondo de 100 mL, aparelho de destilação, rotaevaporador, bomba de vácuo, banho de óleo.

Substâncias de Partida

Benzaldeído (recentemente destilado) (PE 179°C)	10,6 g (10,1 mL, 100 mmol)
Brometo de (carbometoximetil) trifenilfosfônio (PE 154-157 °C, produto do NOP 2029)	41,5 g (100 mmol)
NaOH	4,1 g (103 mmol)
Metanol (PE 65 °C)	150 mL
<i>n</i> -Heptano (PE 98 °C)	250 mL
Éter <i>terc</i> -butil metílico	100 mL

Metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_5$)	aproximadamente 65 g (para 100 mL de solução aquosa saturada de NaHSO_3)
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 5 g

Reação

Sob fraco aquecimento (30-40 °C), 4,10 g (103 mmol) de NaOH são dissolvidos em 150 mL de metanol em um balão de três bocais de 250 mL com condensador de refluxo, termômetro interno e agitador magnético. Após resfriamento à temperatura ambiente, 41,5 g (100 mmol) de brometo de (carbometoximetil) trifenilfosfônio são adicionados, sendo que a solução, inicialmente amarelo-clara, muda para branco-leitosa. Sob agitação, 10,6 g (10,1 mL, 100 mmol) do benzaldeído recentemente destilado são adicionados gota-a-gota, com um funil de adição (tempo: 20-30 minutos); a mistura reacional torna-se marrom-amarelada e transparente e a temperatura interna eleva-se a 45 °C. A seguir, a mistura é aquecida por 4 horas sob refluxo. A solução é mantida durante a noite à temperatura ambiente.

Etapa final

A solução reacional é transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL e o metanol é completamente evaporado em rotaevaporador. 5,8 g de um sólido marrom resultam como resíduo, contendo éster metílico do ácido cinâmico, óxido de trifenilfosfano, benzaldeído e brometo de sódio (ver parte analítica).

O resíduo é repetidamente digerido com 50 mL de *n*-heptano:

Para esta finalidade, um funil de vidro sinterizado (125 mL, porosidade 3) com um kitasato são utilizados, os quais não estão inicialmente conectados com uma bomba de vácuo. O sólido é suspenso no funil de vidro sinterizado em 50 mL de *n*-heptano e a suspensão é agitada com um bastão de vidro até que o *n*-heptano lentamente lentamente para o kitasato (aproximadamente 5 minutos). O solvente restante é filtrado usando vácuo. A solução de *n*-heptano é transferida para um balão de fundo redondo de 100 mL, o solvente é evaporado em rotaevaporador e a quantidade de resíduo é determinada. O sólido no funil de vidro sinterizado é novamente digerido com 50 mL de *n*-heptano e o procedimento é repetido por quatro a cinco vezes.

Exemplo:

Solução	Quantidade de resíduo (g) obtida a partir da solução de <i>n</i> -heptano	Característica
1	13,40	líquido incolor
2	3,17	líquido incolor
3	0,508	líquido incolor
4	0,180	líquido incolor, parcialmente sólido
5	0,125	sólido incolor

O resíduo líquido é constituído de aproximadamente 90% de ester metílico do ácido cinâmico, enquanto que o resíduo sólido compreende mais que 90% de óxido de trifenilfosfano (ver parte analítica).

Os resíduos das soluções 1 a 4 são combinados e processados como produto bruto da reação. Rendimento bruto 17,3 g; pureza por CG de 87%, mistura de éster metílico do ácido *cis*- e *trans*-cinâmico em uma proporção de 32 a 68; aproximadamente 5% de benzaldeído.

Para remover o benzaldeído ainda contido, o produto bruto é dissolvido em 100 mL de éter *terc*-butil metílico. (Se assim uma pequena quantidade de uma substância cristalina incolor não se dissolver, é o óxido trifenilfosfano. O mesmo é filtrado em um pequeno funil de vidro com filtro de papel, lavado com pequena quantidade de éter *terc*-butil metílico e combinado com o montante principal de óxido de trifenilfosfano formado). A solução de éter *terc*-butil metílico do produto bruto é agitada enérgica e persistentemente pelo menos quatro vezes em um funil de separação com 20 mL com uma solução saturada de metabissulfito de sódio e lavada uma vez com 20 mL de água. Após secagem com sulfato de sódio anidro e filtração do agente secante, o éter *terc*-butil metílico é evaporado em rotaevaporador. Como resíduo resulta um líquido incolor.

Rendimento: 14,0 g; pureza por CG de 97%, com menos que 1% de benzaldeído

Este produto bruto extraído é fracionado por destilação à pressão reduzida.

Procedimento de destilação (exemplo):

Fração	Rendimento	PE (3,7 hPa)	Pureza pro CG	Proporção <i>cis</i> : <i>trans</i>
1	1,00 g (6,17 mmol, 6%)	até 101 °C	95%	50 : 50
2	8,96 g (55,2 mmol, 55%);	101 °C	> 99%	35 : 65
3	1,41 g (8,69 mmol, 9%)	101-105 °C	> 99%	19 : 81

(Os valores da literatura para o ponto de ebulição do éster metílico do ácido cinâmico: *cis* 230-232 °C, *trans* 260 °C)

Resíduo da destilação: 1,83 g de sólido amarelo claro, principalmente óxido de trifenilfosfano (ver parte analítica).

Durante a digestão com *n*-heptano, anteriormente descrita, da mistura reacional livre de solvente resulta um resíduo sólido marrom. Este consiste dos produtos óxido de trifenilfosfano e brometo de sódio.

Quantidade total: 36,1 g (95% da quantidade teórica esperada)

Se o óxido de trifenilfosfano está sendo isolado da mistura, o brometo de sódio é extraído com água: para o sólido são adicionados 120 mL de água em um béquer, a mistura é agitada por 15 minutos com agitador magnético, o sólido é filtrado, lavado duas vezes com 20 mL de água cada vez e filtrado, até que esteja o mais seco possível. O óxido de trifenilfosfano é seco em dessecador sob vácuo por alguns dias, até peso constante.

Rendimento: 27,5 g (98,8 mmol, 99%); líquido incolor, pf 150-153 °C (Lit. 155-158 °C)

Comentários

Antes da destilação do produto bruto, o benzaldeído contido no mesmo deve ser removido o mais completamente possível, através de agitação com solução de metabissulfito de sódio,

uma vez que este é carregado junto em todas as frações. Contudo, o benzaldeído deve ser removido somente através de repetidas agitações vigorosas com solução saturada de metabissulfito de sódio.

Gerenciamento dos resíduos

Reciclagem

Metanol, evaporado no rotaevaporador da solução reacional, *n*-heptano, evaporado após digestão e éter *tert*-butil metílico, evaporado após agitação com solução de NaHSO₃, são coletados e re-destilados.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa de metabissulfito de sódio dos procedimentos de agitação	mistura de solventes aquosos livre de halogênios
filtrado contendo NaBr aquoso	mistura de solventes aquosos contendo halogênios
resíduo da destilação	resíduo sólido livre de mercúrio
óxido de trifenilfosfano com e sem NaBr	resíduo sólido livre de mercúrio
sulfato de sódio	resíduo sólido livre de mercúrio

Tempo

Total de 10 horas; 5 horas para reação e 5 horas para o procedimento.

Possíveis Intervalos

Após aquecimento sob refluxo e entre todos os passos seguintes

Grau de dificuldade

Fácil

Caracterização

Análise por CG

Condições da CG:

Coluna: Zebtron ZB-1, comprimento de 15 m, diâmetro interno de 0,25 mm, filme de 0,25 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA)

Injeção: temperatura do injetor 280 °C; modo split; volume injetado 0,1 µL

Gás carreador: H₂, pressão da pré-coluna 150 kPa

Forno: temperatura inicial 30 °C (2 min), 8 °C/min até 250 °C (2 min)

Detector: FID, 300 °C, H₂ 25,1 mL/min; ar sintético 393 mL/min

Integrador: integrador 4290 (Thermo Separation Products)

Preparação da amostra:

Aproximadamente 25 mg de substância é solubilizada em 0,5 mL de diclorometano.

A concentração percentual foi calculada a partir da área dos picos.

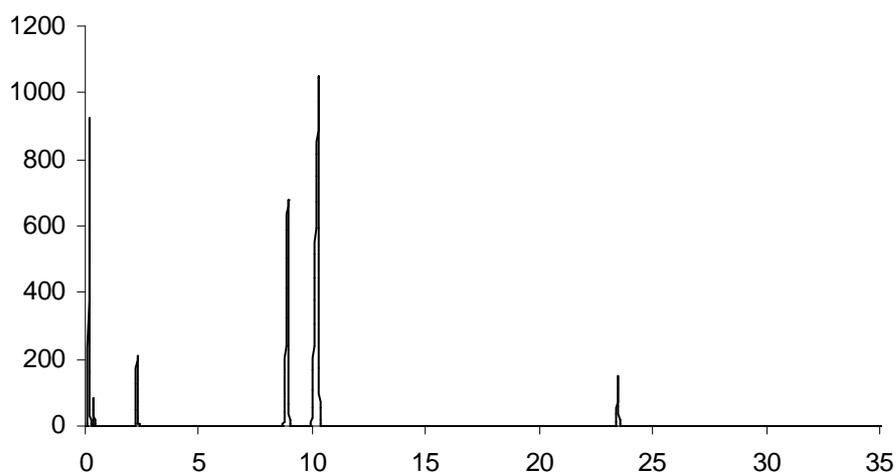
Monitoramento reacional por CG

Preparação da amostra:

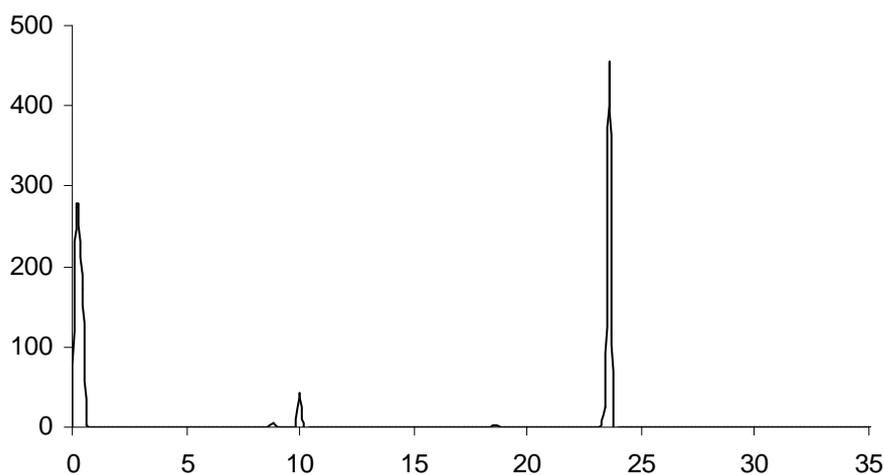
Usando uma pipeta de Pasteur, uma pequena quantidade é tomada da solução reacional e estocada a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ até análise. $0,1\text{ }\mu\text{L}$ das soluções são injetadas.

Exemplo de monitoramento: amostras são tomadas após aquecimento sob refluxo e 20 horas após (24 horas após o início da reação). As áreas dos picos de éster metílico do ácido cinâmico (mistura de isômeros), óxido de trifetilfosfano e benzaldeído são idênticas para ambas as mensurações dentro da precisão esperada.

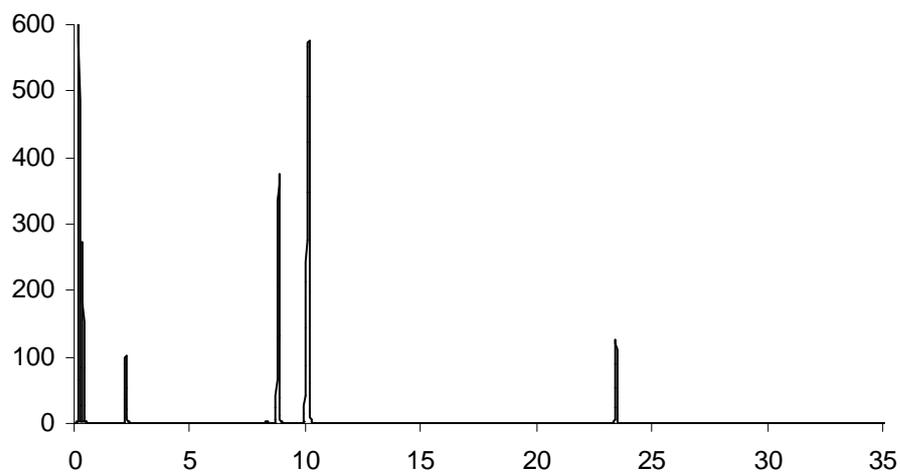
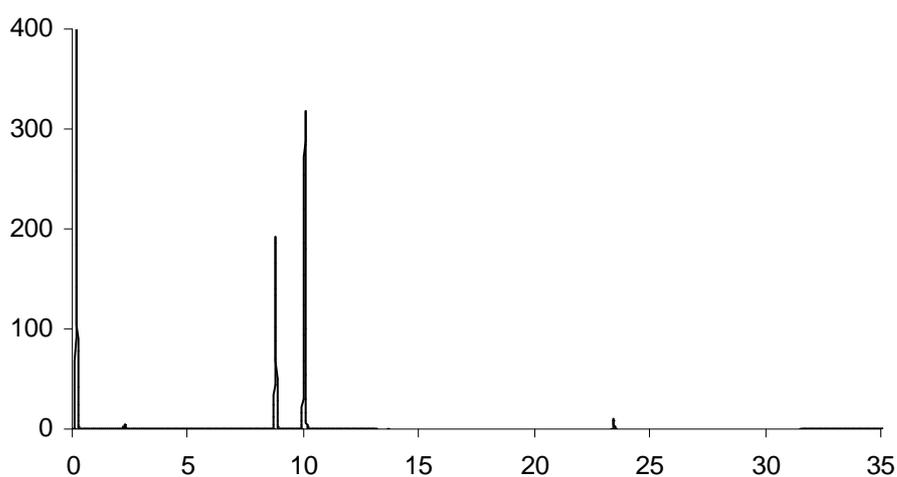
CG do resíduo da solução de *n*-heptano, solução 1 (da digestão)



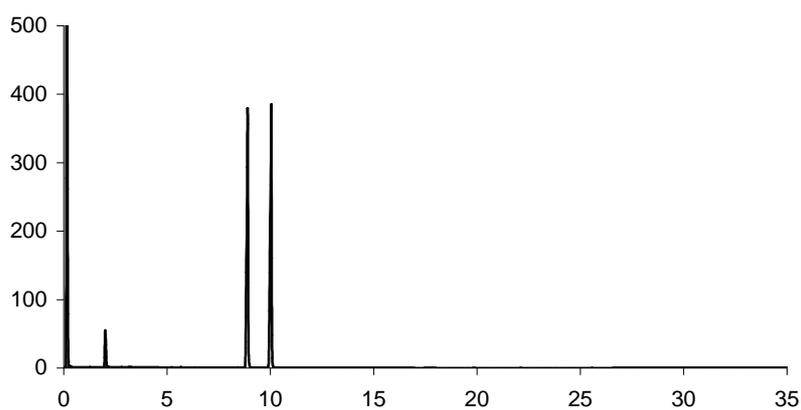
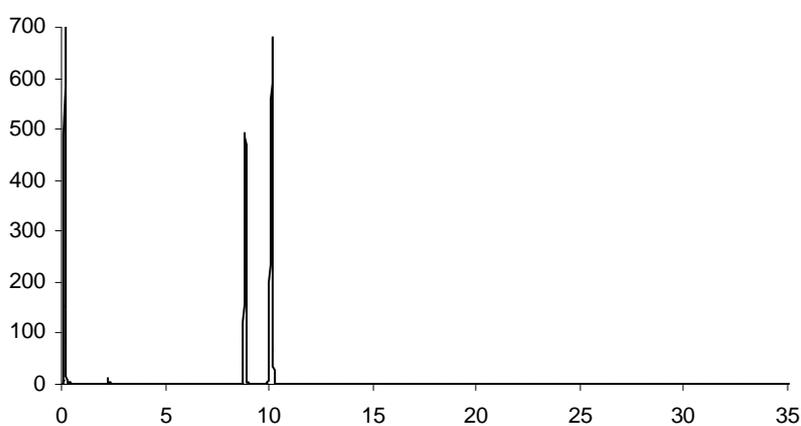
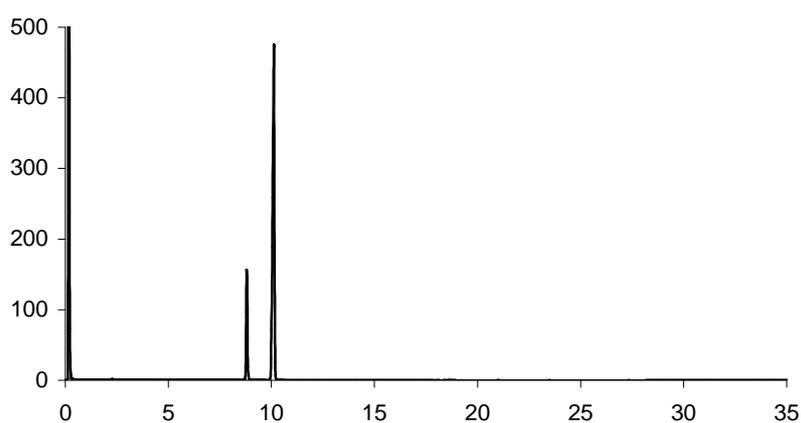
CG do resíduo da solução de *n*-heptano, solução 5 (da digestão)



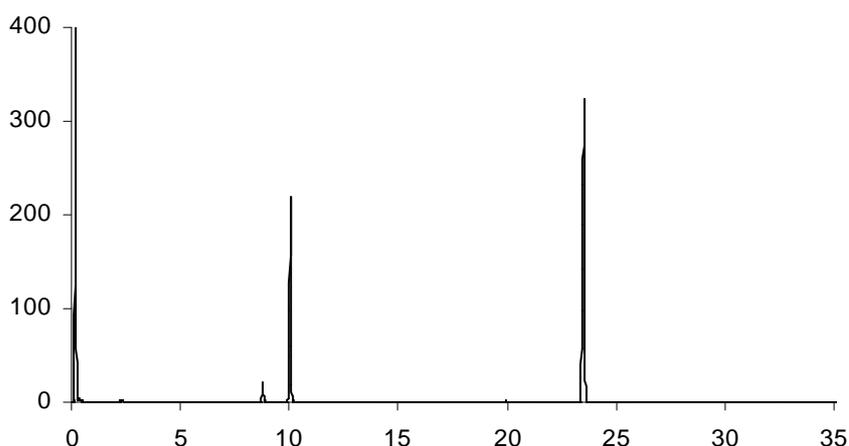
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %	
		solução 1	solução 5
2,2	benzaldeído	4,4	0,2
8,9	éster metílico do ácido <i>cis</i> -cinâmico	27,5	1,1
10,2	éster metílico do ácido <i>trans</i> -cinâmico	61,9	4,5
23,5	óxido de trifetilfosfano	5,9	94,2

CG do produto bruto antes da agitação com solução de NaHSO₃**CG do produto bruto após agitação com solução de NaHSO₃**

Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %	
		antes da agitação	após agitação
2,2	benzaldeído	5,3	0,8
8,9	éster metílico do ácido <i>cis</i> -cinâmico	28,0	33,0
10,2	éster metílico do ácido <i>trans</i> -cinâmico	58,8	64,2
23,5	óxido de trifenilfosfano	7,9	2,0

CG do destilado (fração 1)**CG do destilado (fração 2)****CG do destilado (fração 3)**

Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %		
		1. fração	2. fração	3. fração
2,2	benzaldeído	4,9	0,5	0,1
8,9	éster metílico do ácido <i>cis</i> -cinâmico	49,7	35,0	19,3
10,2	éster metílico do ácido <i>trans</i> -cinâmico	50,3	64,5	80,6

CG do resíduo da destilação

Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
2,2	benzaldeído	0,1
8,9	éster metílico do ácido <i>cis</i> -cinâmico	3,1
10,2	éster metílico do ácido <i>trans</i> -cinâmico	32,8
23,5	óxido de trifenilfosfano	64,0

Monitoramento da digestão com *n*-heptano por CCD

Condições da CCD:

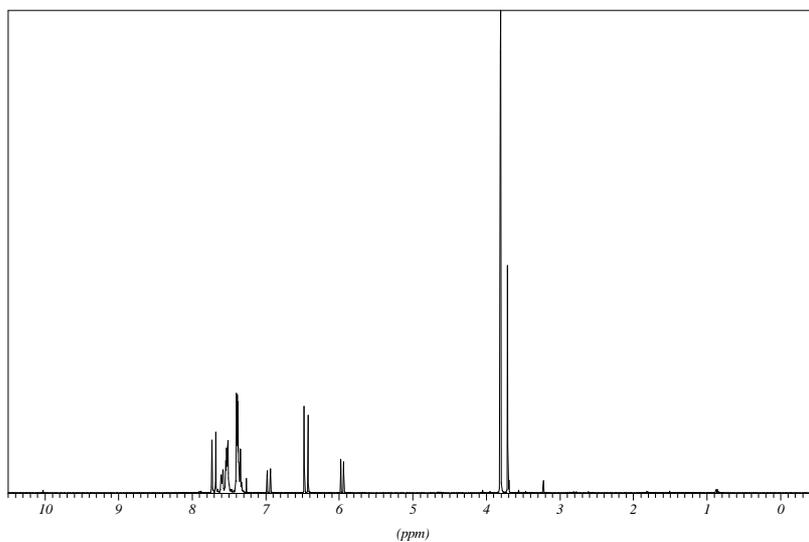
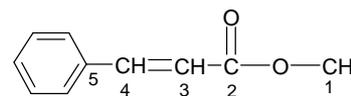
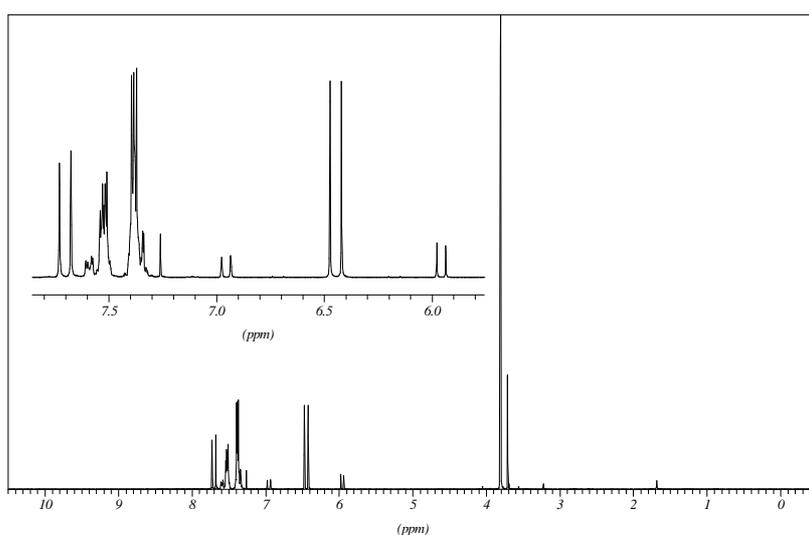
adsorvente: folha de CCD de alumínio (silica gel 60), F₂₅₄eluente: éster etílico do ácido acético/*n*-heptano 1 : 9

visualização: UV

R _f	Substância
0,44	éster metílico do ácido cinâmico
0,44	benzaldeído
0,70	trifenilfosfano (sua presença nestas soluções não é esperada)
0,09	óxido de trifenilfosfano

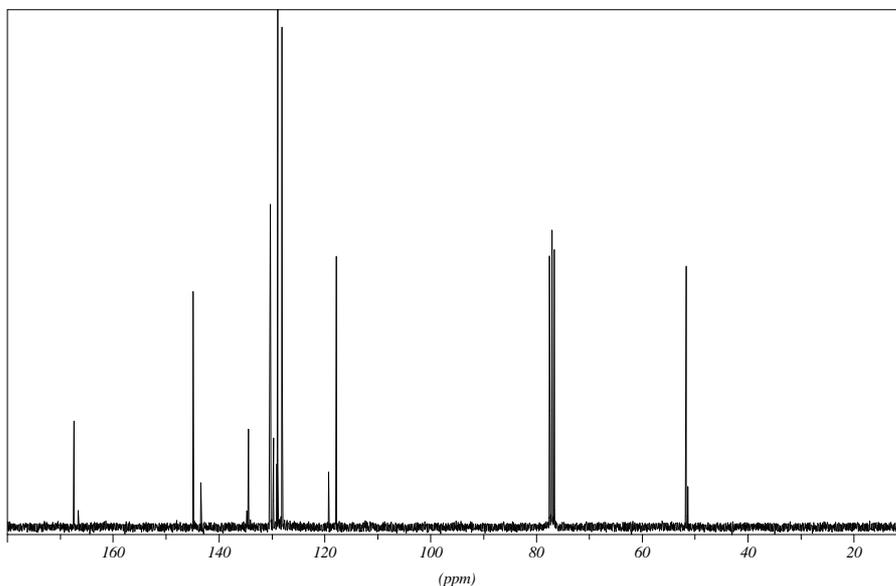
Preparação de amostra:

As soluções de *n*-heptano obtidas durante a digestão podem ser utilizadas diretamente para CCD.

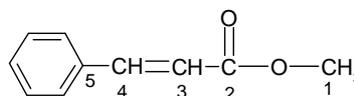
Espectro de RMN ^1H do produto bruto (300 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^1H do produto puro (fração 3 da destilação) (300 MHz, CDCl_3)**

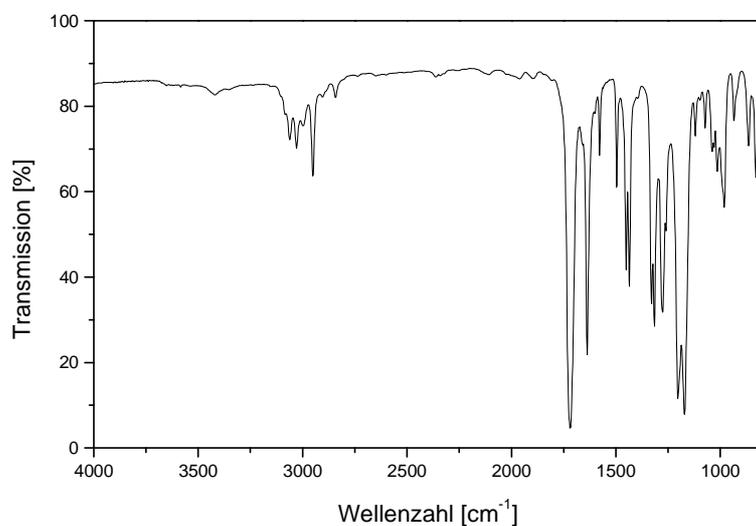
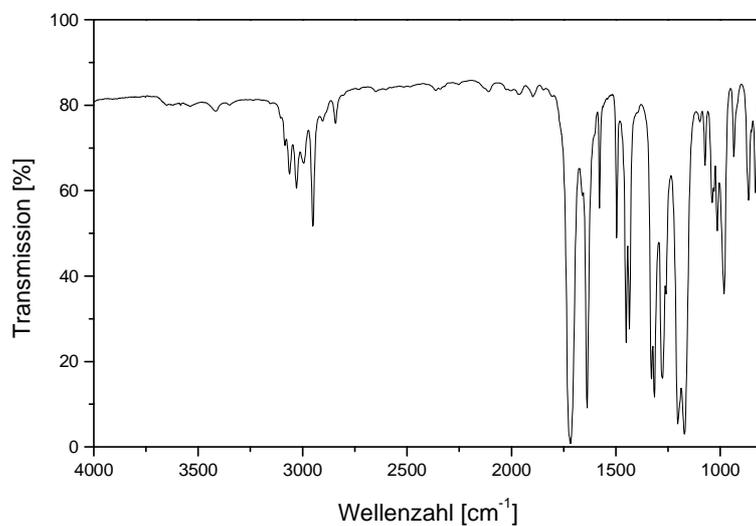
δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
3,71	S	3	1-H (<i>cis</i>)
3,81	S		1-H (<i>trans</i>)
5,96 ($J = 12,6$)	D	1	3-H (<i>cis</i>)
6,45 ($J = 16,0$)	d		3-H (<i>trans</i>)
6,96 ($J = 12,6$)	d	1	4-H (<i>cis</i>)
7,71 ($J = 16,0$)	d		4-H (<i>trans</i>)
7,30-7,60	m	5	H de areno
7,26			solvente

A integração dos sinais leva a uma proporção de isômeros *cis* : *trans* de 17 : 83.

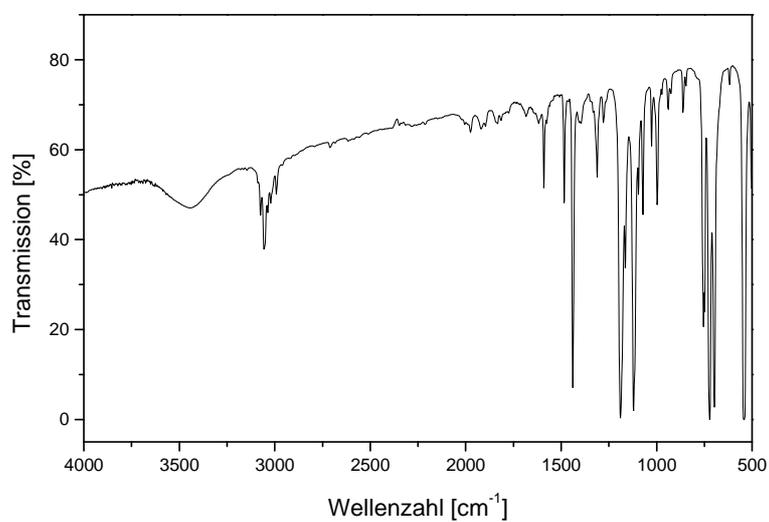
Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (fração 3 da destilação) (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição (<i>cis + trans</i>)
51,36 51,69	C-1
117,80 119,28	C-3
128,03 128,07 128,88 129,08 129,71 130,29	C de areno, com exceção de C-5
134,39 134,76	C-5
143,39 144,86	C-4
166,48 167,41	C-2
76,5-77,5	solvente



Espectro de Infravermelho do produto bruto (filme)**Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)**

(cm ⁻¹)	Atribuição
3050, 3030	Estiramento C – H, areno e alceno
2950, 2850	Estiramento C – H, alceno
1720	Estiramento C = O, éster
1640	Estiramento C = C, alceno
1580, 1495	Estiramento C = C, areno

Espectro de Infravermelho do óxido de trifenilfosfano isolado (KBr)

(cm ⁻¹)	Atribuição
3055	Estiramento C – H, areno
1585, 1485	Estiramento C = C, areno
1440	P – fenil