

Ensaio sôbre a desidrogenação do limoneno*

Humberto T. Cardoso e N. Botafogo Gonçalves

Instituto Oswaldo Cruz

A química dos terpenos assinala um aspecto de excepcional importância, que é o da fácil conversão de um dêles em outro, por meio de ações químicas ou físicas muito simples. Isto se traduz pela atribuição a esta classe de compostos orgânicos de propriedade de alta reatibilidade, em que repousam muitas das explicações de suas ações de ordem bioquímica e fisiológica.

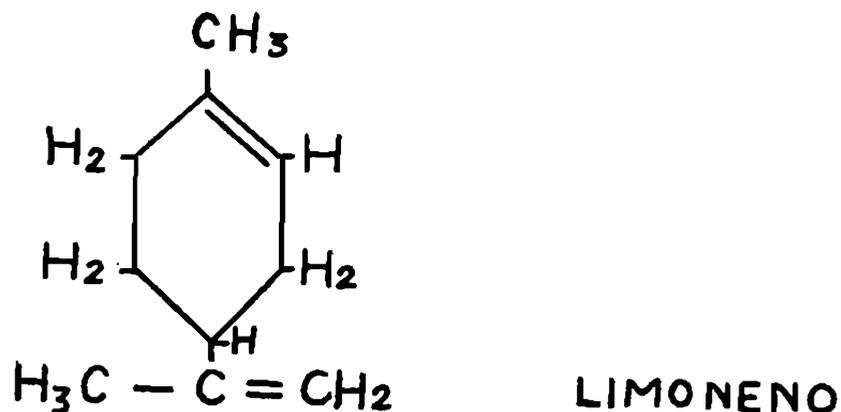
De outro lado, do ponto de vista industrial, são êstes compostos muito procurados como matéria-prima de sínteses de produtos de alto valor, exatamente por se prestarem a múltiplas reações.

O limoneno, terpeno monocíclico de grande reatibilidade, é um possível material básico de sínteses importantes, sendo encontrado em sua forma dextrorrotatória, constituindo cêrca de 90% do óleo de laranja. Aparece, ainda, abundantemente, nos óleos das frutas cítricas, bem como num grande número de óleos essenciais, como nérole e outros.

Entre nós, o óleo de laranja é matéria-prima hoje de baixo preço, não oferecendo interêsse de industrialização, embora já tenha havido, no período da guerra, boa utilização do mesmo e, até tenha sido objeto de uma tentativa oficial de industrialização, ao lado da pectina da laranja.

O isômero levogiro e o limoneno inativo, o dipenteno também aparecem em muitos óleos essenciais, mas não oferecem para nós o mesmo interêsse que o primeiro citado.

Como é sabido, o limoneno, metil, 1-isopropil, 4-ciclo hexeno, 1 ou resumidamente p-mentadieno, 1-8, tem uma das duplas ligações no seu núcleo e outra na cadeia isopropilênica, o que ao lado da não saturação ainda lhe confere a propriedade de fácil isomerização.

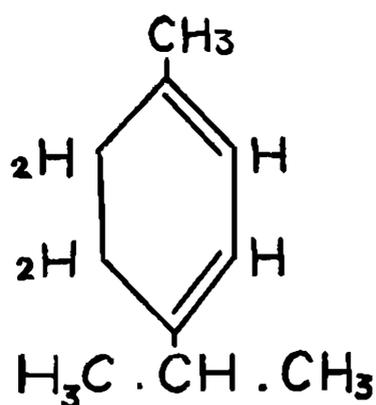


* Recebido para publicação a 15 de Outubro de 1955.

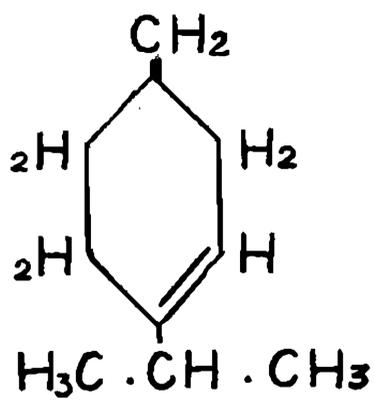
Os halogênios, particularmente, atuam com bastante energia, saturando as duplas ligações e dando origem aos derivados tetra-halogeados, dos quais os bromados são sólidos cristalinos, e servem à sua identificação. Os derivados bromados dos isômeros ativos fundem a 104-105° C, enquanto o derivado do dipenteno tem seu ponto de fusão situado a 125-126° c.

A transformação do dipenteno na forma racêmica também é sabido que se pode realizar facilmente por qualquer ação física ou química e, assim, a observação das propriedades está sujeita a desvios característicos.

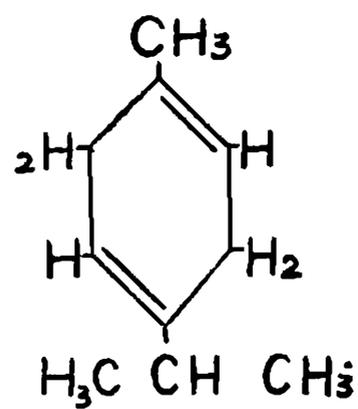
A mobilidade das duplas ligações nesses compostos pode ser ilustrada com o caso particular da conversão do limoneno nos terpinenos, fato comum nas reações em que atua o primeiro.



TERPINENO ALFA



TERPINENO BETA

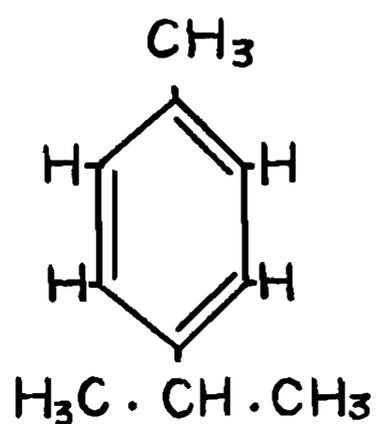


TERPINENO GAMA

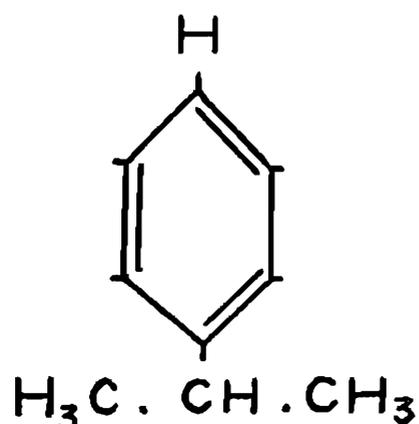
A ação conjugada da temperatura e de catalisadores metálicos, o níquel por exemplo, conduz à desidrogenação parcial do limoneno, obtendo-se na mistura final da reação certa quantidade de cimeno e cumeno. Estas operações, em temperaturas inferiores e atmosfera de hidrogênio, podem conduzir à p. mentana e, com cuidadoso controle de temperatura é possível obter simultaneamente produtos de desidrogenação e hidrogenação, seja, p-cimeno e p-mentana.

De modo geral, entretanto, os rendimentos não são interessantes, sem contar com a dificuldade de purificação das misturas reacionais.

Sendo o p-cimeno e o cumeno hidrocarbonetos da série benzênica, prestam-se como ponto de partida para várias sínteses de valor, entre as quais a do timol. Têm emprêgo ainda como solventes ou na preparação do benzeno e do tolueno.



p.cimeno



cumeno

A fonte principal do p-cimeno é como subproduto na indústria do papel, na Europa e na América do Norte, retirado do líquido avermelhado que se recolhe após o tratamento da polpa da madeira de várias espécies de pinheiros, com o bissulfito. É muito difícil a purificação dessa mistura, daí o p-cimeno, embora abundante, não poder ser obtido suficientemente puro a preço razoável, como matéria-prima. A síntese pode competir, neste particular, com essa fonte de produção.

Nesse tratamento da polpa por bissulfito, os óleos essenciais presentes nas madeiras usadas sofrem alterações químicas, originando-se boas qualidades de cumeno e de p-cimeno. A presença do limoneno, nas formas ativas òticamente ou como dipenteno, permite admitir que sejam concorrentes no aparecimento daqueles hidrocarbonetos e nos sugeriu investigar o mecanismo limoneno-dipenteno-p-cimeno, com um método paralelo e, ao mesmo tempo, a possibilidade do aproveitamento daquele terpeno como fonte do p-cimeno para sínteses como a do timol.

A ação do bissulfito poderia ser substituída por SO_2 , procurando-se as melhores condições para o desenvolvimento da reação e, neste sentido, foram desenvolvidos êstes ensaios de desidrogenação do limoneno do óleo de laranja.

A utilização de catalisadores para se chegar a essa desidrogenação já foi registrada há muito na literatura científica (SABATIER 1). O selênio e o enxofre têm sido usados por vários autores.

Nas tentativas que fizemos, iniciamos os ensaios, empregando corrente de SO_2 sêco, a princípio à temperatura ambiente e, depois, a quente.

O calor facilitava muito a reação mas, ao fim de 30 minutos, já o líquido começa a turvar-se, com temperatura na ordem de 100°C , a mistura apresentava uma crepitação com desprendimento de vapor d'água.

A presença da água recémformada estacionava por fim a operação e isto pôde ser obstado pelo emprêgo de sulfato de sódio anidro, como fixador da mesma.

Na descrição que fazemos a seguir da purificação e tratamento dos produtos resultantes da reação com SO_2 , parece que se desenvolve realmente uma ação semelhante à que ocorre no caso da sulfitação da polpa.

Tratamento do limoneno

O material usado foi o óleo de laranja comercial, que sofreu arrastamento prévio com vapor d'água.

A seguir, foi destilado fracionadamente, em aparelho de Podbielniak, coluna de 1,20 m com isolamento de parede dupla de quartzo, aparecendo no quadro I os dados dessa operação:

QUADRO I

FRAÇÃO	Temperatura C°	Volume Frações cm ³	Volume total cm ³
1.....	até 173,5	4,5	4,5
2.....	173,5 — 176	14,5	14,5
3.....	176 — 177	25,0	39,5
4.....	177	50,0	89,5
5.....	177	6,8	96,3
Resíduo.....	—	p.d. 3,7	100 —

Usando a fração número 4 dessa destilação, preparamos o derivado bromado, usando a técnica corrente. O solvente utilizado foi uma mistura de 10 parte de álcool amílico com 25 parte de éter etílico e o limoneno dissolvido no mesmo na razão de 20% v/v. A adição do bromo em solução etérea a 20% v/v resfriada a aproximadamente 0°C, bem como a solução do limoneno, fêz-se lentamente até a coloração persistente. Evaporando quase todo o solvente, os cristais obtidos foram lavados com solvente resfriado e cristalizado em álcool amílico. Os cristais foram a seguir dessecados em dessecador com vácuo. P. f. 102°C.

As outras características desta fração aparecem no quadro III, juntamente com as do cimeno.

Purificação do p-cimeno

Com o fim de termos à mão material para comparação, purificamos p-cimeno, de origem americana, segundo os itens abaixo:

a) Purificação preliminar, segundo o método de BROEDTKER (2), pelo ácido sulfúrico concentrado, seguido de arrastamento com vapor d'água em presença de óxido de magnésio e de permanganato de potássio. Por fim foi dessecado com o fio de sódio.

b) Destilação: No mesmo aparêlho de destilação antes mencionado para o limoneno, foi o produto resultante do tratamento anterior destilado e obtidos os dados que aparecem no quadro II:

QUADRO II

FRAÇÃO	Temperatura C°	Volume Frações cm ³	Volume total cm ³
1.....	até 173	10,0	10,0
2.....	173 — 175,5	19,5	29,5
3.....	175,5	53,0	82,5
4.....	175,5 — 176	10,0	92,5
Resíduo.....	—	p.d. 7,5	100,0

Empregando a fração número 3 desta destilação, determinamos as características que estão apresentadas no quadro III.

QUADRO III

AMOSTRA	25mC (α)D	dens, 25/25mC	N ^{25°C} D	REF. MOL.	
				achada	teórica
L — 4.....	+ 114,4°	0,838	1,4739	45,65	48,04
C — 3.....		0,851	1,4920	45,75	46,77

Dados:

- 1 — L-4 e C-3 são: fração 4 da destilação do limoneno e fração 3 da do cimeno, dos quadros II e III.
- 2 — O poder rotatório foi determinado com tubo de 10 mm de comprimento, solução em CHCl_3 , contendo em 25 cm^3 o seguinte: L-4 = 1,4464 g e C-3 = 1,3606 g.

Exame espectrofotométrico do limoneno e do p-cimeno

Foi usado o espectrofotômetro de Beckman, modelo DU, para a obtenção dos valores que se encontram no quadro IV, com os quais foram traçadas as curvas do gráfico A.

QUADRO IV

$m\mu$	E 1cm (L — 4)	E 1cm (C — 3)	1% E 1cm (L — 4)	1% E 1cm (C — 3)
220.....	1,840	—	—	—
255.....	0,780	2,500	18,13	36,12
230.....	0,580	0,910	13,48	13,15
235.....	0,442	0,635	10,23	9,17
240.....	0,225	0,710	5,11	10,26
245.....	0,125	0,830	2,79	11,88
250.....	0,062	1,000	1,44	14,45
260.....	0,036	1,900	0,97	27,45
265.....	0,032	1,900	0,83	—
270.....	0,026	1,350	0,47	19,50
275.....	0,025	1,250	0,60	18,06
280.....	0,023	0,225	—	3,25
285.....	0,021	0,130	—	1,87
290.....	0,018	0,095	—	1,37
295.....	0,017	0,057	—	0,82
300.....	0,015	0,032	—	0,46
390.....	0	0	—	—

- L-4 — Fração n.º 4, da destilação do limoneno: 21,5 mg 150 cm^3
 C-3 — Fração n.º 3, da destilação do cimeno: 34,6 mg 150 cm^3
 Solvente: álcool isopropílico.

Desidrogenação do limoneno

Em balão dotado de condensador de refluxo, com sulfato de sódio anidro em excesso (cêrca de 12 g) e 120 cm³ de limoneno prèviamente destilado, faz-se chegar uma corrente contínua de SO² prèviamente dessecado.

Com um banho de ar aquece-se o material por um tempo total de 10 horas, intermitentes. Não se nota a crepitação obtida sem emprêgo do sulfato de sódio.

O produto da reação (102 cm³) foi destilado na coluna de Podbielniak, tendo recolhido-se o total de 8,7 cm³, na faixa de temperaturas de 173 a 177°C.

O exame espectrofotométrico da fração número 3 (p.eb.) deu os resultados que são apresentados no quadro V.

Note-se aí que refizemos outra determinação paralela da fração 3 do p-cimeno e que restringimos a faixa de observação à que comporta a zona característica do p-cimeno, seja de 245 a 290 milimicra.

QUADRO V

$m\mu$	E 1cm (L — SO ₂)	E 1cm (C — 3)
245.....	0,800	0,485
250.....	0,800	0,550
255.....	0,810	0,640
260.....	0,790	0,740
265.....	0,790	0,790
270.....	0,775	0,640
275.....	0,760	0,610
280.....	0,680	0,145
285.....	0,565	0,090
290.....	0,430	0,065

L-SO₂ = fração 3 da destilação do produto de reação do limoneno com SO₂: 19,50 mg 150 cm³

C-3 = fração 3 da destilação do cimeno: 14,25 mg 150 cm³
Solvente = álcool isopropílico.

O valor de $E_{1cm}^{1\%}$ para p-cimeno, nesta determinação é de 27,71 e, com base nêle, calculando quanto teria o L-SO₂ de p-cimeno chega-se ao valor de 73% aproximadamente.

Esta fração ainda pode ser mais purificada pelo tratamento desterpénizante de Broedtker, mas já nessas condições não se consegue

obter o derivado bromado cristalino, característico do limoneno, nem mesmo descora o bromo adicionado, à semelhança do que também ocorre com o p-cimeno.

Conclusão

Dos ensaios realizados, pode concluir-se que a ação desidrogenadora do SO_2 pode explicar a transformação dos óleos essenciais de algumas das madeiras empregadas na preparação do papel, pela sulfitação da polpa e, com certo aperfeiçoamento, é praticável a transformação do limoneno do óleo de laranja para o fim de obter o p-cimeno.

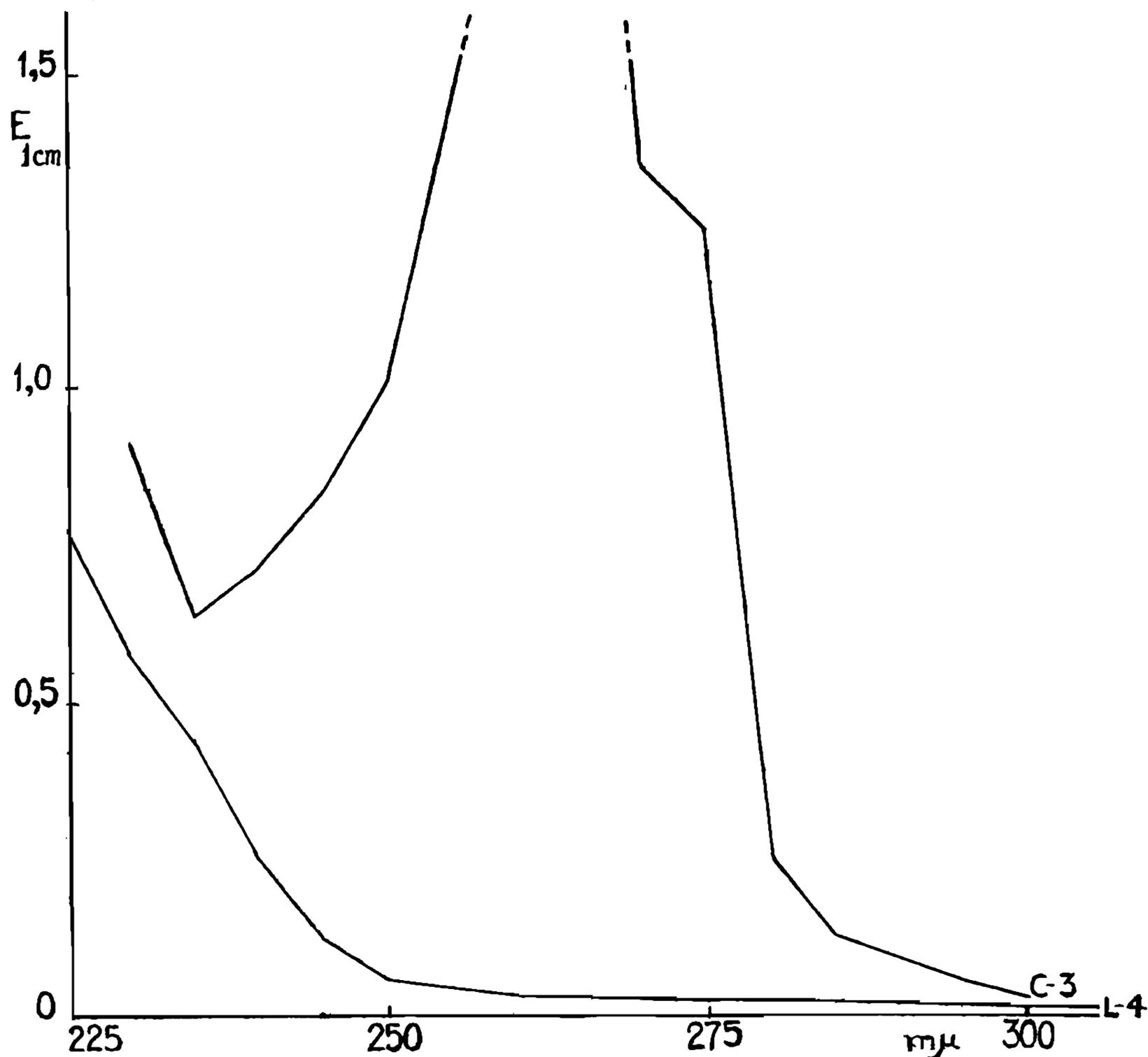


Gráfico A — Curvas de absorção no U.V. do limoneno e do p-cimeno.

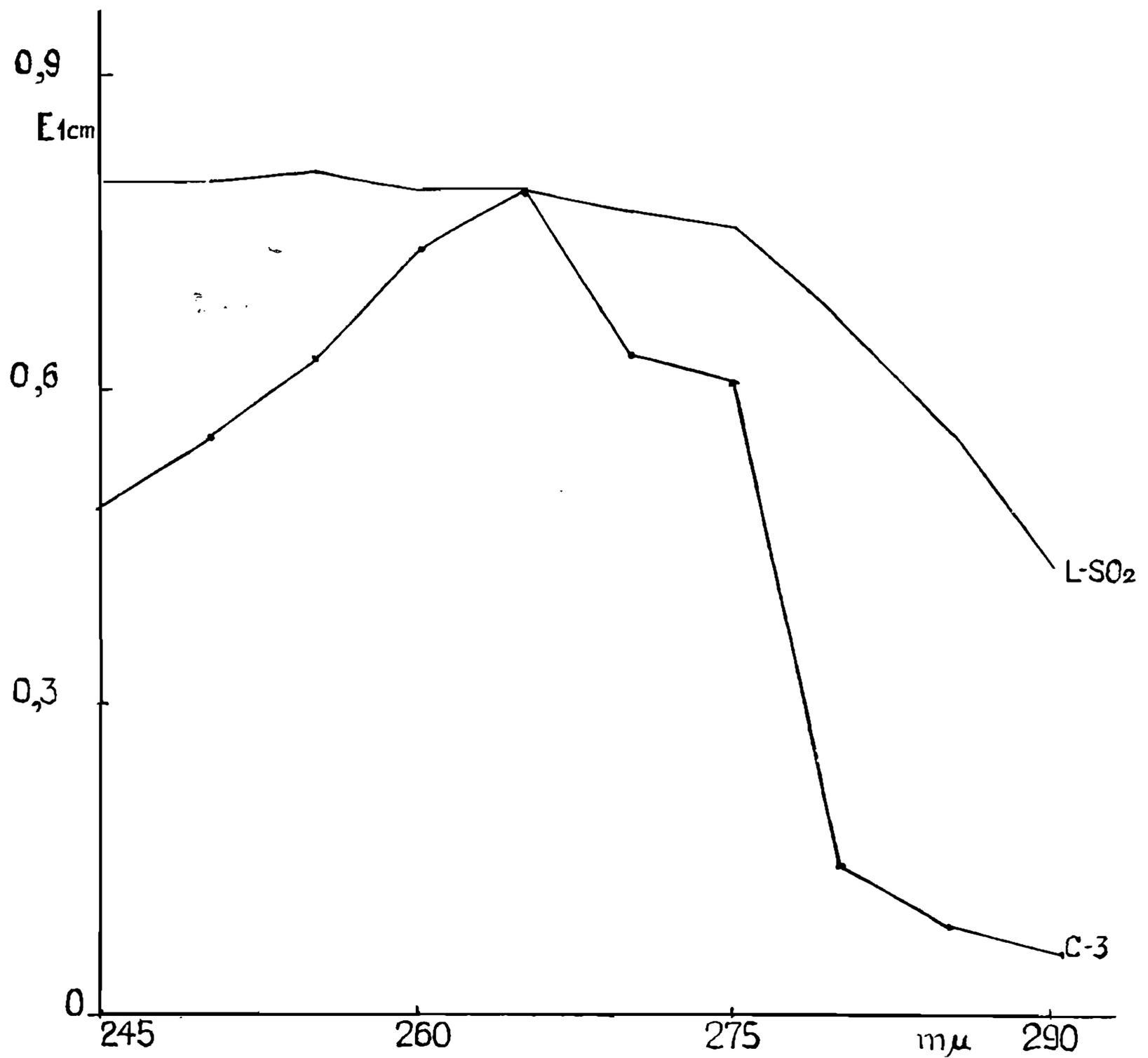


Gráfico B — Curvas de absorção no U.V. do limonemo tratado com SO₂ e do p-cimento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) 1927 — SABATIER, *in* AUSTERWEIL, G. e LEMAY, L.
Bull. Soc. Chim., 41, p. 454.
- (2) 1929 — BROEDTKER, E.
J. Pharm. & Chim., 9, p. 41.