



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

# **QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL I**

**Prof. Dr. Claudio C. Silveira  
Samuel R. Mendes**

**Santa Maria**

## **APRESENTAÇÃO**

Esta apostila visa à orientação dos alunos de Química Orgânica Experimental. Nesta disciplina serão executadas experiências que permitirão ao acadêmico estudar os princípios e as técnicas básicas necessárias para o trabalho em um laboratório de química orgânica, bem como reforçar os aspectos teóricos de cada assunto.

# ÍNDICE

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>II</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>III</b>
<b>REGRAS DE SEGURANÇA</b> .....	<b>1</b>
RISCOS MAIS COMUNS.....	1
ACIDENTES MAIS COMUNS EM LABORATÓRIOS E PRIMEIROS SOCORROS.....	1
NORMAS DE SEGURANÇA.....	2
<b>RELATÓRIOS</b> .....	<b>3</b>
ORGANIZAÇÃO.....	3
FORMATAÇÃO.....	4
<b>EXPERIÊNCIAS</b> .....	<b>5</b>
EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ATIVOS.....	5
PREPARAÇÃO DA ACETANILIDA .....	6
PREPARAÇÃO DA P-NITROANILINA .....	7
SÍNT. DOS ANALG. PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULÇINA-Parte I .....	8
SÍNT. DOS ANALG. PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULÇINA-Parte II .....	9
SÍNT. DOS ANALG. PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULÇINA-Parte III .....	10
PREPARAÇÃO DE 1-BROMOBUTANO .....	11
PREPARAÇÃO DE 2-CLORO-2-METILPROPANO .....	12
IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS VIA REAÇÕES QUÍMICAS .....	13
PREPARAÇÃO DO CICLOEXENO .....	14
PREPARAÇÃO DE CICLOEXANODIOL CIS .....	15
PREPARAÇÃO DE CICLOEXANODIOL TRANS.....	16
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO.....	17
PREPARAÇÃO DE BENZALACETOFENONA.....	18
PREPARAÇÃO DA BENZILIDENOACETONA .....	19
PREPARAÇÃO DA DIBENZILIDENOACETONA .....	20
PREPARAÇÃO DA BENZOÍLA.....	21
PREPARAÇÃO DO ACETATO DE ISOAMILA .....	22
PREPARAÇÃO DO ADIPATO DE DIETILA.....	23
PREPARAÇÃO DO SALICILATO DE METILA.....	24
OBTENÇÃO DE B-HALOESTIRENOS.....	25
PREPARAÇÃO DA CICLOPENTANONA-2-CARBOXILATO DE SÓDIO.....	26
PREPARAÇÃO DO TRANS-CINAMATO DE ETILA .....	27
OXIDAÇÃO DA ACETOFENONA COM HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	28
OXIDAÇÃO DE METIL CETONAS .....	29
EXTRAÇÃO DA TRIMIRISTINA .....	30
<b>BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA</b> .....	<b>31</b>

# REGRAS DE SEGURANÇA

Em qualquer curso experimental é extremamente importante a familiaridade com os fundamentos de segurança. Em geral, um acidente ocorre quando menos se espera, mas se forem adotadas as regras básicas de segurança pode-se diminuir a um mínimo os riscos de acidente. Embora não seja possível enumerar aqui todas as causas possíveis de acidente num laboratório, existem certos cuidados que devem ser observados.

## **RISCOS MAIS COMUNS**

- Uso de substâncias **TÓXICAS, CORROSIVAS, INFLAMÁVEIS, EXPLOSIVAS, VOLÁTEIS, ETC...**
- Manuseio de material de vidro;
- Trabalho a temperaturas elevadas;
- Trabalho a pressões diferentes da atmosférica;
- Uso de fogo;
- Uso de eletricidade.

## **ACIDENTES MAIS COMUNS EM LABORATÓRIOS E PRIMEIROS SOCORROS**

**A) QUEIMADURAS TÉRMICAS** - causadas por calor seco (chama e objetos aquecidos)

**A1) Tratamento para queimaduras leves** - pomada picrato de butesina, paraqueimol, furacim solução, etc.

**A2) Tratamento para queimaduras graves** - elas devem ser cobertas com gaze esterilizada umedecida com solução aquosa de bicarbonato de sódio a 1%, ou soro fisiológico, encaminhar logo à assistência médica.

**B) QUEIMADURAS QUÍMICAS** - causadas por ácidos, álcalis, fenol, etc.

**B1) Por ácidos:** lavar imediatamente o local com água em abundância. Em seguida, lavar com solução de bicarbonato de sódio a 1% e, novamente com água.

**B2) Por álcalis:** lavar a região atingida imediatamente com água. Tratar com solução de ácido acético a 1% e, novamente com água .

**B3) Por fenol:** lavar com álcool absoluto e, depois com sabão e água.

**ATENÇÃO:** Não retire corpos estranhos ou graxas das lesões - Não fure as bolhas existentes. Não toque com as mãos a área atingida. Procure um médico com brevidade.

**C) QUEIMADURAS NOS OLHOS**

Lavar os olhos com água em abundância ou, se possível, com soro fisiológico, durante vários minutos, e em seguida aplicar gazes esterilizada embebida com soro fisiológico, mantendo a compressa, até consulta a um médico.

#### **D) ENVENENAMENTO POR VIA ORAL**

**A droga não chegou a ser engolida.** Deve-se cuspir imediatamente e lavar a boca com muita água. Levar o acidentado para respirar ar puro.

**A droga chegou a ser engolida.** Deve-se chamar um médico imediatamente. Dar por via oral um antídoto, de acordo com a natureza do veneno.

#### **E) INTOXICAÇÃO POR VIA RESPIRATÓRIA**

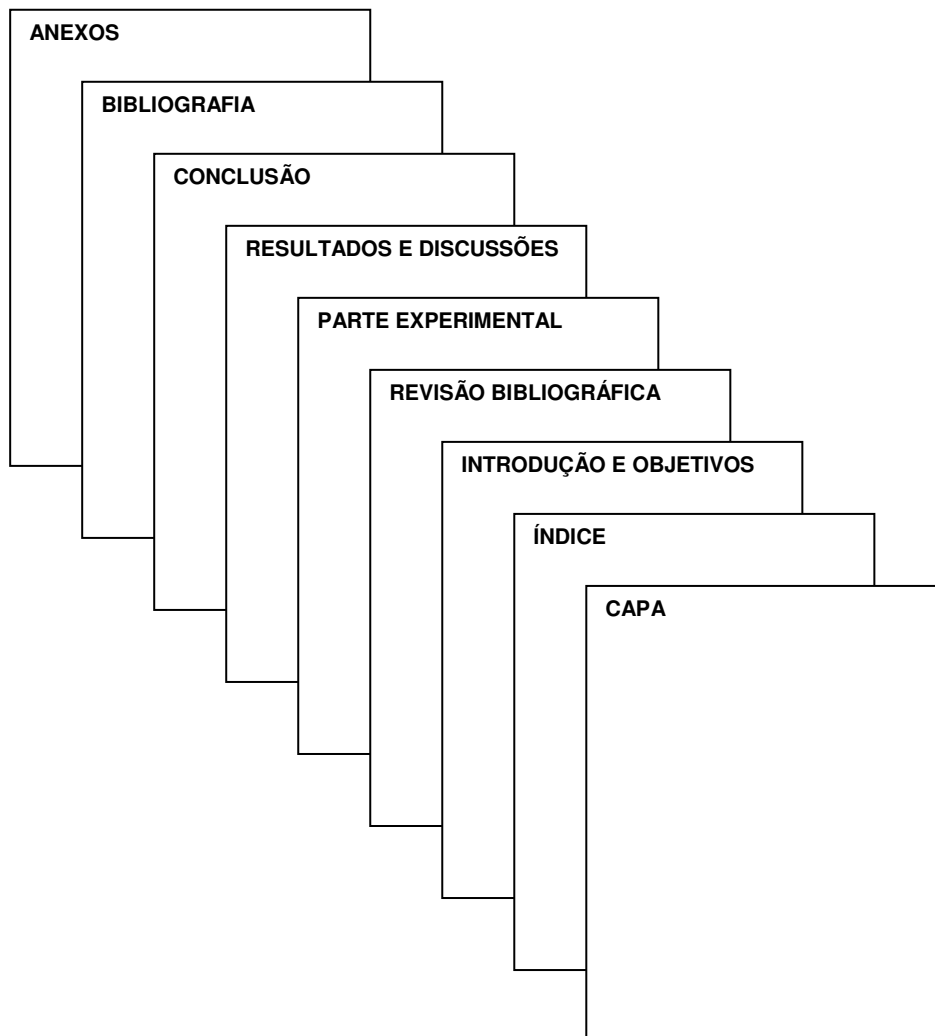
Retirar o acidentado para um ambiente arejado, deixando-o descansar.  
Dar água fresca. Se recomendado, dar o antídoto adequado.

### ***NORMAS DE SEGURANÇA***

- A) Siga rigorosamente as instruções específicas do professor;
- B) **NÃO FUMAR, NÃO COMER E NÃO BEBER** no laboratório;
- C) Não pipetar produto algum com a boca;
- D) Nunca trabalhar sozinho no laboratório;
- E) Ao aquecer qualquer substância deve-se virar a extremidade aberta do frasco para onde **NÃO** houver pessoas;
- F) Evitar o contato de qualquer substância com a pele;
- G) Sempre que for diluir um ácido, adicione-o lentamente, **SOBRE** a água com agitação. **NUNCA** o contrário.
- H) Ler toda técnica, não começar a executá-la se houver dúvidas;
- I) Utilizar equipamentos de proteção individual (EPI):
  - Avental
  - Protetores faciais
  - Óculos
  - Máscaras para gases, etc...
  - Luvas

# RELATÓRIOS

## ORGANIZAÇÃO



### A) Capa

Deve conter o nome da instituição, com subordinação até professor (parte superior); título do trabalho; nome dos autores e por fim cidade e ano de realização do trabalho.

### B) Índice

Enumeração das principais divisões e sub-divisões do trabalho.

### C) Introdução e objetivos

O tema é apresentado e situado num contexto. Deve-se mencionar a importância do trabalho e apresentar os objetivos do trabalho.

#### **D) Revisão Bibliográfica**

Análise feita pelos autores do que foi pesquisado sobre o assunto em questão. O trabalho não deve limitar-se a aquisição e redação de fragmentos bibliográficos. Deve-se também apresentar o mecanismo das reações, quando este for conhecido.

#### **E) Parte Experimental**

Relatar o que foi executado na prática, de forma impessoal (voz passiva no tempo passado).

#### **F) Resultados e Discussões**

Apresentar os cálculos realizados, bem como discutir os resultados obtidos.

#### **G) Conclusão**

Reafirmar de maneira sintética a idéia principal, respondendo ao problema inicial (objetivo). Relatar as principais contribuições proporcionadas pelo trabalho.

#### **H) Referências Bibliográficas**

É o conjunto de indicações que possibilitam a identificação de documentos, publicações, no todo ou em parte, que foram utilizadas para a redação do relatório. Devem ser apresentados segundo os padrões da ABNT.

#### **I) Anexos**

Tem por finalidade esclarecer, provar ou confirmar idéias apresentadas no texto. Apresentam-se destacados deste para evitar a sua descontinuidade. Ex: espectros.

## ***FORMATAÇÃO***

Não há uma determinação quanto ao formato do texto na página. No entanto são usuais as seguintes características:

- Papel formato A4;
- Margens de 3,0 cm na parte superior e no lado esquerdo e de 2,0 na inferior e no lado direito;
- Espaço entre linhas de 1,5 cm;
- Fonte: Times New Roman, tamanho 12.

# EXPERIÊNCIAS

## EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ATIVOS

### Procedimento Experimental:

Preparar uma mistura com 1g de cada uma das substâncias:

<b>Ac. Benzóico</b>	P.F.: 121 - 122 °C	pKa = 4,2	solub.= 2,2 g / 100 ml H <sub>2</sub> O
<b>p-nitroanilina</b>	P.F.: 146 - 147 °C		solub.= 1,0g / 100 ml H <sub>2</sub> O
<b>Naftaleno</b>	P.F.: 80 - 81 °C		recrist. em Etanol (95 %)
<b>β-naftol</b>	P.F.: 122 - 123 °C	pKa = 9,5	

Colocar em uma ampola de separação a mistura com as quatro substâncias, dissolver em 50 ml de diclorometano e extrair 2 vezes com 15 ml de HCl 4M. Combinar as fases aquosas em um frasco marcado Aq. 01.

Extrair a fase orgânica 2 vezes com 15 ml de sol. de carbonato de sódio a 10 % e combinar os extratos aquosos em frasco marcado Aq. 02.

Extrair a fase orgânica 2 vezes com 15 ml de sol. de hidróxido de sódio 3M e combinar os extratos aquosos em frasco marcado Aq. 03.

Colocar a fase orgânica em um frasco (erlenmeyer) e secar com sulfato de magnésio anidro. Agitar e depois deixar a solução em repouso por alguns minutos. Os extratos aquosos devem ser neutralizados com HCl 4M ou NaOH 3M, sendo que, a neutralização com HCl deve ser feita sob resfriamento. Após a neutralização, o precipitado deve ser filtrado em funil de Buchner, lavando com água fria e secado ao ar. A fração orgânica deve ser filtrada, para se parar o sulfato de magnésio e o solvente evaporado por pressão reduzida.

Obter o peso das quatro frações e efetuar ainda:

**-Recristalização**

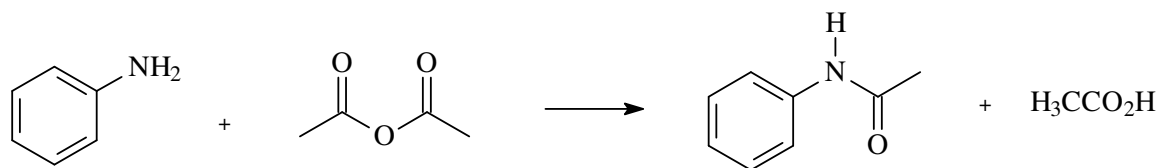
**-Verificar o Ponto de fusão**

**-Verificar o rendimento da extração**

**-Elaborar o relatório.**



## PREPARAÇÃO DA ACETANILIDA



Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Anilina	93g	3g			1,0022g/mL
Anidrido Acético	102g	2,7g			1,080g/mL
Água	-	-	25mL	-	-

### Procedimento Experimental:

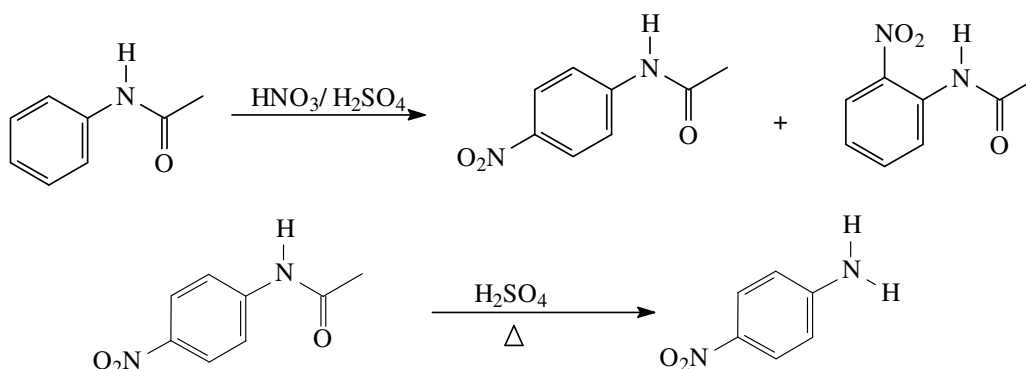
Em um erlenmeyer de 125 ml adicionar a Anilina (cuidado evitar contato), a água, e com adição cuidadosa (gota a gota) adicionar o anidrido acético.

Ao precipitado formado, adicionar 50 ml de água e aquecer até a dissolução completa do sólido e material oleoso. À mistura ainda quente pode ser adicionado carvão ativo e levar a temperatura de ebulição por alguns minutos.

Filtrar a quente por gravidade, lavar com água quente e resfriar para recristalização (acelerar em banho de gelo por 15 minutos).

Filtrar novamente os cristais formados, pesar, calcular o rendimento, verificar o ponto de fusão e colocar em frasco rotulado.

## PREPARAÇÃO DA P-NITROANILINA



Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Acetanilida	135g		-	0,0223	-
HNO <sub>3</sub>	-	-	2mL	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	5mL + 5mL	-	-

### Procedimento Experimental:

#### Primeira Etapa:

Em um erlenmeyer colocar a Acetanilida e 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.. Resfriar a mistura em banho de gelo e adicionar uma mistura de de 2 ml de HNO<sub>3</sub> + 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> previamente gelados.

A mistura de ácidos deve ser adicionada lentamente e em pequenas porções de 0,5 ml. O tempo de adição varia de 5-10 minutos mantendo a temperatura do meio reacional abaixo de 10°C. Deixar a mistura em repouso durante 10 minutos e adicionar 20 ml de água gelada. Observa-se a formação de uma suspensão de isômeros da p-nitroacetanilida e o-nitroacetanilida. Filtrar o sólido em funil de Buchner e lavar com pequenas porções de água gelada. Recristalizar usando EtOH.

(OBS: Na recrtistalização, a o-nitroacetanilida obtida ficará na fase líquida, enquanto que a p-nitroacetanilida ficará em forma de cristais)

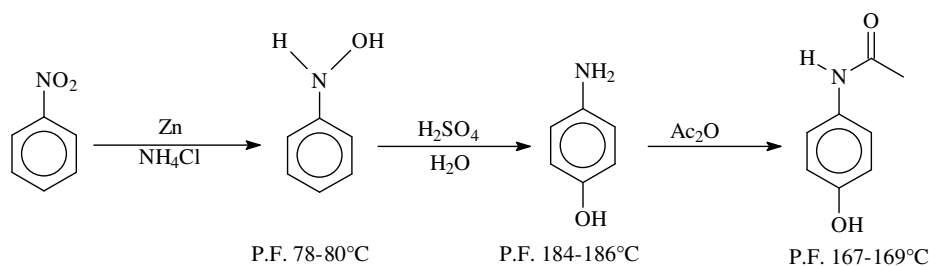
Rend. médio = 80%

#### Segunda Etapa: Hidrólise

Em um balão de fundo redondo, provido de condensador de refluxo, e agitação magnética, adicionar 2,0 g de p-nitroacetanilida e 10 ml de solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50%. Aquecer a refluxo por 20 min.. Adicionar ainda quente a mistura reacional sobre 50 ml de água fria, e neutralizar com solução de NaOH 20%. Resfriar o precipitado, filtrar em funil de Buchner lavando com água gelada. Recristalizar em etanol aquoso 1:1.

Rend. médio = 90%

# SÍNTESE DOS ANALGÉSICOS PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULÇINA ( Parte I )



## Procedimento Experimental:

### Síntese da N-fenil-hidroxilamina e do p-aminofenol:

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
NH <sub>4</sub> Cl		3,2			
H <sub>2</sub> O			100,0		
Nitrobenzeno		6,16			1,205
zinco em pó (90% pureza)		7,4g			

Em um béquer de 500mL colocar cloreto de amônio, água e nitrobenzeno recém destilado. Aquecer a solução sob vigorosa agitação magnética a 60°C numa chapa de aquecimento. Após desligar o aquecimento adicionar zinco em pó (90% de pureza), em pequenas porções de forma a manter a temperatura da solução em torno de 60-65°C (~10min.). Manter a solução sob vigorosa agitação por mais 15min e em seguida, ainda quente, filtrar num funil de Büchner para remover o óxido de zinco formado. Lavar o sólido com 15mL água quente e em seguida saturar o filtrado com cloreto de sódio (~25g) e resfriar num banho de gelo. Os cristais amarelos claros formados devem ser filtrados num funil de Büchner.

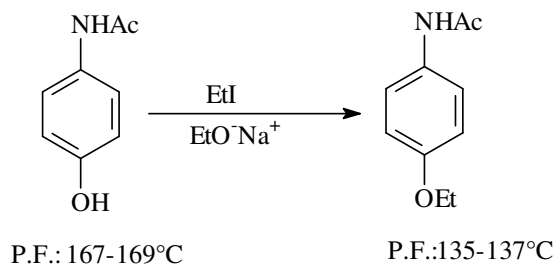
Em um béquer de 500mL contendo 40g de gelo picado, num banho de gelo, adicionar lentamente 15mL de ácido sulfúrico concentrado e em seguida 3,0g da N-fenil-hidroxilamina. Diluir a solução com 250mL de água e aquecer até a ebulição. Após 15 min a solução é resfriada e neutralizada com bicarbonato de sódio, saturada com cloreto de sódio e extraída com acetato de etila (3x 60mL). Secar a solução orgânica com MgSO<sub>4</sub>, filtrar e remover o solvente num rota-evaporador. Sólido de cor vinho.

### Síntese do paracetamol (acetaminofeno, p-hidroxiactanilida):

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
p-aminofenol		3,0			
água			8,0		
anidrido acético			3,3		

Em um erlenmayer de 125mL contendo o p-aminofenol e água, adicionar o anidrido acético, sob agitação contínua. Em seguida, aquecer a solução em banho-maria até a dissolução completa do sólido. Após 10 min resfriar a solução e colocar num banho de gelo para precipitação do paracetamol. Os cristais devem ser filtrados num funil de Büchner e lavados com água gelada para fornecer o produto cristalino de cor levemente rosada.

## SÍNTESE DOS ANALGÉSICOS PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULÇINA ( Parte II )



### Procedimento Experimental:

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Tylenol (750mg)					
Acetato de etila			40 + 10		

### Extração do paracetamol a partir do Tylenol® :

Triturar dois comprimidos de Tylenol® (750 mg/ cada) em um almofariz e transferi-los para um erlenmayer de 125mL. Adicionar o acetato de etila e agitar a suspensão vigorosamente. Manter a solução sob agitação por aproximadamente 5min e em seguida filtrar para um balão tarado. Lavar o resíduo com mais 10mL de acetato de etila e remover o solvente sob pressão reduzida. O produto é caracterizado pelo seu ponto de fusão.

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Etanol absoluto			10		
Sódio		0,4			
Paracetamol		2,5			
Iodeto de etila		3,8			1,900
Água			25		

### Síntese da fenacetina:

Em um balão de 100mL contendo etanol absoluto e equipado com condensador de refluxo, adicionar o sódio e agitar a solução até o consumo total do metal. Adicionar o paracetamol e em seguida o iodeto de etila, lentamente. A solução é aquecida por 50min mantendo um refluxo brando. Após este período adicionar, pelo topo do condensador, a água e a solução foi aquecida até a dissolução do precipitado formado. Esta, é então resfriada e colocada num banho de gelo para a precipitação da fenacetina. Filtrar o produto num funil de Büchner, fornece cristais levemente rosados. Caso a fenacetina esteja impura (muito colorida), recomenda-se que se faça recristalização utilizando carvão ativo.



## PREPARAÇÃO DE 1-BROMOBUTANO



Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
NaBr	103		-	0,29	-
Água	-	-	30	-	-
1-Butanol	74	18,5		0,25	0,81
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	25	-	-

### Procedimento Experimental:

Em um balão de fundo redondo adicionar o brometo de sódio e a água. Agitar até dissolução e adicionar o 1-butanol. Resfriar em banho de gelo e adicionar 25 ml de ácido sulfúrico conc. lentamente.

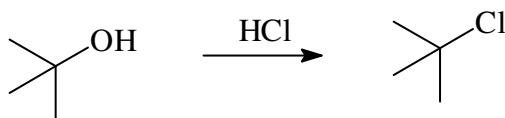
Adaptar ao sistema um condensador de refluxo e aquecer a mistura a temperatura de refluxo por 30 minutos, após realizar uma destilação simples. Destilar até que a temperatura alcance 110-115°C (formam-se duas fases). O resíduo deverá ser jogado sobre gelo.

Colocar o destilado em funil de separação, adicionar 25 ml de água e separar a fase orgânica.

Adicionar 25 ml de ác. sulfúrico gelado à fase orgânica de maneira a formar uma solução. Resfriar e colocar no funil de separação, distinguir a fase orgânica e separá-la. Lavar com água, após com solução 10% de NaOH. Secar com sulfato de magnésio.

Rend. médio = 17 g.

## PREPARAÇÃO DE 2-CLORO-2-METILPROPANO



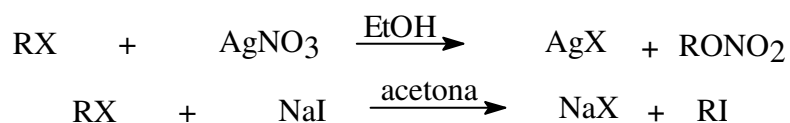
Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
HCl	-	-	25	-	-
Álcool t-butílico	74			0,081	0,775

### Procedimento Experimental:

Em béquer colocar sob resfriamento o HCl . Enquanto resfria o ácido, deve-se pesar o álcool t-butílico. Quando o ácido estiver frio colocá-lo em funil de separação e após adicionar o álcool que ao misturar formará uma solução turva.

Agitar o funil cuidadosamente liberando a pressão durante 20 minutos (tempo necessário para que a reação ocorra). Fazer a separação observando que a fase inferior é HCl conc. Lavar a fase orgânica com 10 ml de água, 10 ml de solução 5% de NaHCO<sub>3</sub>, e 10 ml de água devendo está última fase aquosa ser neutra, após secar com sulfato de magnésio. Filtrar, pesar e guardar em frasco rotulado na geladeira.

## IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS VIA REAÇÕES QUÍMICAS



### Procedimento Experimental:

#### Teste com solução de Nitrato de Prata

-Em um tubo de ensaio adicionar 2 gotas do 1-bromobutano (obtido na técnica anterior) e 2 ml da solução 0,1 M de  $\text{AgNO}_3$  em EtOH 95%.

Aguardar 5 minutos e observar se houve alterações no tubo reacional. Caso não se observe nenhuma alteração, o tubo deverá ser aquecido em água fervente durante alguns minutos.

-Repetir o mesmo procedimento, utilizando o cloreto de *t*-butila (obtido na técnica anterior).

.OBS: Cloretos fornecem pp-branco, brometos pp amarelo claro e iodetos pp amarelo.

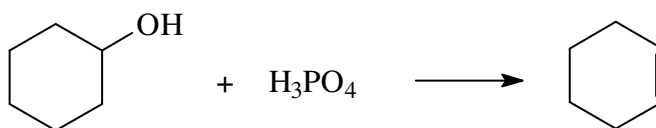
#### Teste com solução de Iodeto de Sódio

-Em um tubo de ensaio adicionar 2 gotas do 1-bromobutano e 2 ml de solução de NaI ( 3 g de NaI em 20 ml de acetona). Agitar e deixar em repouso por 3 minutos. Observar se houve alterações no tubo reacional. Caso não se observe nenhuma alteração, o tubo deverá ser aquecido a 50 °C e resfriado a temperatura ambiente.

-Repetir o mesmo procedimento, utilizando o cloreto de *t*-butila (obtido na técnica anterior).



## PREPARAÇÃO DO CICLOEXENO



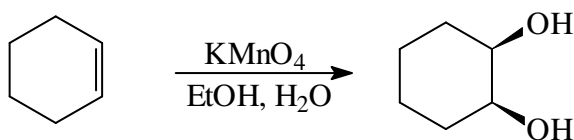
Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Cicloexanol	100, 16			0,2	0,948
Ácido fosfórico			5,0		
Ácido sulfúrico			2,0		

### Procedimento Experimental:

Em um balão de fundo redondo adicionar o cicloexanol, o ácido fosfórico e o ácido sulfúrico. Montar equipamento para destilação simples, e destilar para frasco resfriado em banho de gelo. A destilação deverá ser completada em 45 minutos. A operação deve ser terminada pela avaliação da cor do resíduo (amarelo para marrom). Secar o material com sulfato de magnésio e transferir para balão de fundo redondo e destilar para frasco previamente pesado.

Rend. médio = 12g

## PREPARAÇÃO DE CICLOEXANODIOL CIS



Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Cicloexeno	82			0,1	
Etanol	-	-	180		
KMnO <sub>4</sub>				0,085	-
MgSO <sub>4</sub>	-	10	-	-	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	250	-

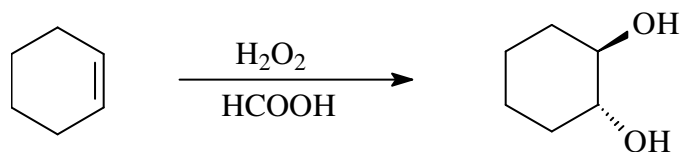
### Procedimento Experimental:

Em um balão de fundo redondo provido de agitação magnética, condensador de refluxo e termômetro adicionar o cicloexeno, dissolvidos em 180 ml de etanol 95%.

Preparar uma mistura com o KMnO<sub>4</sub>, o MgSO<sub>4</sub> e a água e adicionar ao balão contendo a solução do cicloexeno, a uma velocidade que a temperatura interna não ultrapasse a 5°C. Após a adição completa do oxidante, agitar por 90 min.

Filtrar o precipitado a vácuo e lavar 3x50 ml de acetona. Unir os extratos orgânicos e evaporar o solvente a um volume de 100 ml. Extrair com solução saturada de NaCl e clorofórmio, secar o material com sulfato de magnésio e evaporar o solvente. Recristalizar com tolueno.

## PREPARAÇÃO DE CICLOEXANODIOL TRANS



Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Ac.fórmico			100		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	34g	4,08	12,2	0,12	
Cicloexeno	82g			0,1	1,22g/ml

### Procedimento experimental:

Em um balão de fundo redondo provido de agitação magnética, condensador de refluxo, misturar o ácido fórmico 98%, a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%, adicionar com agitação durante 5 minutos 0,1 mol de cicloexeno. A Temperatura do meio reacional aumentará atingindo 65-70 °C. Manter esta temperatura durante duas horas. O término da reação é verificada com sol. de KI.

Remover a maior parte do ácido fórmico e água por rotaevaporação.

Aquecer o resíduo em presença de uma solução de NaOH 20% durante 45 min. Resfriar e neutralizar com solução de HCl 3 N. Remover a água por destilação.

Extrair o resíduo com acetato de etila à quente. Evaporar o solvente e recristalizar com etanol 95%.

Rend.= 70%

## REAÇÕES DE OXIDAÇÃO



**OBS:** Quantidades proporcionais a do composto a oxidar, manter apenas a de diclorometano.

### Oxidação de álcoois primários e aldeídos

Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Álcool Benzílico				0,015	
Benzaldeído				0,020	

#### Procedimento Experimental:

Em um balão de 500 mL adicionar cloreto de níquel hexahidratado (0,27g, 1,14 mmol) e água (5 mL). Adicionar 15 mmol do composto a ser oxidado seguido de diclorometano (15 mL). Resfriar a reação em banho de gelo e adicionar o hipoclorito de sódio aquoso, previamente gelado (100mL), durante 5 minutos. Um precipitado escuro forma-se imediatamente. Agitar a pasta resultante durante 2 horas a 0°C e 2 horas a temperatura ambiente. Acidificar a mistura reacional com ácido clorídrico 2 M até a camada aquosa ficar fortemente ácida (verificar com papel indicador). Extrair com diclorometano (3 X 50 mL). Secar com MgSO<sub>4</sub> anidro e filtrar para um balão previamente tarado. Evaporar o solvente no rotaevaporador e recrystalizar o produto em solvente adequado.

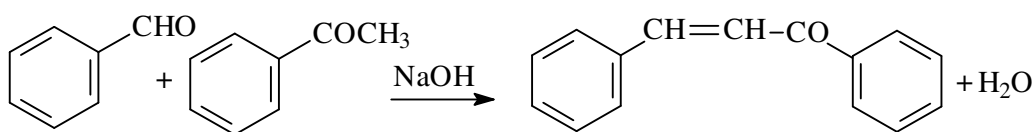
### Oxidação de álcoois secundários

Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Difenil-metanol (benzidrol)				0,010	
t-butilcicloexanol				0,010	

#### Procedimento Experimental:

Em um balão de 500 mL adicionar cloreto de níquel hexahidratado (0,27g, 1,14 mmol) e água (5 mL). Adicionar 10 mmol do álcool secundário seguido de diclorometano (15 mL). Resfriar a reação em banho de gelo e adicionar o hipoclorito de sódio aquoso, previamente gelado (100mL), durante 5 minutos. Um precipitado escuro forma-se imediatamente. Agitar a pasta resultante durante 2 horas a 0°C e 2 horas a temperatura ambiente. Extrair com diclorometano (3 X 50 mL). Secar com MgSO<sub>4</sub> anidro e filtrar para um balão previamente tarado. Evaporar o solvente no rotaevaporador e recrystalizar o produto em solvente adequado.

## PREPARAÇÃO DE BENZALACETOFENONA



Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Acetofenona	120		6ml		
NaOH <sub>(aq.10%)</sub>	-	-	25	-	-
Benzaldeído	106g		5ml		
Etanol	-	-	15	-	-

### Procedimento Experimental:

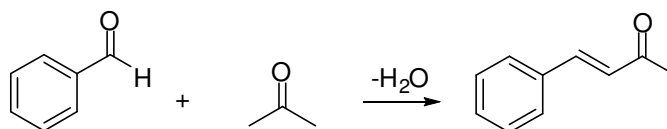
Em um frasco erlenmeyer de 125 ml, colocar a solução aquosa de NaOH 10%, o etanol e a acetofenona. Resfriar a mistura em banho de gelo, agitar bem e adicionar o benzaldeído. Manter por duas horas a temperatura do meio entre 25-30 C, com agitação constante.

Deixar a mistura na geladeira de um dia para o outro e coletar os cristais em funil de Buchner. Lavar com água destilada até a neutralização e secar ao ar. Recristalizar usando etanol .

Rend. = 65-75%

Ponto de fusão= 56-7 C

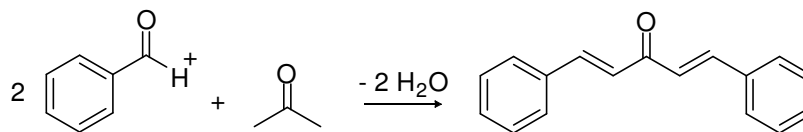
## PREPARAÇÃO DA BENZILIDENOACETONA



Reagente	P.M.(g/mol)	Gramas	mL	Mols	Densidade
Benzaldeido	106,13			0,04	1,0415g/mL
Acetona	58,08			0,11	0,79g/mL

Colocar 0,04mol de benzaldeido e 0,11mol de acetona em um balão de 50mL equipado com agitação magnética. Imersão o balão em um banho de água gelada e adicionar, lentamente, 1mL de solução de NaOH 10%, mantendo a temperatura entre 25-30°C. Agitar a temperatura ambiente por um tempo adicional de 2h. Adicionar HCl diluído até pH ligeiramente ácido. Transferir para um funil de separação e extrair com tolueno, lavar com água(10mL) e secar com sulfato de magnésio. Remover o tolueno no rotaevaporador e destilar a benzilidenoacetona (PE: 133-143°C/16mmHg) que solidifica a t.a., PF: 38-39°C. O produto pode ser recristalizado em éter de petróleo. PF produto puro: 42°C.

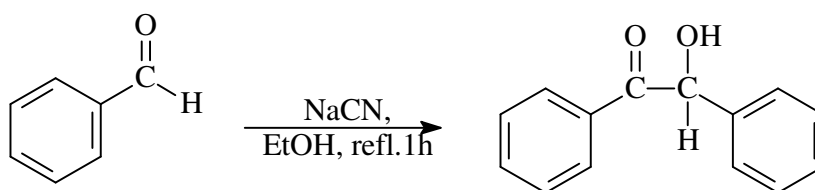
## PREPARAÇÃO DA DIBENZILIDENOACETONA



Reagente	P.M.(g/mol)	Gramas	mL	Mols	Densidade
Benzaldeido	106,13			0,025	1.0415g/mL
Acetona	58,08			0,0125	0,79g/mL

Em um balão de 50mL colocar uma solução resfriada de 2,5g de NaOH em 25mL de água e 20mL de etanol, com agitação magnética. Manter a temperatura da solução a 20-25°C. Agitar vigorosamente e adicionar metade de uma mistura, previamente preparada, de 0,025mol de benzaldeido e 0,0125mol de acetona. Um precipitado floculento forma-se em 2-3 minutos. Após 15 minutos, adicionar o restante da solução benzaldeido-acetona. Manter a agitação por um tempo adicional de 30 minutos. Filtrar sob vácuo e lavar com água gelada para eliminar a base. Secar o sólido restante a temperatura ambiente. PF: 105-107°C. Recristalizar com acetato de etila (cerca de 2,5 mL por grama). PF produto puro: 122°C

## PREPARAÇÃO DA BENZOÍNA



Reagente	Quantidade	Quant. em mols
aldeído benzóico	24 mL	(0,23 mol)
cianeto de sódio	2,5 g	(0,051 mol)
etanol	35 mL	
hidróxido de sódio a 20% (aquoso)		

**Aparelhagem:** Balão de 250 mL e fundo redondo; proveta de 50mL; béquer de 250 mL; condensador de refluxo; funil de Buchner; frasco de quitasato de 500 mL.

**ATENÇÃO:** Trabalhar em capela e manter à mão uma cuba contendo solução de hidróxido de sódio aquoso a 20%. (Lavar todo o material que esteve em contato com cianeto de sódio com hidróxido de sódio a 20%.)

### Procedimento Experimental:

No balão de 250 mL, colocar 35 mL de etanol, 23,7 mL de aldeído benzóico e uma solução de 2,5 g de cianeto de sódio em 25 mL de água desionizada.

Adaptar condensador de refluxo e aquecer até ebulição suave por 1h.

Resfriar a mistura em banho de gelo e filtrar os cristais em funil de Buchner, recebendo o filtrado em frasco de Kitasato contendo solução aquosa de hidróxido de sódio a 20%. Lavar com várias porções de água fria, para completar a remoção do cianeto residual; escorrer bem e secar ao ar.

Purificar a benzoína bruta por recristalização com etanol.

**ATENÇÃO:** O filtrado contendo cianeto de sódio e as águas de lavagens, básicas, devem ser largados na pia. Não neutralizar e nem colocar em contato com soluções ácidas.

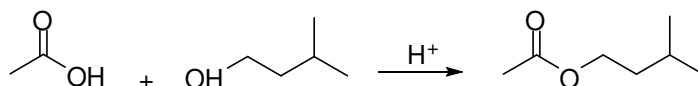
Rendimento: 90-95%

Ponto de Fusão: 135-137°C, sólido branco.



## PREPARAÇÃO DO ACETATO DE ISOAMILA

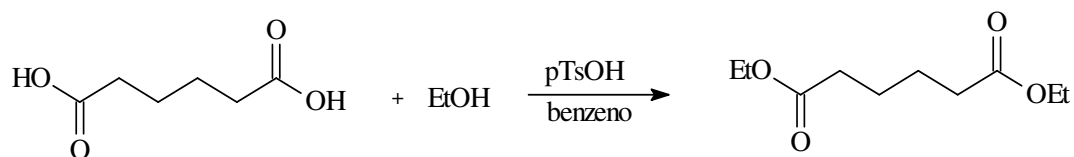
(Reação de esterificação)



Reagente	P.M.(g/mol)	Gramas	mL	Mols	Densidade
Al. isoamílico	88,148			0,05	0,8104
Ác. acético	60,04			0,15	1,049
Ác. sulfúrico	-	-	1	-	-

Em um balão de 50mL, provido de condensador de refluxo, e agitação magnética, colocar 0,15mol do ácido acético, 0,05mol do álcool isoamílico. A esta mistura adicionar, cuidadosamente, 1mL de ácido sulfúrico concentrado. Aquecer a refluxo por 3-6h. Colocar em um funil de extração, adicionar água, acetato de etila e lavar com solução saturada de carbonato de sódio, extrair e secar com sulfato de magnésio. Evaporar o solvente em rotaevaporador.

**PREPARAÇÃO DO ADIPATO DE DIETILA**  
(Reação de esterificação)



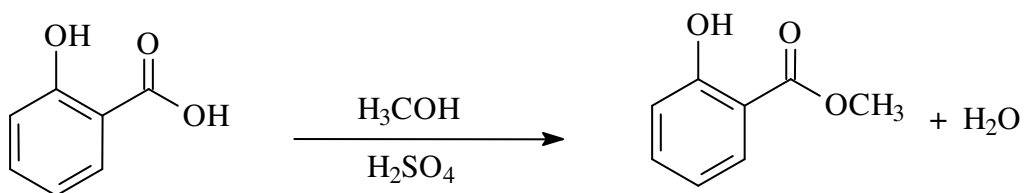
Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Ác.adípico	146		-	0,1	-
Etanol	46			0,35	
p-TsOH	-	0,4g	-	-	-
Benzeno	-	-	50mL	-	-

**Procedimento experimental:**

Em um balão de 250 ml provido de agitação magnética, Dean-Stark e condensador de refluxo, adicionar o ácido adípico, o etanol, o ácido p-Toluenosulfônico e o benzeno. Refluxar a mistura por 7 horas (ou até que pare de separar água).

Resfriar e extrair a mistura reacional com acetato de etila e lavar a fase orgânica com sol. de NaOH 1 N e várias vezes com água. Secar a fase orgânica com sulfato de magnésio e remover o solvente no rotaevaporador.

## PREPARAÇÃO DO SALICILATO DE METILA

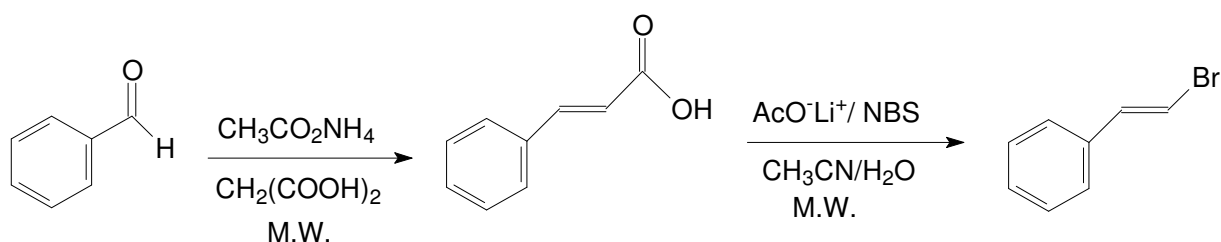


Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant.mols	Densidade
Ácido salicílico				0,050	
Metanol			30		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado			2		

### Procedimento Experimental:

Em um balão de 100mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se o **ácido salicílico**, o **metanol** e o **ácido sulfúrico concentrado**. Aquecer a mistura à temperatura de refluxo pelo período de **4 horas**. Extrair com diclorometano (3X 50 mL) e lavar a fase orgânica com solução saturada de Bicarbonato de Sódio. Secar a fase orgânica com sulfato de magnésio, filtrar e evaporar o solvente no rotaevaporador. Após evaporação, o produto é obtido na forma de um óleo incolor de cheiro agradável, com rendimento que varia entre 70-80%.

## OBTENÇÃO DE $\beta$ -HALOESTIRENOS



### Procedimento Experimental:

**Primeira etapa:** ácido *trans*-cinâmico

Reagente	mmols	ml	Gramas
Benzaldeído	50	5,0	
Acetato de Amônio	75		5,77
Ácido Malônico	50		5,2

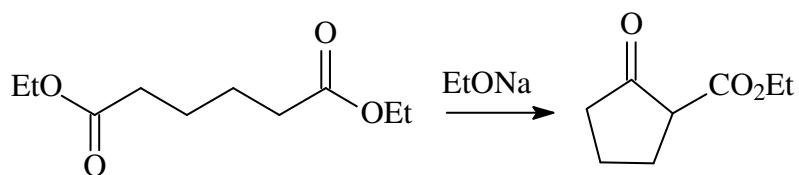
Em um béquer de 500ml é adicionado o Benzaldeído, Acetato de Amônio em excesso e o Ácido Malônico e após irradiado no microndas durante 2 minutos a potência de 600w (**CUIDADO!!! NA CAPELA**) e após ainda a quente é adicionado água na reação sob forte agitação, levando a formação de um precipitado, que é filtrado em funil de büchner e seco sob vácuo ou ao ar livre.

**Segunda etapa:**  $\beta$ -Haloestireno

Reagente	mmols	ml	Gramas
Ácido cinâmico	2		
Acetato de lítio	0,2		
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$		4,5 ( 97/3 v/v)	
NBS	2.1		

O sólido resultante é pesado e adicionado em um béquer de 500ml, e após é adicionado uma mistura de solvente  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ , uma base, que neste caso é o Acetato de Lítio e por último o NBS (fonte de Bromo) nas quantidades conforme a tabela abaixo. Esta mistura reacional é irradiada em forno microondas durante 1 minuto a potência de 200w, após resfriado o sistema é extraída a reação com água e acetato de etila. O produto é confirmado pelo tempo de retenção em coluna de cromatografia gasosa. (*E/Z*;  $E > 97$ )

## PREPARAÇÃO DA CICLOPENTANONA-2-CARBOXILATO DE ETILA



Reagente	Peso molec.	Gramas	mL	Quant. mols	Densidade
Adipato de dietila	202		-	0,1	-
Tolueno	-	-	20	-	-
EtONa	68		-	0,1	-

### Procedimento experimental:

Em um balão de 50 mL, provido de tubo secante, agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se o Etóxido de sódio, o tolueno e o adipato de dietila.. A mistura foi aquecida à temperatura de refluxo pelo período de 8 horas.

Passado este período, a mistura é resfriada a temperatura ambiente, e é adicionado à esta, uma solução aquosa de HCl 2N, até que um sistema transparente de duas fases é obtido. As fases devem ser separadas. A fase orgânica é lavada com 20mL de solução saturada de bicarbonato de sódio (1X), e com solução saturada de Cloreto de sódio (20mL 1X), e secada com MgSO<sub>4</sub>. Evapora-se o solvente e destila-se fracionadamente ( o produto destila entre 100-140°C), fornecendo um óleo incolor.

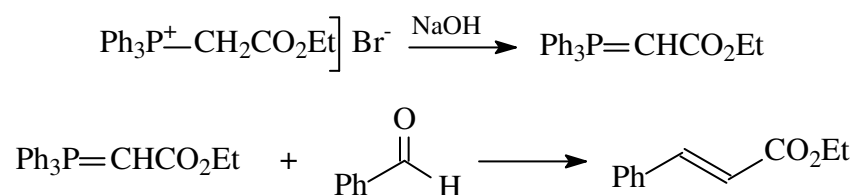
RMN <sup>1</sup>H: 4,19(q, J=7,5Hz, 2H); 3,15 (m, 1H); 1,6-2,6 (m, 6H); 1,29(t, J=7,5Hz, 3H)

P.E. 86-89°C/ 2mmHg

OBS: Etóxido de sódio é preparado por reação entre sódio (11,5g; 0,5 mol) em 150 mL de etanol anidro, destilando-se o excesso de etanol sob vácuo.

# PREPARAÇÃO DO TRANS-CINAMATO DE ETILA

## (Reação de Wittig)



### Preparação da Fosforana:

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. mmols	Densidade
Sal de fosfônio				12	
Água destilada			120		
NaOH 2N					

Em um erlenmeyer de 250mL, adicionou-se sal de fosfônio e água destilada. Adicionar também 2 ou 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Resfriar o sistema com um banho de gelo (sob agitação) adicionar lentamente solução aquosa de NaOH 2N até a viragem do indicador (coloração rósea).

Colocar a solução em um funil de separação e extrair 3 vezes com diclorometano. Secar a fase orgânica com sulfato de magnésio, filtrar para um balão previamente pesado e evaporar o solvente. Calcular o rendimento e utilizar a fosforana obtida para a próxima etapa da reação.

### Preparação do Trans-cinamato de etila:

Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. mmols	Densidade
Fosforana				10	
Metanol seco			50		
Benzaldeído	106,0			20	1,040

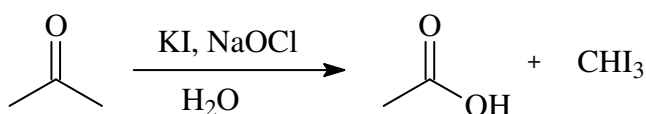
Em um balão de 100mL, munido de agitação magnética, tubo secante e condensador de refluxo, adicionar a fosforana (obtida na reação anterior), metanol seco e benzaldeído. Deixar a reação sob refluxo "overnight". Extrair a reação com diclorometano (3 X 100mL), secar a fase orgânica com sulfato de magnésio, filtrar e evaporar o solvente.

O resíduo deverá ser lavado com hexano (3X), e o solvente deverá ser removido no rotaevaporador. Purifica-se o produto formado através de coluna cromatográfica com sílica gel.



## OXIDAÇÃO DE METIL CETONAS

(Reação do Iodofórmio)



Reagente	Peso molecular	Gramas	mL	Quant. em mols	Densidade
Iodeto de potássio		6			
Acetona			2		
Hipoclorito de sódio (5%)			~ 65		
Álcool Metílico			~ 50		

### Procedimento Experimental:

Coloque uma solução de iodeto de potássio em 100 mL de água em um balão de 500 mL e adicione acetona. Adicione, lentamente e com agitação freqüente uma solução de hipoclorito de sódio de 5% (1) enquanto se formar algum precipitado de iodofórmio. Deixe a mistura em repouso durante cerca de 10 minutos, filtre a vácuo, lave os cristais duas ou três vezes com água e seque-os totalmente. Recristalize o iodofórmio impuro com álcool metílico, da seguinte maneira. Coloque o material impuro em um balão de fundo redondo de 100 ou 150 mL, equipado com condensador de refluxo de água; adicione um pequeno volume de álcool metílico e aqueça até a ebulição em banho-maria. Continue a adição de álcool metílico, em pequenas quantidades, até que todo o iodofórmio tenha sido dissolvido. Filtre a solução aquecida através de um papel de filtro pregueado em um Erlenmeyer ou bécher pequeno e resfrie inteiramente. O iodofórmio se cristaliza rapidamente. Filtre a vácuo, seque completamente e deixe os cristais secar. O iodofórmio puro funde em 119°. O rendimento é de 3,5g.

(1): A solução de hipoclorito de sódio comercial de 10-14% deve ser diluída com um volume igual de água.



## **EXTRAÇÃO DA TRIMIRISTINA**

**(A partir da NOZ MOSCADA)**

<b>Reagentes</b>	<b>Quantidades</b>
noz moscada moída	15 g
Clorofórmio	100 mL

### **Procedimento Experimental:**

Em um balão adicionar 100 mL de clorofórmio e 15 gramas de noz moscada, refluxar durante 1 hora. A seguir filtrar o extrato em papel pregueado.

O sobrenadante é seco com sulfato de magnésio anidro. Remover o secante por filtração e evaporar o solvente no rota-evaporador, resultará um resíduo semi-sólido. Dissolver este em etanol 95%. Resfriar esta solução, a trimiristina deverá precipitar. Filtrar os cristais a vácuo e lavar com etanol 95% gelado. A trimiristina forma cristais incolores com ponto de fusão 54-55°C.  
Rendimento: 3,0 gramas.

## BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

1. Vogel, A. I. *Química Orgânica*, Vol. 1-3, 3ª Ed, Ao Livro Técnico S. A.: Rio de Janeiro, **1971**.
2. Soares, B. G.; Souza, N. A.; Pires, D. X. *Química Orgânica – Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, 1ª Ed., Editora Guanabara: Rio de Janeiro, **1988**.
3. Becker, H. G. O. et al. *Organikum – Química Orgânica Experimental*, 2ª Ed., Fundação Caluste Gulbenkian: Lisboa, Portugal, **1997**.
4. Braibante, H. T. S. *Manual de Laboratório de Química Orgânica*, UFSM: Santa Maria.
5. Mano, E. B.; Seabra, A. P. *Prática de Química Orgânica*, 3ª Ed., Editora Edgard Blucher LTDA: São Paulo, **2002**.
6. Casey, M.; Leonard, J.; Lygo, B; Procter, G. *Advanced Practical Organic Chemistry*, Blackie Press: London, **1990**.
7. Allinger, N.L.; Cava, M.P.; Jongh, D.G.; Lebel, N.A.; Stevens, *Química Orgânica*, 2 ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, **1978**.
8. Solomons, G.; Fryle, C. *Química Orgânica*, Vol. 1-2, 7Ed., LTC: São Paulo, **2000**.
9. Organic Chemistry Portal. Disponível na internet. [http:// www.organic-chemistry.org/](http://www.organic-chemistry.org/) Acessada em fevereiro de 2007.
10. Grill, J. M.; Ogle, J. W.; Miller, S. A. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9291.
11. Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Synlett.* **2000**, 1439.