

UMA NOVA TÉCNICA PARA A PREPARAÇÃO DE FENIL-URETANAS DE ÁLCOOIS

Warner B. Kover e Antonio A. S. Alfaya

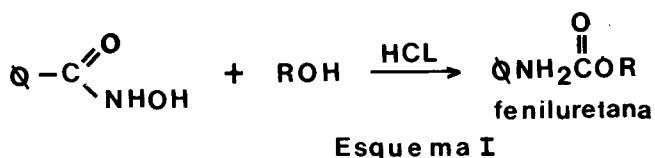
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Caixa Postal 1573 - CEP: 21.910
Rio de Janeiro - RJ

(Recebido em 03/05/82, 02/02/83)

Tendo em vista as dificuldades de aquisição, no mercado interno, de reagentes para a obtenção de derivados sólidos de álcoois, decidiu-se examinar a possibilidade de preparar alguns destes reagentes a partir de substâncias mais disponíveis.

A utilização de isocianato de fenila para a preparação de fenil-uretanias é um dos métodos mais fáceis de caracterização e identificação de álcoois^{1,2}. O isocianato de fenila³, entretanto além da dificuldade de aquisição é de difícil separação do meio reacional e, pior ainda, decompõe-se com facilidade em ambientes de umidade relativamente alta, como é o caso do Rio de Janeiro. Devido a estas dificuldades optamos pela geração *in situ* daquele reagente, durante a preparação da fenil-uretana de álcoois, e posterior isolamento de derivado cristalino.

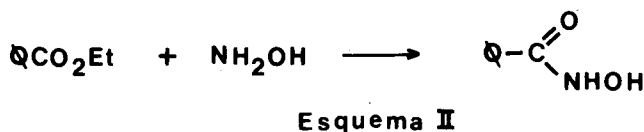
Desenvolvemos uma forma do rearranjo de Lossen⁴ em presença de álcool, que permite a preparação das fenil-uretanias do metanol, do etanol, do n-propanol, do isopropanol, do ciclo-hexanol e do glicerol. Os rendimentos são satisfatórios, variando na faixa de 40 a 67% (em relação ao reagente inicial).



Técnica: Colocou-se em um balão de 10 ml de fundo redondo, 5 ml do álcool e 0,5 g de ácido benzo-hidroxâmico, os quais foram agitados durante dois minutos (agitação magnética), após o que, adicionou-se 0,3 ml de HCl concentrado. O balão foi acoplado a um condensador vertical e a mistura reacional aquecida ao ponto de ebulição, durante duas horas, e, posteriormente, neutralizada com uma solução saturada de hidróxido de sódio em isopropanol. A mistura reacional foi colocada em um banho

de gelo e o sólido precipitado, filtrado. Após evaporação do álcool dissolveu-se o óleo amarelo resultante em 2 ml de hexano. A fenil-uretana precipitou-se desta solução a frio e a recristalização em hexano, éter de petróleo ou tetracloreto de carbono produz um composto de ponto de fusão nítido.

O composto de partida, o ácido benzo-hidroxâmico, pode ser facilmente guardado e manipulado sem problemas de decomposição. Sua preparação pelo método de Hauser⁵ adaptado em nosso laboratório é descrita a seguir:



Técnica: Colocar em um balão de 100 ml, 46,7 g de cloreto de hidroxilamônio, 240 ml de metanol e aquecer até completa solubilização. Preparar uma solução de 56,1 g de hidróxido de potássio em 140 ml de metanol. A primeira solução, em banho de gelo, adicionar, com forte agitação, a solução do álcali. Após cinco minutos, filtrar rapidamente o cloreto de potássio formado e lavar com pequena quantidade de metanol, juntando ao filtrado. Adicionar 50,0 g de benzoato de etila e deixar em repouso por 24 h, após o que, filtrar e lavar o precipitado com metanol frio. Dissolver o sólido em 145 ml de ácido acético 1,25 N, aquecer até a solução se tornar límpida, resfriar lentamente até a temperatura ambiente e, depois, resfriar em banho de gelo. Filtrar e lavar com pequena quantidade de água gelada. O rendimento é de 23,8 g (95%). O ponto de fusão é de 120-5°C.

Agradecemos bolsas do CEPG-UFRJ (A.A.S.A.) e do CNPq (W.B.K.).

REFERÊNCIAS

¹ "The Systematic Identification of Organic Compounds", R. L. Shriner, R. C. Fuson e D. Y. Curtin, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956, p. 206-11.

² Tabelas para caracterização em D. Y. Dewey e N. F. Witt, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 459 (1940); 14, 648 (1942).

³ "Recent Advances in Isocyanate Chemistry¹", R. G. Arnold, J. A. Nelson, e J. J. Verbanc, *Chem. Revs.*, 57, 47 (1957).

⁴ "The Hydroxamic Acids", H. L. Yale, *Chem. Revs.*, 33, 209 (1943).

⁵ C. R. Hauser e W. B. Renfrow, "Benzohydroxamic Acid", em "Organic Synthesis" Vol. 2, p. 67-8, John Wiley and Sons Inc., New York, (1943).

ARTIGO

O QUE É A CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

C. H. Collins, J. F. Manfredi, A. L. P. Valente,
A. L. M. Murta* e H. M. McNair**

*Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas,
13100 Campinas, SP*

(Recebido em 20/09/82)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência é, possivelmente, entre as técnicas de separação, a que mais tem se desenvolvido. Conseqüentemente, tem despertado o interesse de muitos laboratórios, originando a necessidade de se discutirem as suas vantagens e desvantagens. A um nível introdutório, este é o objetivo deste artigo.

A cromatografia é um método físico de separação, com o qual misturas complexas são fracionadas pela distribuição entre duas fases: uma móvel e outra estacionária. A fase estacionária pode ser acondicionada (empacotada) em colunas, ou disposta sobre superfícies planas. Desta forma, caracterizam-se duas técnicas gerais de cromatografia: as de Cromatografia em Coluna e as de Cromatografia Planar

(Fig. 1). Na Cromatografia Planar, que se subdivide em Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e Cromatografia em Papel (CP), só se utilizam fases móveis líquidas. Nas técnicas de coluna podem ser usadas fases móveis líquidas ou gasosas, estabelecendo-se duas classes gerais: a Cromatografia Líquida (CL) e a Cromatografia Gasosa (CG). Estas duas classes ainda recebem subclassificações, de acordo com a natureza da fase estacionária empregada. Na categoria de Cromatografia Gasosa temos a Cromatografia Gás-Sólido (CGS) e a Cromatografia Gás-Líquido (CGL). Entre os métodos de Cromatografia Líquida em coluna existem cinco tipos, definidos pelos diferentes tipos de fase estacionária: Cromatografia Líquido-Sólido (CLS) ou

CRITÉRIO

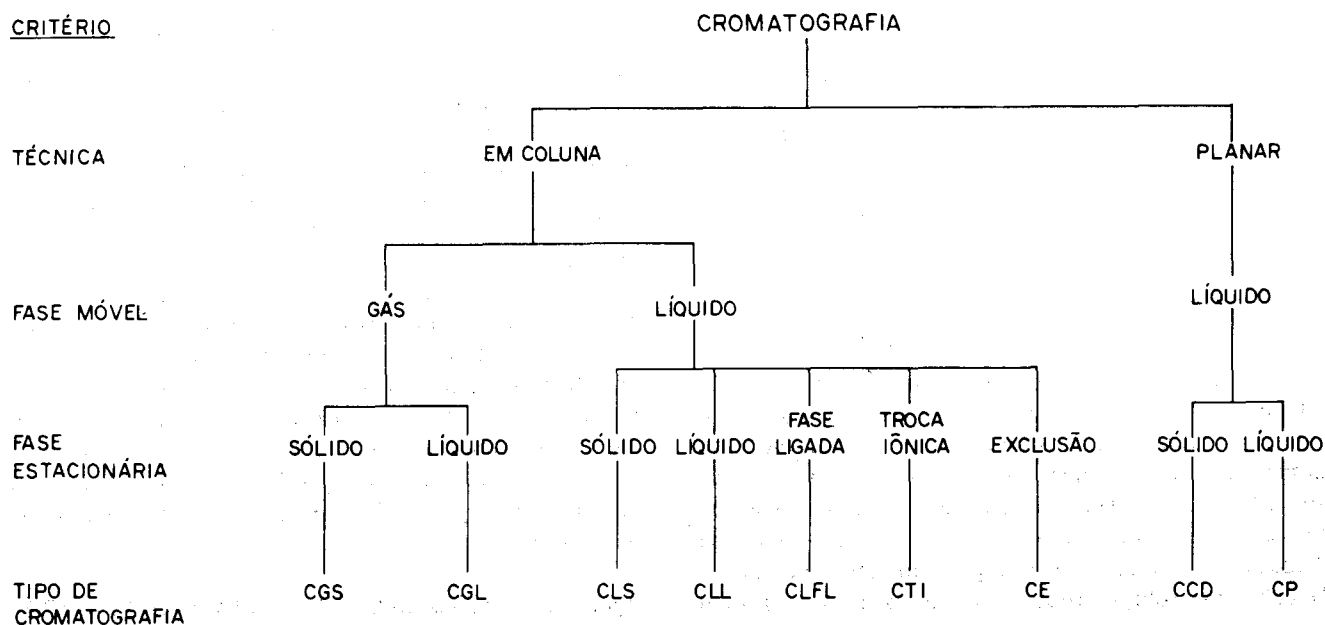


Fig. 1 - Classificação dos métodos cromatográficos.