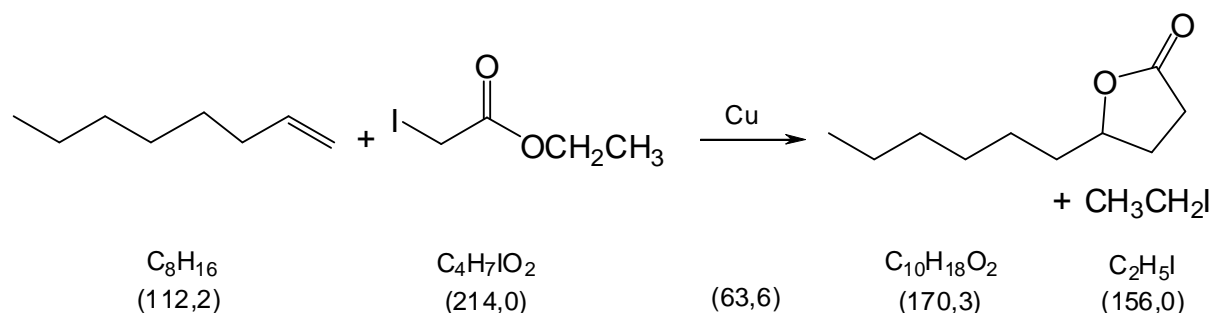


4004 Síntese de γ -decalactona a partir de 1-octeno e éster etílico do ácido iodoacético



Classificação

Tipos de reações e classes de substâncias

adição de alcenos, reação radicalar, reação de fechamento do anel
 alqueno, éster de ácido carboxílico halogenado, lactona

Técnicas de trabalho

trabalho com gás protetor, agitação com agitador magnético, aquecimento sobre refluxo, evaporação em rotaevaporador, filtração, destilação sobre pressão reduzida, aquecimento em banho de óleo

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)

Materiais

Balão de dois bocais de 50 mL, suprimento de gás protetor, condensador de refluxo, aquecedor com agitador magnético, agitador magnético, rotaevaporador, bomba de vácuo, aparelho de microdestilação, banho de óleo.

Substâncias de Partida

1-Octeno (PE 121 °C)	1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol)
Éster etílico do ácido iodoacético (PE 73-74 °C/ 21 hPa)	2,78 g (1,54 mL, 13,0 mmol)
Pó de cobre (finamente pulverizado, > 230 mesh ASTM)	1,53 g (24,0 mmol)
Éter metil <i>tert</i> -butílico (PE 55 °C)	35 mL

Reação

Em um balão de dois bocais de 50 mL com agitador magnético e um condensador de refluxo, conectado a uma tubulação de gás de proteção, 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) de 1-octeno são misturados com 2,78 g (1,54 mL, 13,0 mmol) de éster etílico do ácido iodoacético e 1,53 g (24,0 mmol) de pó de cobre, sob uma atmosfera de gás de proteção. A seguir a mistura reacional é agitada em banho a 130 °C, sob gás de proteção por 2 horas sob refluxo.

Etapa final

A mistura reacional é resfriada a temperatura ambiente, diluída com 20 mL de éter metil *tert*-butílico, agitada por 5 minutos e filtrada. O pó de cobre no filtro é lavado três vezes com 5 mL de éter metil *tert*-butílico. As soluções do filtrado e lavagem são combinadas e o solvente é evaporado em rotaevaporador. Permanece um resíduo líquido no balão, que é produto bruto. Rendimento bruto: 1,5 g

O produto bruto é destilado fracionadamente em um aparelho de microdestilação sob pressão reduzida.

Rendimento: 1,30 g (7,63 mmol, 77%); temperatura do termostato de 85 °C ($4,8 \cdot 10^{-2}$ hPa, temperatura do banho de 120 °C), líquido incolor; $n_D^{20} = 1,4508$

Gerenciamento dos resíduos**Disposição dos resíduos**

Resíduo	Disposição
Éter metil <i>tert</i> -butílico evaporado (pode conter iodoetano)	solvente orgânico contendo halogênios
Resíduo da destilação	solvente orgânico contendo halogênios
Pó de cobre	resíduo sólido livre de mercúrio

Tempo

6 horas

Possíveis intervalos

Após o aquecimento e antes da destilação

Grau de dificuldade

Fácil

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)**Materiais**

Balão de dois bocais de 100 mL, suprimento de gás protetor, condensador de refluxo, aquecedor com agitador magnético, agitador magnético, rotaevaporador, bomba de vácuo de alta potência, aparelho de microdestilação, banho de óleo.

Substâncias de Partida

1-Octeno (PE 121 °C)	11,2 g (15,6 mL, 100 mmol)
Éster etílico do ácido iodoacético (PE 73-74 °C/ 21 hPa)	27,8 g (15,4 mL, 130 mmol)
Pó de cobre (finamente pulverizado, > 230 mesh ASTM)	15,3 g (240 mmol)
Éter metil <i>tert</i> -butílico (PE 55 °C)	130 mL

Reação

Em um balão de dois bocais de 100 mL com agitador magnético e um condensador de refluxo, conectado a uma tubulação de gás de proteção, 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) de 1-octeno são misturados com 27,8 g (15,4 mL, 130 mmol) de éster etílico do ácido iodoacético e 15,1 g (240 mmol) de pó de cobre, sob uma atmosfera de gás de proteção. A seguir a mistura reacional é agitada em banho a 130 °C sob gás de proteção por 6 horas sob refluxo.

Etapa final

A mistura reacional é resfriada à temperatura ambiente, diluída com 30 mL de éter metil *tert*-butílico, agitada por 5 minutos e filtrada. O pó de cobre no filtro é lavado quatro vezes com 25 mL de éter metil *tert*-butílico. As soluções do filtrado e lavagem são reunidas e o solvente é evaporado em rotaevaporador. O resíduo líquido resultante é o produto bruto.

Rendimento bruto: 15,9 g

O produto bruto é destilado fracionadamente sob pressão reduzida.

Rendimento: 13,5 g (79,3 mmol, 79%); temperatura do termostato de 70 °C ($1,7 \cdot 10^{-2}$ hPa, temperatura do banho de 120 °C), líquido incolor; $n_D^{20} = 1,4508$

Comentários

Caso durante o procedimento for processada a destilação da mistura reacional diretamente, utilizando uma coluna de 10 cm, sem o emprego de éter metil *tert*-butílico, o rendimento é de apenas 49%.

Gerenciamento dos resíduos

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
Éter metil <i>tert</i> -butílico evaporado (pode conter iodoetano)	solvente orgânico contendo halogênios
Resíduo da destilação	solvente orgânico contendo halogênios
Pó de cobre	resíduo sólido livre de mercúrio

Tempo

11 horas

Possíveis Intervalos

Após o aquecimento e antes da destilação

Grau de dificuldade

Fácil

Caracterização

Monitoramento da reação por CG

Preparação da amostra:

Usando uma pipeta de Pasteur, uma gota da mistura reacional é retirada, diluída com 10 mL de diclorometano e, a partir desta solução, são injetados 0,2 μ L.

GC-conditions:

Coluna: DB-1, 28 m, diâmetro interno de 0,32 mm, filme de 0,25 μ m

Injeção: Injeção direta na coluna

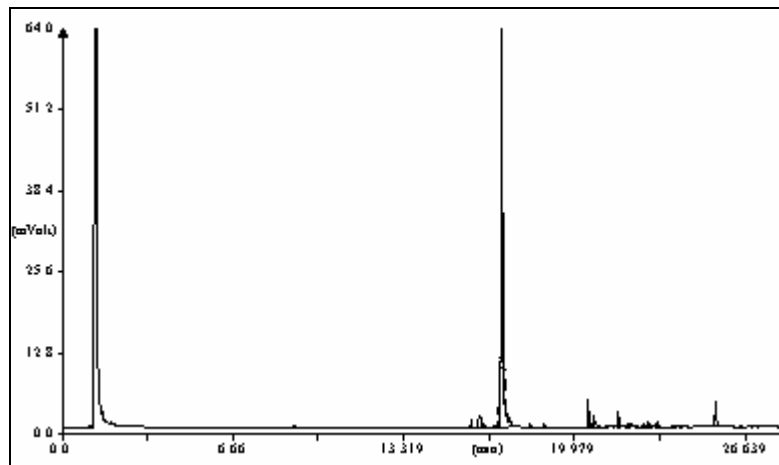
Gás carreador: hidrogênio (40 cm/s)

Forno: 40 °C (5 min), 10 °C/min até 240 °C (40 min)

Detector: FID, 270 °C

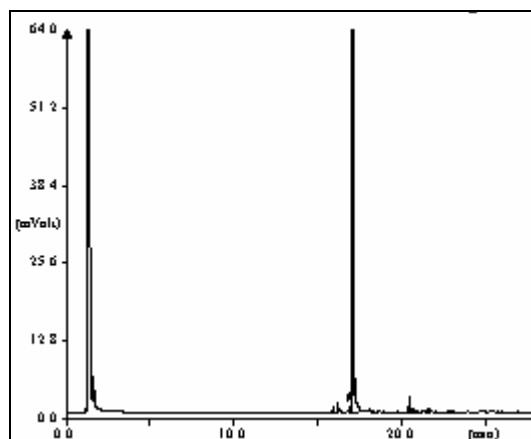
Concentração percentual foi calculada a partir das áreas dos picos.

CG do produto bruto



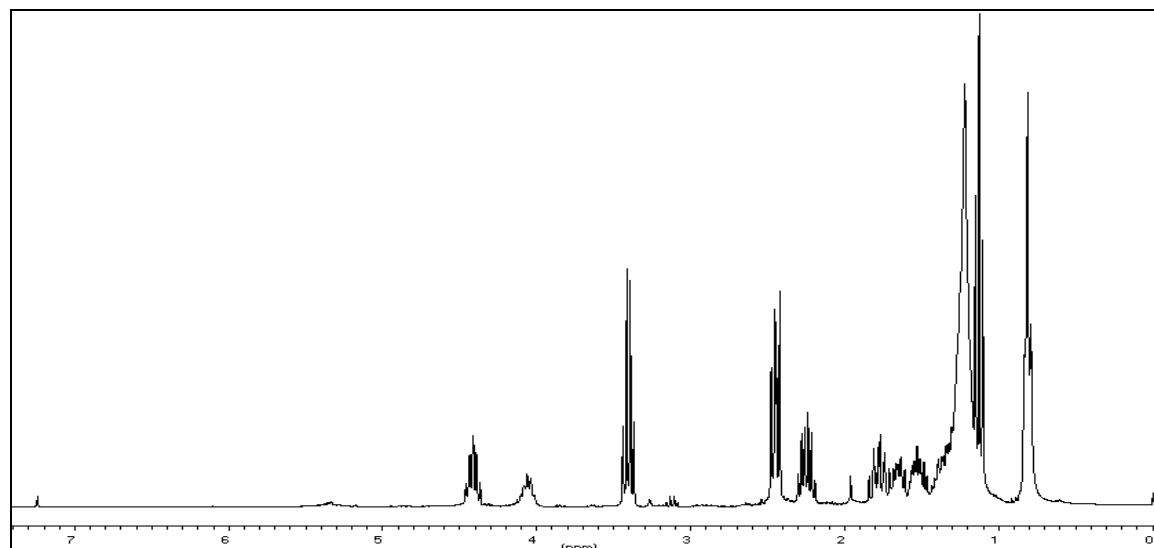
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
17,15	produto	86,4
16,29	produto adicional	2,2
	outras impurezas	cada < 1,6

CG do produto puro

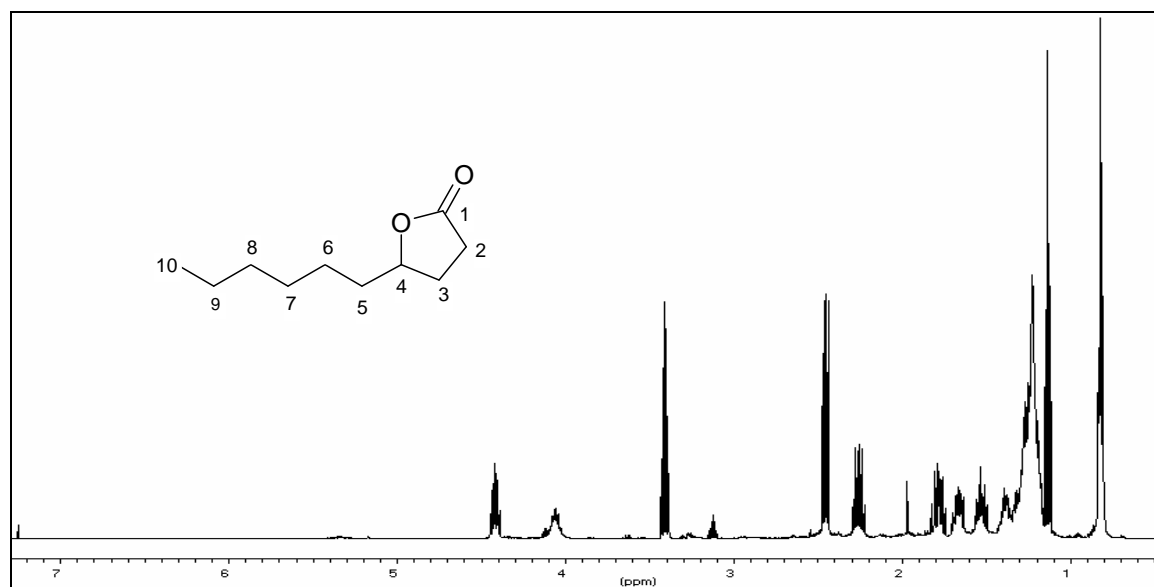


Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
17,09	produto	93,4
	impurezas	cada < 2

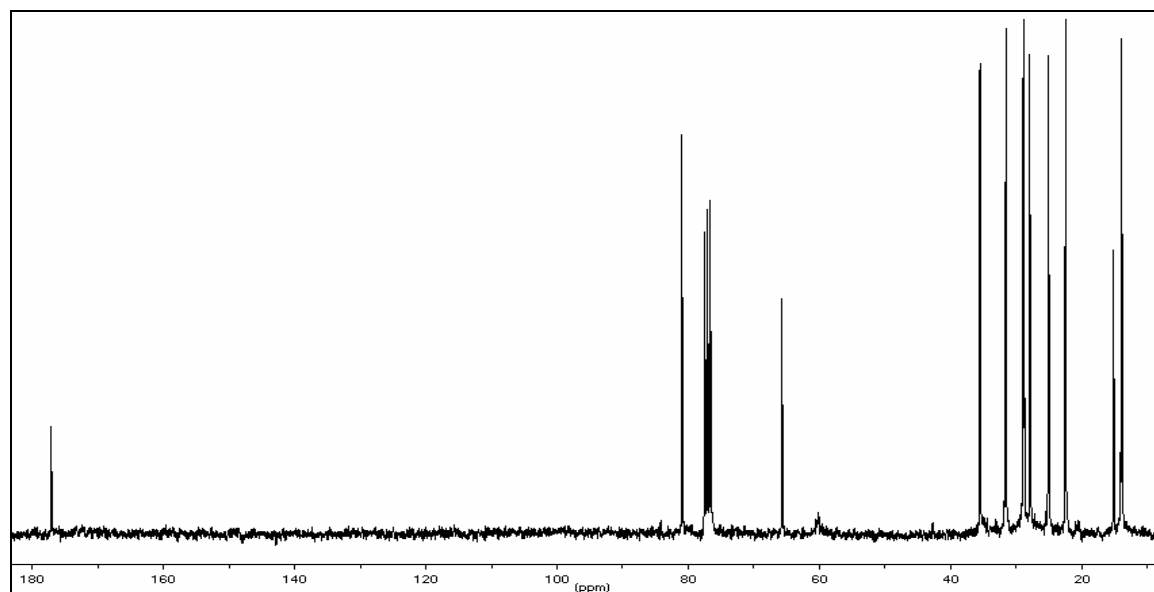
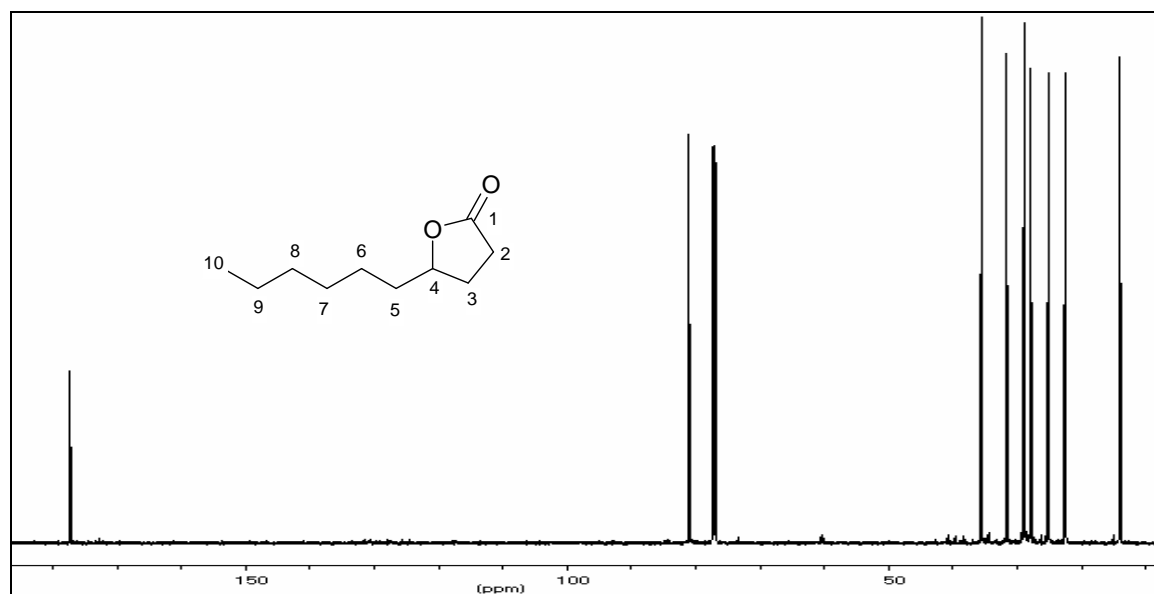
Espectro de RMN ^1H do produto bruto (300 MHz, CDCl_3)



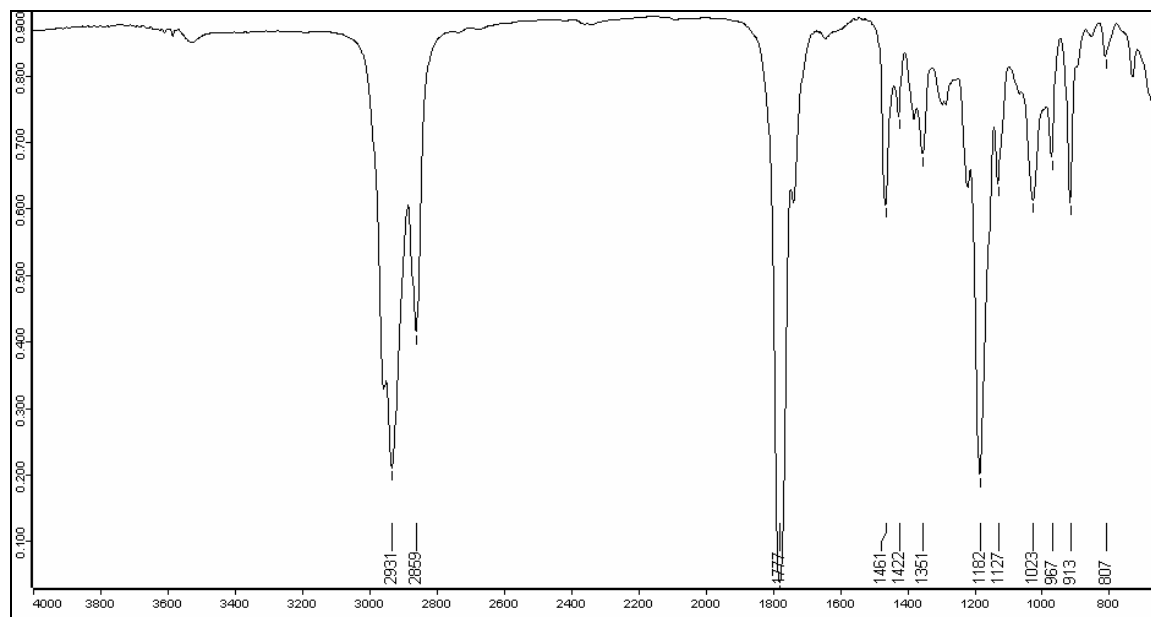
Espectro de RMN ^1H do produto puro (500 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
4,33	tt	1	4-H
2,36	dd	2	2-H
2,18	m	1	5-H _a
1,77-1,39	m	3	3-H, 5-H _b
1,20-1,12	m	8	6-H a 9-H
0,74	t	3	10-H

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (75,5 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (125,7 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Atribuição
177,1	C-1
80,9	C-4
35,4	C-2
31,5	C-3
29,0-27,9	C-6 a C-8
25,0	C-5
22,4	C-9
13,9	C-10
76,5-77,5	solvente

Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)

(cm^{-1})	Atribuição
2931, 2859	Estiramento C-H, alceno
1777	Estiramento C=O, éster, lactona