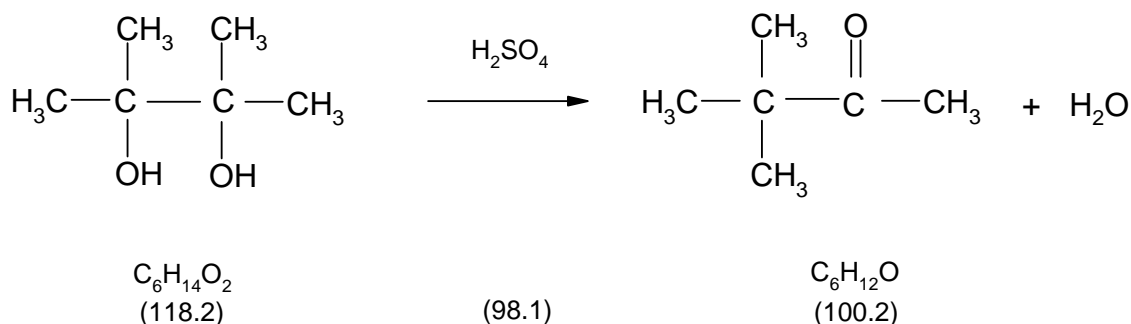


3028 Rearranjo de pinacol a pinacolona



Referência Bibliográfica

C. J. Collins, *Quart. Rev.* **1960**, *14*, 357

Classificação

Tipos de reação e classes das substâncias

rearranjo, rearranjo do pinacol, rearranjo Wagner-Meerwein, álcool, cetona

Técnicas de trabalho

extração e destilação simultânea (SDE), destilação em, coluna, agitação com barra de agitação magnética, aquecimento com banho de óleo

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)

Materiais

frasco de 100 mL de fundo redondo, frasco de 50 mL de fundo redondo, sistema para extração e destilação simultânea (SDE), dois agitadores magnéticos com aquecimento, duas barras de agitação magnética, coluna de Vigreux, sistema de destilação, dois banhos de óleo

Substâncias de Partida

Pinacol (pf 38-42 °C)	11,8 g (100 mmol)
Ácido sulfúrico (24%)	50 mL
Éter metil <i>terc</i> -buílico (pe 55 °C)	40 mL

Reação

São aquecidos 11,8 g (100 mmol) de pinacol com 50 mL de ácido sulfúrico 24% e 40 mL de éter metil *terc*-butílico, por 45 minutos em um sistema SDE.

Etapa final

Em um sistema de destilação combinado com uma coluna de Vigreux o solvente é destilado da fase orgânica sob pressão atmosférica. Após, o resíduo resultante é cuidadosamente

destilado por fracionamento no mesmo sistema, também sob pressão atmosférica. A fração com ponto de ebulição de 105 °C é o produto.

Rendimento: 7,3 g (72,9 mmol, 73%); pe 105 °C, líquido incolor

Comentários

É importante não utilizar ácido sulfúrico, o qual é mais diluído que 24%, caso contrário, alguns dos produtos de eliminação como 2,3-dimetil-but-3-en-2-ol (ou do rearranjo de isômeros), podem ser formados. Este subproduto tem ponto de ebulição mais elevado (115-117 °C) e permanece no resíduo, quando a destilação é conduzida cuidadosamente (ver caracterização).

Gerenciamento dos resíduos

Reciclagem

O éter metil *tert*-butílico destilado da mistura reacional é coletado e redistilado.

O ácido sulfúrico da mistura reacional pode ser reutilizado aproximadamente 5 vezes para este procedimento.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa ácida	neutralizar com solução de NaOH diluída, então: mistura de solvente aquoso, livre de halogênios
resíduo de destilação	solventes orgânicos, livre de halogênios

Tempo

2-3 horas

Possível Intervalo

Antes da destilação

Grau de dificuldade

Fácil

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)

Materiais

frasco de 50 mL de fundo redondo, frasco de 25 mL de fundo redondo, sistema para extração e destilação simultânea (SDE), dois agitadores magnéticos com aquecimento, duas barras de agitação magnética, coluna de Vigreux, sistema de destilação, dois banhos de óleo

Substâncias de Partida

Pinacol (pf 38-42 °C)	1,18 g (10,0 mmol)
Ácido sulfúrico (24%)	12 mL
Éter metil <i>tert</i> -butílico (pe 55 °C)	30 mL

Reação

São aquecidos 1,18 g (10 mmol) de pinacol com 12 mL de ácido sulfúrico 24% e 30 mL de éter metil *tert*-butílico, por 45 minutos, em um sistema SDE

Etapa final

Em um sistema de destilação combinado com uma coluna de Vigreux o solvente é destilado da fase orgânica sob pressão atmosférica. Após, o resíduo resultante é cuidadosamente destilado por fracionamento em um sistema de destilação também a pressão atmosférica. A fração com ponto de ebulição de 105 °C é o produto.

Rendimento: 621 mg (6,19 mmol, 62%); pe 105 °C, líquido incolor

Comentários

É importante não utilizar ácido sulfúrico, o qual é mais diluído que 24%, caso contrário, alguns dos produtos de eliminação como 2,3-dimetil-but-3-en-2-ol (ou do rearranjo de isômeros), podem ser formados. Este subproduto tem ponto de ebulição mais elevado (115-117 °C) e permanece no resíduo, quando a destilação é conduzida cuidadosamente (ver caracterização).

Gerenciamento dos resíduos**Reciclagem**

O éter metil *tert*-butílico destilado da mistura reacional é coletado e redistilado.

O ácido sulfúrico da mistura reacional pode ser reutilizado aproximadamente 5 vezes para este procedimento.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa ácida	neutralizar com solução de NaOH diluída, então: mistura de solvente aquoso, livre de halogênios
resíduo de destilação	solventes orgânicos, livre de halogênios

Tempo

2-3 horas

Intervalo Intervalo

Antes da destilação

Grau de dificuldade

Fácil

Caracterização**CG**

Preparo da amostra:

Duas gotas da fase orgânica da mistura reacional são diluídas em 2 mL de éter metil *tert*-butílico. São injetados 2 µL dessa solução.

Uma gota do produto destilado é dissolvida em 2 mL de éter metil *tert*-butílico. São injetados 2 µL dessa solução.

Condições (CG):

Coluna: Macherey and Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, comprimento 25 m, di 0,32 mm, filme 0,25 µm

Injetor: Gerstel KAS, injetor 250 °C; injeção split 1:20, volume injetado 2 µL

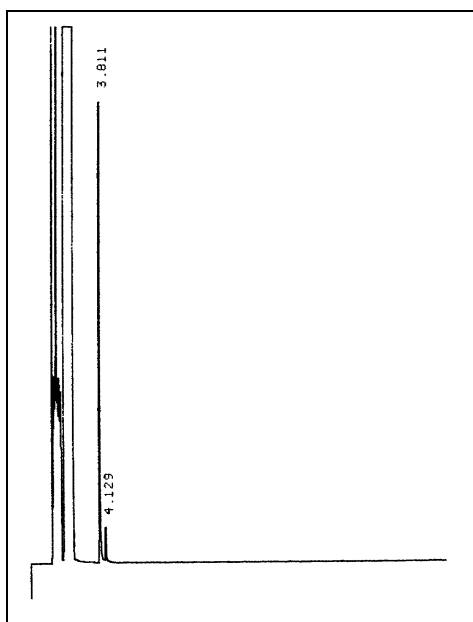
Gás de arraste: nitrogênio, pressão pré-coluna 62 kPa, fluxo 1,04 mL/min

Forno: isotérmica a 50 °C

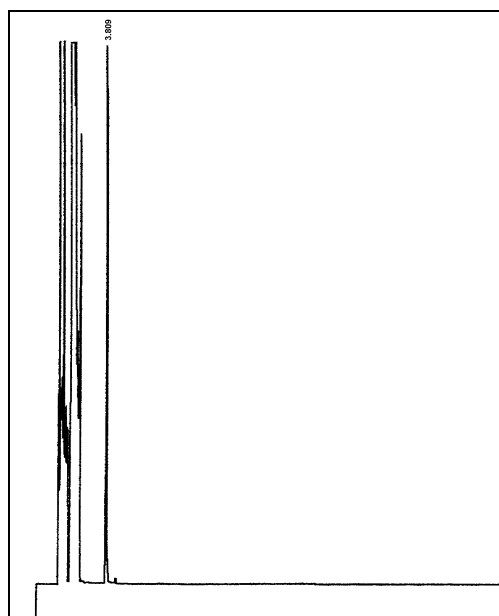
Detector: FID, 275 °C

A concentração percentual foi calculada a partir das áreas de pico.

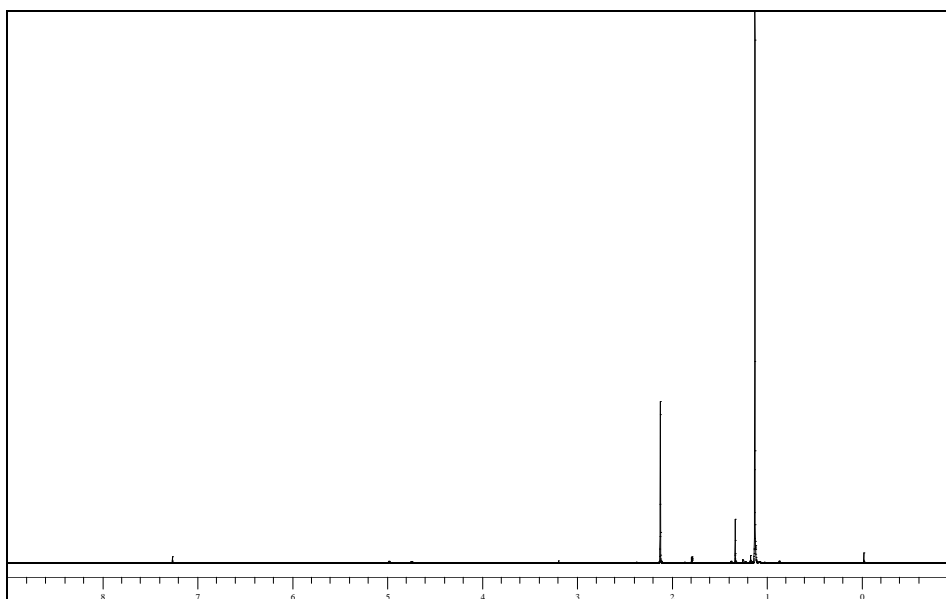
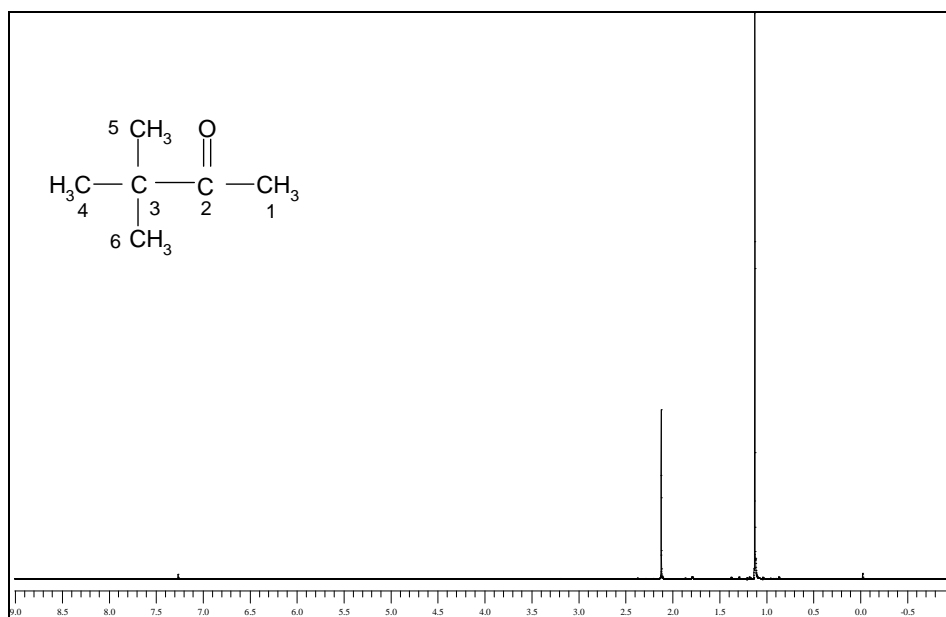
CG do produto bruto



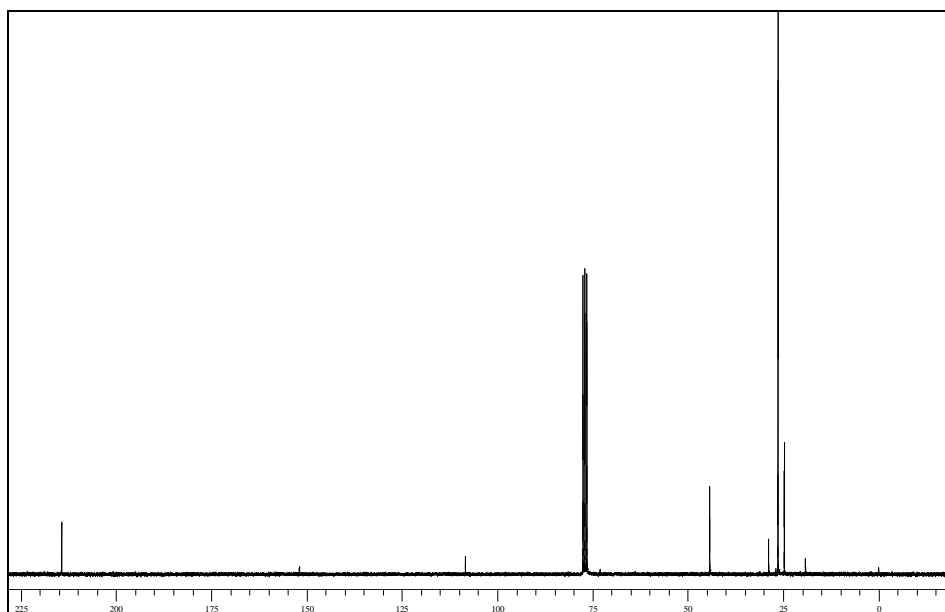
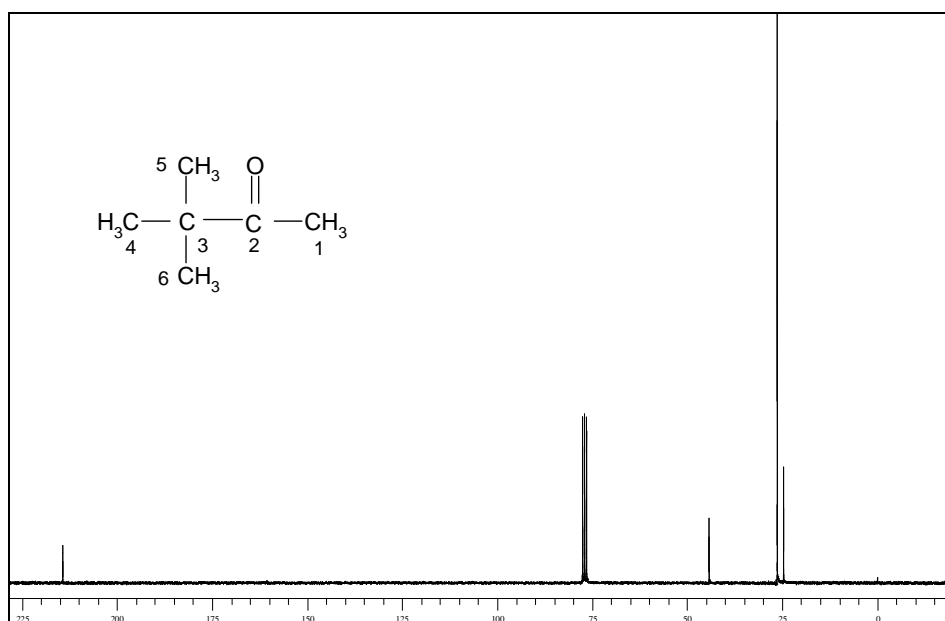
CG do produto puro



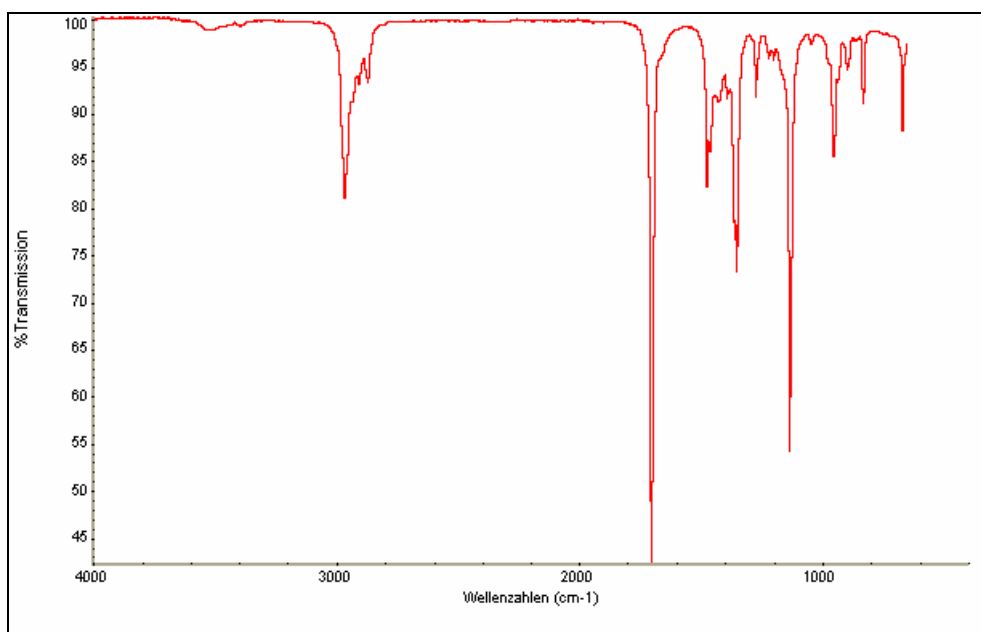
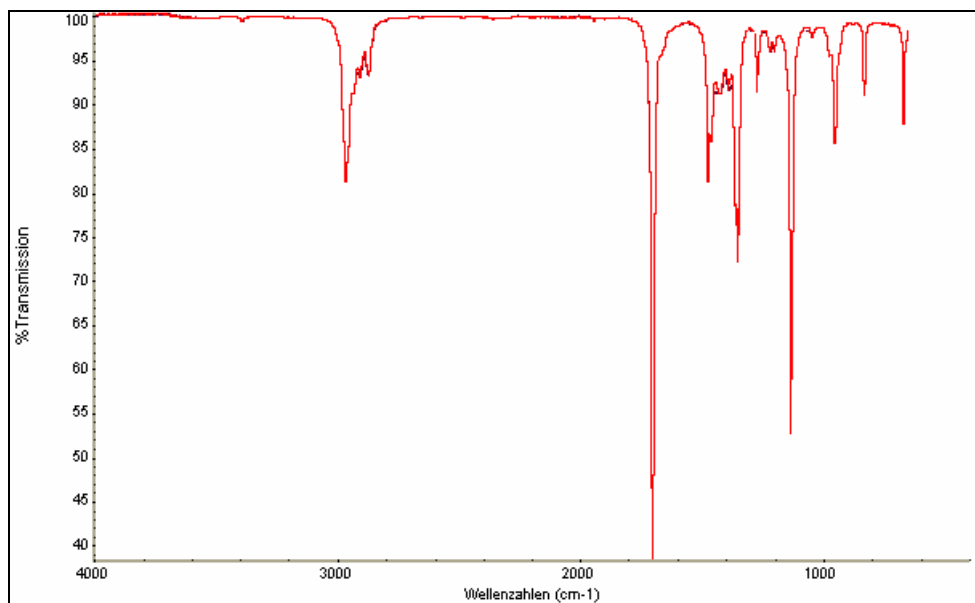
Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %	
		produto bruto	produto puro
3,8	produto (pinacolona) determinado por GC/MS, m/z: 100, 85, 57	92,5	100
4,1	sub produto (2,3-dimetil-but-3-en-2-ol) determinado por GC/MS, m/z: 100, 85, 67, 59, 57, 53	7,5	

Espectro de RMN ^1H do produto bruto (250 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^1H do produto puro (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
1,12	s	9	4-H, 5-H, 6-H
2,12	s	3	1-H

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (62,5 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (62,5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Atribuição
24,6	C-1
26,3	C-6, C-4, C-5
44,3	C-3
214,3	C=O
76,5-77,5	solvente

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

(cm ⁻¹)	Atribuição
2969, 2874	estiramento C-H-, alcano
1705	estiramento C=O-, cetona
1355, 1365	bandas características para grupos <i>terc</i> -butil