

Q. 01.61



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**TEMA: SÍNTESE DE DERIVADOS DO ÁCIDO ANACÁRDICO**

**AUTOR:** *Ráice; Rui Tique*

Maputo, Setembro de 2001





**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**Tema: SÍNTESE DE DERIVADOS DO ÁCIDO ANACÁRDICO.**

**AUTOR:** *Ráice, Rui Tique*

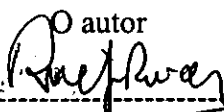
**SUPERVISOR:** *Prof. Doutor Felismino E. Tocoli*

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. .... 51-14
DATA 17.10.06
AQUISIÇÃO 27.10.06
COTA.....

Maputo, Setembro de 2001

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial a minha esposa e filhos.

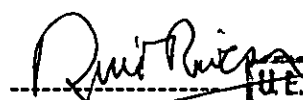
O autor  
  
-----  
(Rui Ráice)

## DECLARAÇÃO DE HONRA

O presente trabalho foi elaborado pelo autor com base na bibliografia que faz se referência ao longo do texto.

Maputo; Setembro de 2001

O autor



(Rui Ráice)

U.E.M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA BIBLIOTECA
R. E.....
DATA...../...../.....
AQUISIÇÃO.....
COTA.....

## AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao meu supervisor Prof. Doutor Felismino Ernesto Tocoli, pela orientação, apoio e ensinamentos sem os quais, julgo que não seria possível levar avante o meu trabalho.

Agradecimentos ao Fundo Aberto da Universidade Eduardo Mondlane pelo financiamento do projecto.

Especial agradecimento ao Departamento de Química da Universidade de Western Cape da África do Sul pelo apoio na emissão de espectros de Infravermelho e de Ressonância Magnética Nuclear e ao Dr Felisberto Pagula do Departamento de Química da UEM pelo apoio dado na emissão de espectros de massas.

Uma dívida de gratidão à sr<sup>a</sup> Eng<sup>a</sup> Carla Costa pelo apoio prestado durante longos anos.

Quero ainda, muito sinceramente manifestar a minha gratidão a todos que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho especialmente os docentes colegas e funcionários do Departamento de Química da UEM.

À minha esposa e filhos que souberam me entender durante os momentos mais difíceis do meu curso.

O autor

**Título do Trabalho: Síntese de derivados do ácido Anacárdico****Resumo do trabalho**

Logo após os primeiros anos da existência da UEM, no então Centro de Estudos Universitários de Moçambique, a área de investigação científica mereceu alguma atenção mas pouco se fez em relação ao Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), um importantíssimo recurso extraível da casca de castanha de cajú de que Moçambique já pôde ser o maior produtor do mundo.

Nesta perspectiva e na tentativa de inverter esta situação um grupo de investigadores do Departamento de Química têm se preocupado em estudar o CNSL e seus derivados convista a um aproveitamento integral dessa matéria prima, sabida que é a sua imensa actividade biológica.

Devido a característica fenólica e a longa cadeia alquílica e insaturada, os constituintes do CNSL, em particular o ácido anacárdico, apresentam grande actividade biológica como moluscicida, antitumor, antibacteriana, cancerígena e fazem parte de matéria prima para diversas indústrias tais como farmacêutica, cosméticos, vernizes, insecticidas, entre outras.

Sabe-se que a actividade biológica dos ácidos alquilsalicílicos depende da cadeia lateral por isso, se pretende com o presente trabalho, preparar os ácidos alcooxisalicílicos de modo a estudar-se a influência desse tipo de cadeia na actividade biológica.

A síntese do Ácido 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzóico fez-se a partir do ácido 2,6-dihidroxibenzóico em três etapas principais a saber: Esterificação, alquilação e hidrólise. A esterificação do ácido 2,6-dihidroxibenzóico fez-se com etanol em meio ácido enquanto que a alquilação e a hidrólise foram feitas com 1-bromododecano em meio básico e hidróxido de sódio, respectivamente.

Todas as reacções foram monitoradas por cromatografia de camada fina e os produtos purificados foram caracterizados com ajuda de ressonância magnética nuclear, infravermelho, cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

INDICE	Pág
Dedicatória-----	i
Declaração de honra-----	ii
Agradecimentos-----	iii
Resumo do Trabalho-----	iv
Índice-----	a
Lista de tabelas-----	b
1. Introdução-----	1-2
2 Objectivos do trabalho-----	2
3. Parte Teórica-----	3
3.1 CNSL-----	3
3.1.1 Obtenção do CNSL-----	3
3.1.1.1 CNSL Industrial-----	3
3.1.1.2 CNSL Natural-----	4
3.1.2 Composição Química do CNSL-----	5-11
3.2 Reacções típicas dos Fenóis e Difenois-----	11-15
3.3 Síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico-----	15-16
3.3.1 Esterificação do ácido 2,6-dihidroxibenzoico-----	17-20
3.3.2 Alquilação do 2,6-dihidroxibenzoato de etil-----	21-22
3.3.3 Hidrólise do 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzoato de etil-----	22-23
4. Parte Experimental-----	24
4.1 2,6-dihidroxibenzoato de etil-----	25
4.2 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzoato de etil-----	26
4.3 Ácido 6-dodeciloxisalicílico-----	27-28
5. Conclusões e Recomendações-----	29
5.1 Conclusões-----	29
5.2 Recomendações-----	29
6. Bibliografia-----	30-31
7 Anexos-----	32-48



7.1 Fluxograma do Trabalho Laboratorial-----	32-37
7.2 Diagrama geral da síntese do Ácido 6-dodeciloxisalicílico-----	38-39
7.3 Material e reagentes utilizados-----	40-41
7.3.1 Material utilizado-----	40
7.3.2 Reagentes utilizados-----	41
7.4 Espectros de IR, <sup>1</sup> H-NMR e MS1-----	42-49

### Lista de Tabelas, Esquemas e Diagramas

Tabela I: - Propriedades físicas do CNSL Natural e Industrial-----	5
Tabela II: - Composição dos componentes do CNSL-----	7
Tabela III: - Composição dos componentes fenólicos do CNSL Industrial-----	8
Tabela IV: - Composição dos componentes dos ácidos anacárdicos-----	10
Tabela V: - Quadro resumo de espectros de IR, <sup>1</sup> H-NMR e MS-----	28
Esquema A: - Esquema geral da síntese do Ácido 6-dodeciloxisalicílico-----	16
Esquema B: - Diagrama de fragmentação do 2,6-dihidroxibenzoato de etil-----	20

## 1. INTRODUÇÃO

Os fenóis apresentam um grupo hidroxil directamente ligado ao anel aromático (ArOH). Habundam na natureza e constituem matéria prima nas indústrias de adesivos perfumes, corantes, antisépticos e são usados como bactericidas na cirurgia e como coagulador de proteínas.

Dada a sua toxicidade (dose letal de 8-15 gramas para adultos), o fenol foi outrora usado como agente bactericida padrão em vários tipos de infecções.

Estudos feitos por Ehrlich em 1906 (citado por Fieser 1966), revelam que a actividade do fenol varia com a sua estrutura e que a presença de um halogénio ou grupo metil aumenta a actividade contra a "difteria bacilli". O comprimento do grupo alquil influencia significativamente a acção biológica dos fenóis do que a sua posição no anel.

Catecol, hidroxiquinona e resorcinol são os difenóis mais vulgares. A estrutura e propriedades do resorcinol têm muito em comum com o cardol, um dos quatro constituintes fenólicos destacados no CNSL. Resorcinol é um sólido cristalino, incolor, com ponto de fusão de 110°C e apresenta solubilidade apreciável em água, etanol e éter dietílico. Também conhecido por m-dihidroxido benzeno, o resorcinol é obtido por fusão alcalina do m-benzenodissulfonato de sódio em presença de solução diluída de NaOH.

O óleo da casca de castanha de cajú é um material de natureza fenólica e pode ser obtido como um sub produto da indústria de processamento da castanha de cajú ou por meio de extracção com solventes. A castanha cresce em cajueiros (*Anacardium Accidentale* linn) uma árvore originária do Brazil que hoje encontra-se implantada em muitos países do mundo, com maior habundância na Índia, Moçambique, Tanzânia, Filipinas e outros países tropicais.

A múltipla utilidade do óleo da casca de castanha de cajú e seus derivados, impele, desde muito, numerosos estudiosos a se dedicarem na criação de mecanismos que visem um conhecimento sistematizado para o seu maior aproveitamento.

Em Moçambique, estima-se que só cerca de 30% do potencial deste recurso natural é aproveitado estando os restantes 70% num total desperdício devido a falta de tecnologias para um aproveitamento integral. Os derivados do CNSL encontram variadíssima aplicação na industria

farmacêutica como intermediários para a síntese de fármacos e outros produtos de interesse tais como resinas isoladoras, polímeros, cosméticos entre outros.

Uma série de derivados do ácido anacárdico com cadeia alifática de cinco, oito, dez, doze e vinte átomos de carbono foram sintetizados (Kubo et al. 1993) e testados contra *Streptococcus mutans* (Muroi e Kubo 1993), bactérias gram-positivas muitas vezes implicadas em cárie dentária. A actividade máxima desses derivados foi alcançada no ácido 6-dodecilsalicílico com a concentração mínima inibidora de 1,56µg/ml, valor que é igual a do ácido 6-pentadecatrienilsalicílico, o mais potente agente bactericida isolado do óleo da casca de castanha de cajú. Vários outros derivados do ácido anacárdico com cadeias laterais fenólicas, ramificadas alicílicas foram também sintetizados por Tocoli (1999). O estudo da actividade bactericida desses compostos revelou que os compostos com a cadeia lateral ramificada possuem actividade bactericida dezasseis vezes superior que a do ácido anacárdico natural (trieno). Este poder bactericida dos ácidos 6-alquilsalicílicos ramificados, sustenta a hipótese de que é possível elevar a actividade biológica do ácido anacárdico introduzindo modificações na sua molécula.

Neste sentido, estudos sobre os ácidos alcooxisalicílicos constituem uma valiosa contribuição no aprofundamento dos conhecimentos sobre a relação existente entre a estrutura e actividade biológica dos derivados do ácido salicílico

## 2. Objectivo do trabalho

O presente trabalho tem como objectivo estudar métodos de preparação do ácido 6-dodeciloisalicílico um representante dos ácidos alcooxisalicílicos.

### O trabalho subdivide-se em três partes:

A parte introdutória contém informação teórica sobre o CNSL e os métodos de síntese dos compostos 6-alcooxisalicílicos (derivados do Ácido Anacárdico).

A segunda parte, compõe-se dos resultados experimentais obtidos e da discussão dos mesmos.

A terceira e última parte do trabalho contém conclusões, referências bibliográficas e anexos.

### 3. Parte Teórica

#### 3.1 CNSL

##### 3.1.1 Obtenção do CNSL

De acordo com o processo usado para a sua obtenção distinguem-se dois tipos de CNSL: O CNSL industrial e o CNSL natural.

##### 3.1.1.1 CNSL Industrial

O CNSL industrial é obtido como um sub produto durante o processo da remoção da amêndoa de castanha de cajú. Basicamente usam-se os processos de óleo quente ("hot-oil"), torrefação ("roasting") através dos quais CNSL é removido da casca de castanha de cajú.

O processo de óleo quente foi introduzido pelo Cientista W.M.Jefferies em 1847, (citado por Gedam, 1986). Este processo consiste no aquecimento da castanha de cajú a uma temperatura de 187-194 °C durante alguns minutos e cerca de 50% de CNSL são extraídos da casca de castanha de cajú.

"Roasting process" é um processo de extração, no qual a castanha de cajú é submetida a uma variação brusca de temperatura ambiente que provoca uma pressão explosiva na estrutura celular forçando o CNSL a fluir da casca (Hughes, 1929. citado por Gedam, 1986).

Após estas descobertas seguiram-se vários estudos sobre o processamento da castanha de cajú, com destaque dos cientistas Siddique e Khan 1945,1947 (citado por Gedam, 1986), que empacotaram a castanha de cajú num vaso fechado exposto a temperatura de cerca de 150-300°C de vapor superaquecido que posteriormente era condensado juntamente com o CNSL expelido da casca ora tratada. O líquido remanescente nos fragmentos da casca pode em seguida, ser extraído por solventes tais como benzeno, tolueno, álcoois, clorofórmio, heptano (Coplan 1949 e Harvey 1951. Citado por Gedam, 1986).

### 3.1.1.2 CNSL Natural

O CNSL natural é obtido da casca de castanha por processos de trituração, prensagem e extracção com solventes a temperatura ambiente.

O CNSL natural é uma mistura de compostos de natureza fenólica constituída por ácido anacárdico (71,7%), cardol (18,7%), cardanol (4,7%) e 2-metil cardol (2,7%) e outros componentes minoritários de natureza polimérica e oligomérica (Komatsu *et al.*, 1993. Citado por Gedam, 1986).

O CNSL obtido por extracção contém várias impurezas (sulfitos, minerais e produtos nitrogenados) que afectam significativamente a sua qualidade sendo sempre necessário um tratamento com soluções aquosas de ácido para melhorar a sua qualidade. Geralmente são utilizados os ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico e acético.

O CNSL (óleo da casca de castanha de cajú) é um líquido viscoso de cor castanho-escuro que se intensifica com tempo de exposição ao ar livre provavelmente devido a ocorrência de fenómenos de oxidação.

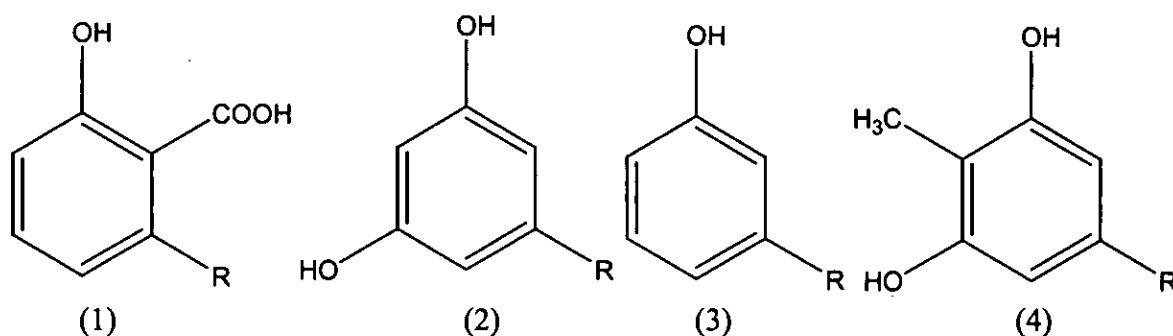
Na tabela I estão apresentadas as propriedades físicas do CNSL natural e industrial determinadas por diversos processos (Madhusudhan *et al.*, 1984. Citado por Gedam, 1986).

**Tabela I.** Propriedades físicas do CNSL Natural e Industrial.

Propriedades físicas	CNSL Natural	CNSL Industrial
Índice de Acidez	104-110	8-20
Densidade(g/ml)	0,995-0,999	0,92-0,98
Viscosidade(cp)	170-230	150-600
Índice de Iodo	280-330	220-270
Índice de Saponificação	106-118	18-30
Perda de cor (%)	8-12	2

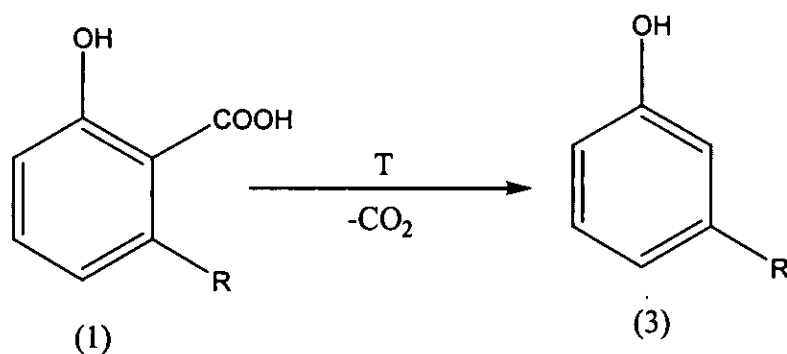
### 3.1.2 Composição química do CNSL

O CNSL natural é constituído por ácido anacárdico e cardol na proporção de 9:1 respectivamente (Standeler, 1984. Citado por Gedam, 1986). Investigações levadas a cabo posteriormente permitiram que fossem conhecidos muitos outros componentes do CNSL nomeadamente, o ácido anacárdico (1), cardol (2), o cardanol (3), o 2-metilcardol (4) e outros componentes minoritários de natureza polimérica e oligomérica.



R= Radical alquil com 15 átomos de carbono saturado e não saturado

Várias técnicas cromatográficas foram usadas para determinar a composição do CNSL. Por exemplo, Krishnamunthy, 1950. (citado por Gedam, 1986) tratou o CNSL Natural com uma solução alcalina contendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e descobriu que 90% era constituído por um ácido a que posteriormente chamou de ácido anacárdico e os restantes 10% eram constituídos por cardanol (3), um produto da descarboxilação do ácido anacárdico (1).



Igualmente foi determinada a composição de CNSL Natural com recurso ao método de cromatografia preparativa (TLC) tendo se chegado a conclusão de que o CNSL continha ácido anacárdico(1) 71,7%, cardol(2) 18,7%, cardanol(3) 4,7%, 2-metilcardol(4) 2,7% pequenas quantidades de substâncias polares 2,2% e materiais poliméricos cuja presença é notória também no CNSL Industrial (Tyman e Moris, 1967. Citado por Gedam, 1986).

Nas tabelas II e III estão apresentadas as composições do CNSL natural e industrial determinadas por várias técnicas cromatográficas.

**Tabela II.** Composição percentual dos componentes fenólicos do CNSL Natural determinada por diferentes técnicas cromatográficas.

Componente fenólico	TLC-baixa pressão	TLC-densitometria	TLC-uv	GLC
Acido Anacárdico	71,70	73,38	74,94	82,00
Cardol	18,70	16,94	19,25	13,80
Cardanol	4,70	6,70	4,46	1,60
2-metil cardol	2,70	3,90	1,65	2,60
Menores	2,20	-	-	-



Tabela III. Composição dos componentes fenólicos do CNSL Industrial.

Componente fenólico	Coluna	HLPC (I)	HPLC (II)	HPLC (III)	GLC
Cardanol	94,60	67,82	82,38	63,13	82,15
Cardol	3,80	18,20	11,25	10,31	13,71
2-metil cardol	1,20	3,82	2,05	1,88	4,10
Componentes menores	-	3,23	3,98	3,05	-
Material polimérico	-	7,38	0,34	21,60	-
Ácido Anacárdico	-	-	-	-	-

Note: I- Amostra fresca.

II- Amostra destilada.

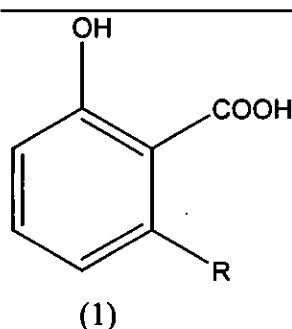
III- Amostra velha.

HPLC- Cromatografia líquida de alta resolução.

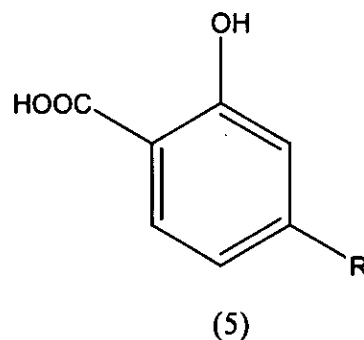
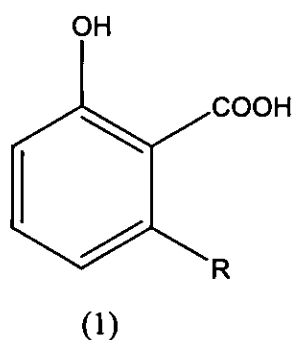
GLC- Cromatografia líquida-gasosa

O ácido anacárdico (1) é um ácido carboxílico de fórmula molecular  $C_{22}H_{32}O$  (Ruheman e Skinner, 1887. Citado por Gedam, 1986).

Smith, 1931 (citado por Gedam, 1986) defende que o ácido anacárdico é homólogo do ácido salicílico com um radical olefinico ( $C_{15}H_{28}$ ) que está ligado ao anel benzóico. Pillay (1935. Citado por Gedam, 1986), confirma a existência de duplas ligações na cadeia alquílica lateral por bromação e hidrogenação catalítica e propôs a seguinte estrutura para o ácido anacárdico.

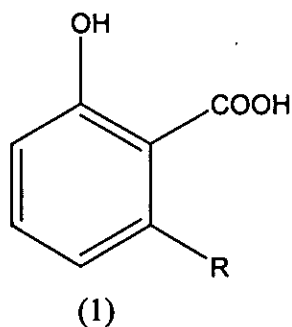


Vários estudos se fizeram sobre a estrutura química deste componente de CNSL. A cadeia alquílica situa-se na posição meta em relação ao grupo hidroxilo e propôs a estrutura (1) e (5) (Gokhle *et al.* 1940. Citado por Gedam, 1986).



Leter *et al.* (1941. Citado por Gedam, 1986), por meio de uma hidrogenação oxidativa deu como certa a estrutura (1) e para efeitos de comparação (Paul e Yeddanapalli, 1954. Citado por Gedam, 1986), separaram os quatro componentes do ácido anacárdico: 1a)- Saturado, 1b)- monoeno, 1c)- dieno e 1d)- trieno e com base na oxidação com

permanganato (Paul e Yeddanapalli, 1954. Citado por Gedam, 1986), identificaram a posição da dupla ligação e os radicais da cadeia alquílica:  $-C_{15}H_{31}$ ;  $-C_{15}H_{29}$ ;  $-C_{15}H_{27}$  e  $-C_{15}H_{25}$ . A tabela IV apresenta a composição percentual dos ácidos anacárdicos, monoeno, dieno, trieno e saturado.



**Tabela IV** Composição dos ácidos anacárdicos determinados através de diferentes métodos (Suba et al., 1975. citado por Gedam, 1986).

Constituintes do ácido Anacárdico	Cristalização a baixa temperatura	TLC-uv	TLC Gravimetria	TLC-GLC	HPLC
Saturado	4,00	-	-	4,00	4,30
Monoeno	15,00	38,70	38,40	38,30	33,30
Dieno	44,00	16,30	17,30	17,30	19,30
Trieno	37,00	45,10	40,40	44,40	42,40

### 3.2 Reacções típicas dos fenóis e difenóis

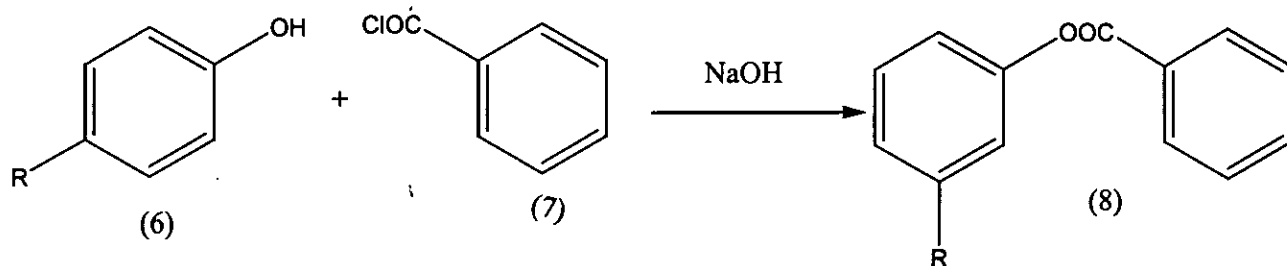
Os fenóis são, à temperatura ambiente, sólidos cristalinos com excepção de alguns alquil fenóis que se apresentam líquidos como por exemplo o m-cresol. A maioria deles, à semelhança de enóis alifáticos, produzem colorações específicas quando manipulados com cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) em

solução aquosa ou alcoólica muito diluída devido a formação de complexos.

O carácter ácido, constitui a característica mais saliente dos fenóis que se deve a combinação de um hidroxilo e anel aromático insaturado ou a presença de grupo enólico  $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})$ .

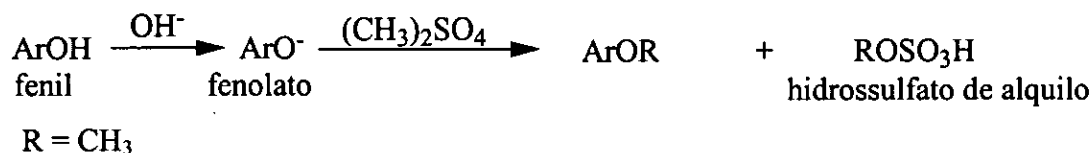
No geral, quimicamente os fenóis são semelhantes aos alcoois; formam sais (fenolatos) com os hidróxidos de metais alcalinos e nunca com os carbonatos destes; reagem com os cloretos de acilo e haletos de alquilo na presença de base com formação de ésteres e éteres respectivamente (Solomons, 1942).

Os fenóis(6) reagem com anidridos dos ácidos carboxílicos e com cloretos de acilo(7), na presença de solução diluída de NaOH formando ésteres(8).



R = H, alquilo ou hidroxilo.

Quando os fenóis reagem com sulfatos ou haletos de alquil formam éteres. Por motivos económicos aconselha-se proceder a reacção com sulfato de metil ao invés do haleto de metil.



A síntese de Williamson é o método mais usado para preparar éteres fenólicos. É uma reacção de substituição nucleofílica de 2ª ordem ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) na qual o ião haleto é substituído pelo ião fenóxido

(agente nucleofílico) numa velocidade que depende da concentração das espécies envolvidas.

A síntese de derivados alquil aril de éteres ou de ésteres a partir de CNSL, cardanol, 3-PDP (3-pentadecilfenol) e ácido anacárdico já foi objecto de muitos trabalhos (Harvel, 1951. Citado por Gedam, 1986).

Muitos éteres metil etil e fenil já foram preparados com a reacção de cardanol ou 3-PDP com dialquil sulfatos em solução aquosa de um alcali. Similarmente, preparam-se éteres a partir da reacção do ácido anacárdico com alquil ou aril em presença de base.

Devido a elevada instabilidade térmica recomenda-se que a temperatura do processo seja de aproximadamente 100°C.

Os derivados alquil-éteres do produto da condensação de cardanol-formaldeído são preparados usando dialquil sulfatos e depois copolimerizados com óleos para formar materiais resinosos posteriormente usados como lacras, vernizes e na indústria de tintas (Stetzinger e Dawson, 1946. Citado por Gedam, 1986).

Através de reacções de esterificação do ácido anacárdico obtém-se vários ésteres: metil, etil, propil, amil, hexil, octil, nonil, glicol, benzil, furfúril e tetrahydrofurfúril (Novotny e Vogelsang, 1941. Citado por Gedam, 1986), os quais são usados na indústria de tintas, vernizes e como conservantes de madeira.

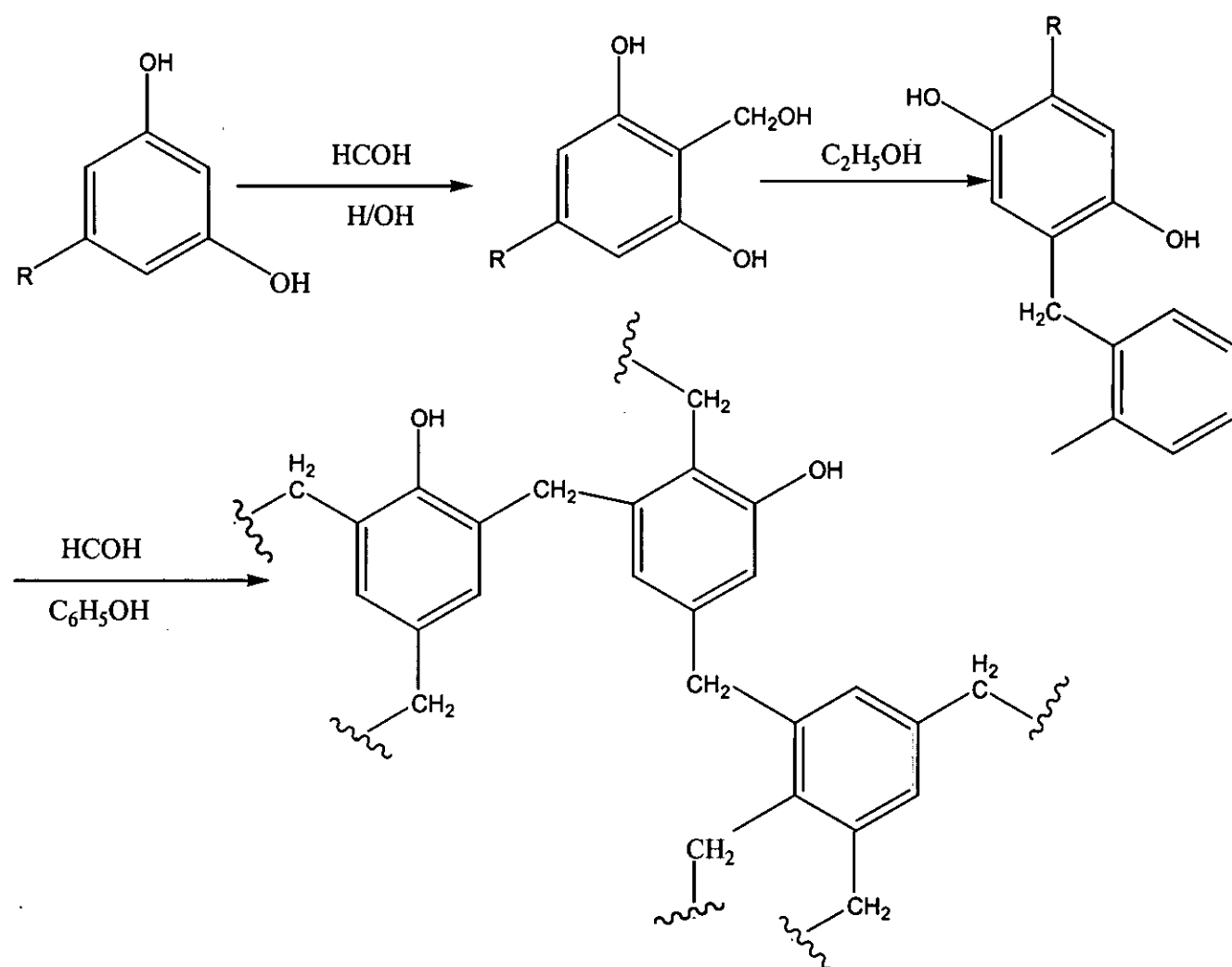
A maior parte dos ésteres são sintetizados a partir da esterificação do cardanol com ácido caprílico, láurico, esteárico e oléico à temperatura de 115-290°C. Como catalizadores são usados o ácido sulfúrico, fosfórico, estearato de zinco ou estearato de chumbo e o trifenilfosfato (Aelony, 1955. Citado por Gedam, 1986).

Stetzinger e Dawson, 1946 (citado por Gedam, 1986), preparam ésteres por reacção de ácido clorídrico, esteárico, palmítico, merístico, láurico, oléico e linolénico com 3-PDP numa mistura de benzeno-piridino como solvente à temperatura ambiente.

## Resinas de Fenol-Formaldeído

Entre os polímeros sintéticos mais antigos e ainda hoje altamente importantes contam-se os resultantes da reacção entre fenóis e formaldeído. As resinas do fenol-formaldeído (“bakelite e polímeros congéneres”).

Por tratamento do cardanol (fenol) com formaldeído em presença de alcali ou ácido, obtém-se uma substância de elevado peso molecular em que numerosos anéis fenólicos se ligam uns aos outros por meio de grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-).



Devido a sua característica fenólica, a condensação entre produtos de CNSL ou seus derivados com aldeído (especialmente o formaldeído) tem grande aplicação como resinas em forma de vernizes, materiais isoladores e no fabrico de tintas (Morison e Boyd, 1961).

Ajmani e Jatkar, 1944 (citado por Gedam, 1986), prepararam um tipo de verniz usando a condensação de CNSL-formaldeído. O produto deste processo apresentava alta resistência aos ácidos e era bom isolador.

Hemalatha *et al.*, 1944 (citado por Gedam, 1986), preparou verniz usando o cardol-formaldeído e apresentava melhores propriedades resinosas que todos os outros derivados alquil fenólicos.

Da condensação de cardanol-hexamina obtém-se um verniz com aspecto de óleo de linhaça que apresenta boas propriedades eléctricas.

Em muitas experiências, os materiais resinosos são preparados por reacção de CNSL com formaldeído, urea e laca e são utilizados no fabrico de materiais higroscópicos e à prova de água tais como embalagens para cimento, entre outros (Island e Bhowenik, 1972. Citado por Gedam, 1986).

O CNSL e seus derivados encontra também aplicação na tinturaria através da condensação de CNSL-hexamina em conjugação com bauxite, Bário ou Cromo-Zinco que garante propriedades anti-corrosivas das tintas (Ramanujan, 1962. Citado por Gedam, 1986).

Shirsalkar e Sivasumban, 1975 (citado por Gerdon, 1986), prepararam uma tinta anti-corrosiva com base no CNSL (20-50%) que se usou para a protecção de metais da corrosão atmosférica, bem útil na fabricação de engenhos espaciais.

### **Insecticidas**

O produto da cloração de cardanol ou cardol tem excelentes propriedades insecticidas e pode servir de extintor de incêndio (Ramanujan e Ramamurthy, 1959. Citado por Gedam, 1986).

O pentaclorocardanol, por exemplo, é um dos maiores componentes recomendado para o fabrico de insecticidas, bactericidas, germicidas, fungicidas e repelentes de térmitas de madeira.

As resinas com propriedades insecticidas, fungicidas ou pesticidas são preparadas por aquecimento da mistura de urea, gelatina, glicerol e cardanol.

## Detergentes e desinfetantes

Variadíssimos produtos de limpeza tais como detergentes, desinfetantes, emulsificantes ou dispersores são preparados usando CNSL, cardanol ou seus derivados hidrogenados (Subba *et al.*, 1975. Citado por Gedam, 1986).

Os sais anacárdicos e de ácido tetrahydroanacárdico ou ainda ésteres alquil sulfônicos do cardanol são bons agentes humedecedores e são utilizados no polimento de superfícies.

## Outras aplicações de CNSL e seus derivados

Muitos materiais à prova de água, concreto, cimento e plásticos são preparados por aquecimento controlado de CNSL ou seus derivados.

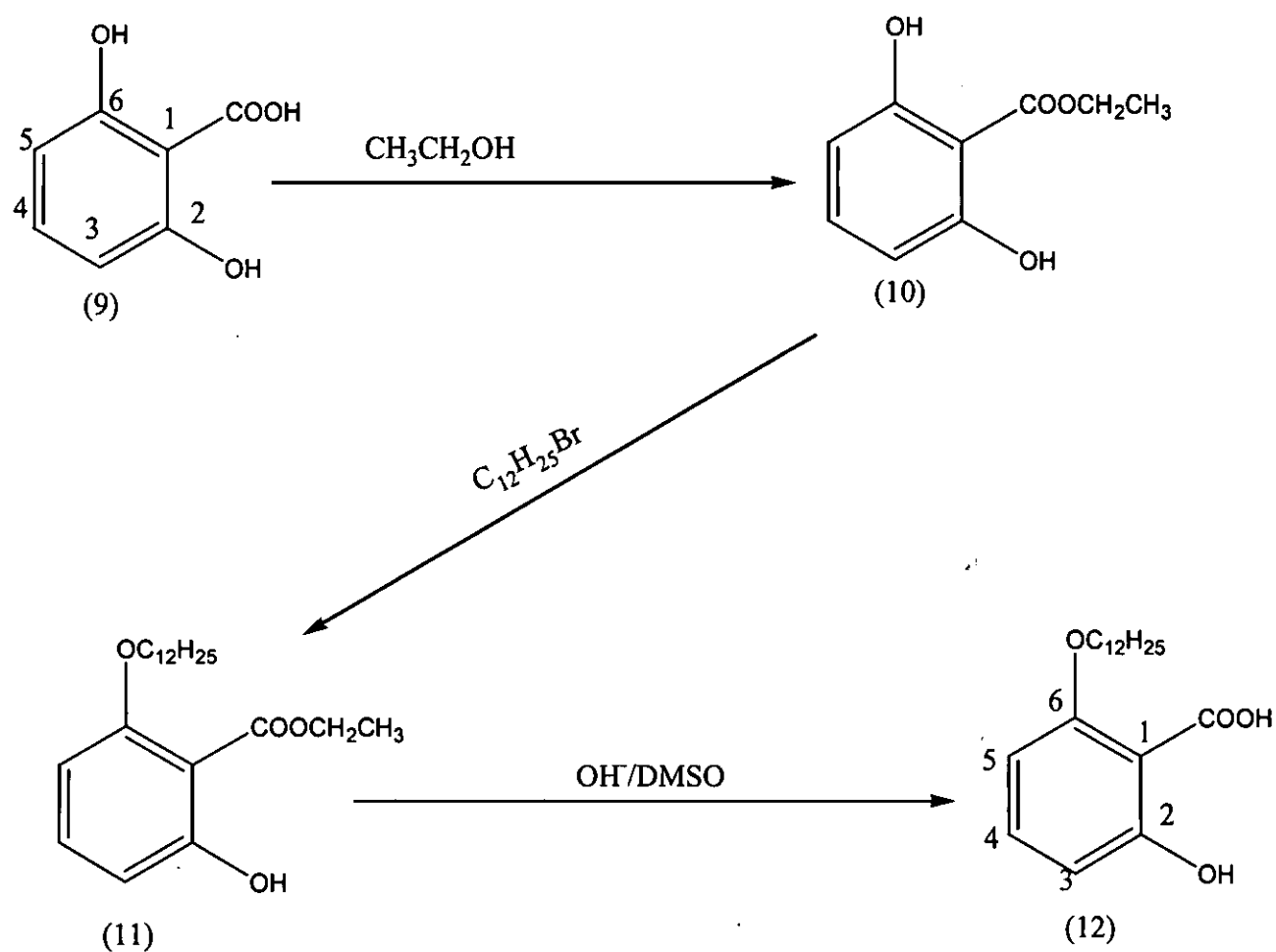
As resinas de CNSL-formaldeído e outras resinas naturais ou sintéticas tais como butadieno-acrilonitrilo e algumas borrachas são maioritariamente resistentes a ácidos calor e encontram muitas aplicações em várias indústrias de materiais e consumíveis.

### 3.3 Síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico

A síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico foi feita em três etapas: A esterificação do ácido 2,6 didroxibenzóico (9) seguida de alquilação do éster formado (10) e hidrólise, do produto de alquilação(11), segundo o esquema (A)

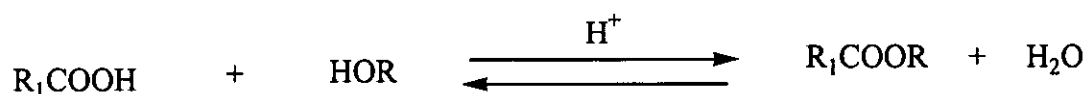


## Esquema A. Diagrama geral da síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico



### 3.3.1 Esterificação do ácido 2,6-dihidroxibenzóico

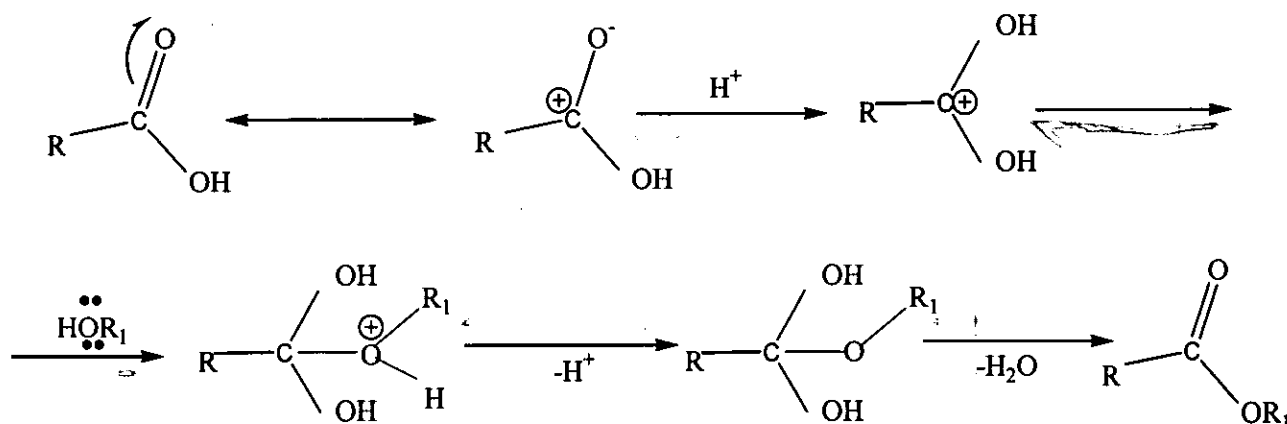
Os álcoois reagem com os ácidos orgânicos e inorgânicos para dar derivados designados, dum modo geral, por ésteres se bem que este termo se aplique em sentido restrito apenas à função resultante da reacção dos álcoois com os ácidos orgânicos (Organikum, 1997).



Nesta reacção cujo mecanismo está apresentado mais adiante, é sempre notória a formação da molécula de água pelo hidrogénio do álcool e pelo grupo hidroxilo do ácido, um processo que ocorre em meio ácido.

A reacção de esterificação directa ou simplesmente esterificação de Fisher (Paul Arnaud, 1978), é lenta, reversível (rendimento na ordem de 60%), sendo necessárias várias horas ou mesmo dias para chegar ao seu término, mas pode acelerar-se pela presença de iões  $H^+$  vestígios de um ácido inorgânico forte que exerce uma acção catalítica.

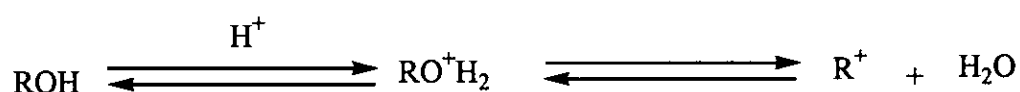
A maior reactividade dos álcoois primários confirma que se trata de uma reacção que evidencia a ruptura da ligação OH e não da ligação CO segundo o mecanismo.



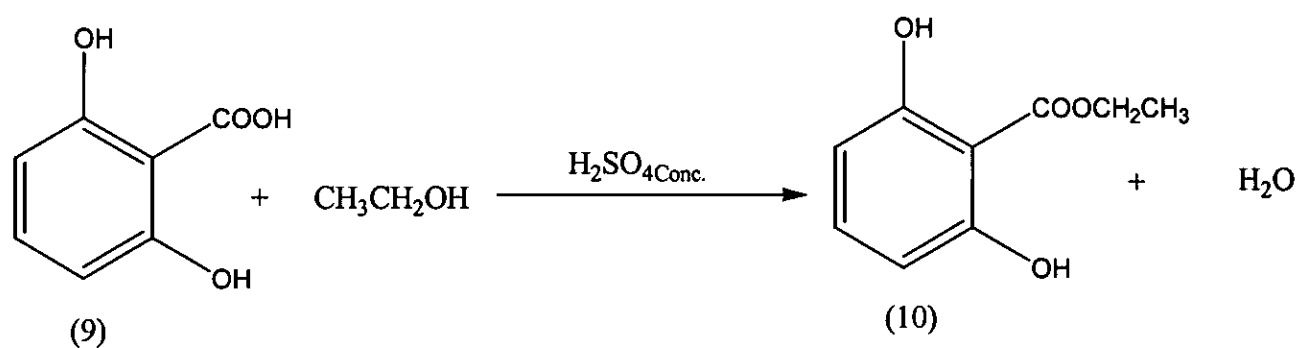
Ainda que a temperatura não modifique a composição da mistura em equilíbrio final (reacção atérmica ou calor de reacção nulo), o calor excessivo provoca uma oxidação precoce.

Uma das formas mais viáveis de se conseguir um equilíbrio favorável (o de formação do éster), é usar-se a lei de acção das massas utilizando um dos reagentes (o álcool) em excesso, operando à temperatura de ebulição deste ou então eliminando constantemente um dos produtos da reacção (a água) que se forma, segundo diversos processos.

A reacção dos álcoois com os hidrácidos inorgânicos fortes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados), ilustra de maneira muito simples e típica o seu comportamento em meio ácido (Paul Arnould, 1978).



A esterificação é uma etapa intermediária da síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico visto que a alquilação directa do ácido 2,6-dihidroxi-benzóico (reagente base desta síntese), em presença de sódio metálico não é efectiva devido muito provavelmente a formação de sal por interacção do ácido com sódio que concorre na reacção de substituição (Organikum, 1997). Para eliminar esta concorrência entre os dois grupos funcionais (fenol e carboxílico) no ácido 2,6-dihidroxi-benzóico, optou-se primeiro por esterificar o ácido 2,6-dihidroxi-benzóico com álcool etílico absoluto de modo a proteger o grupo carboxílico e direccionar a substituição nucleofílica, num dos grupos hidroxila usando quantidades equimolares do brometo de dodecil.



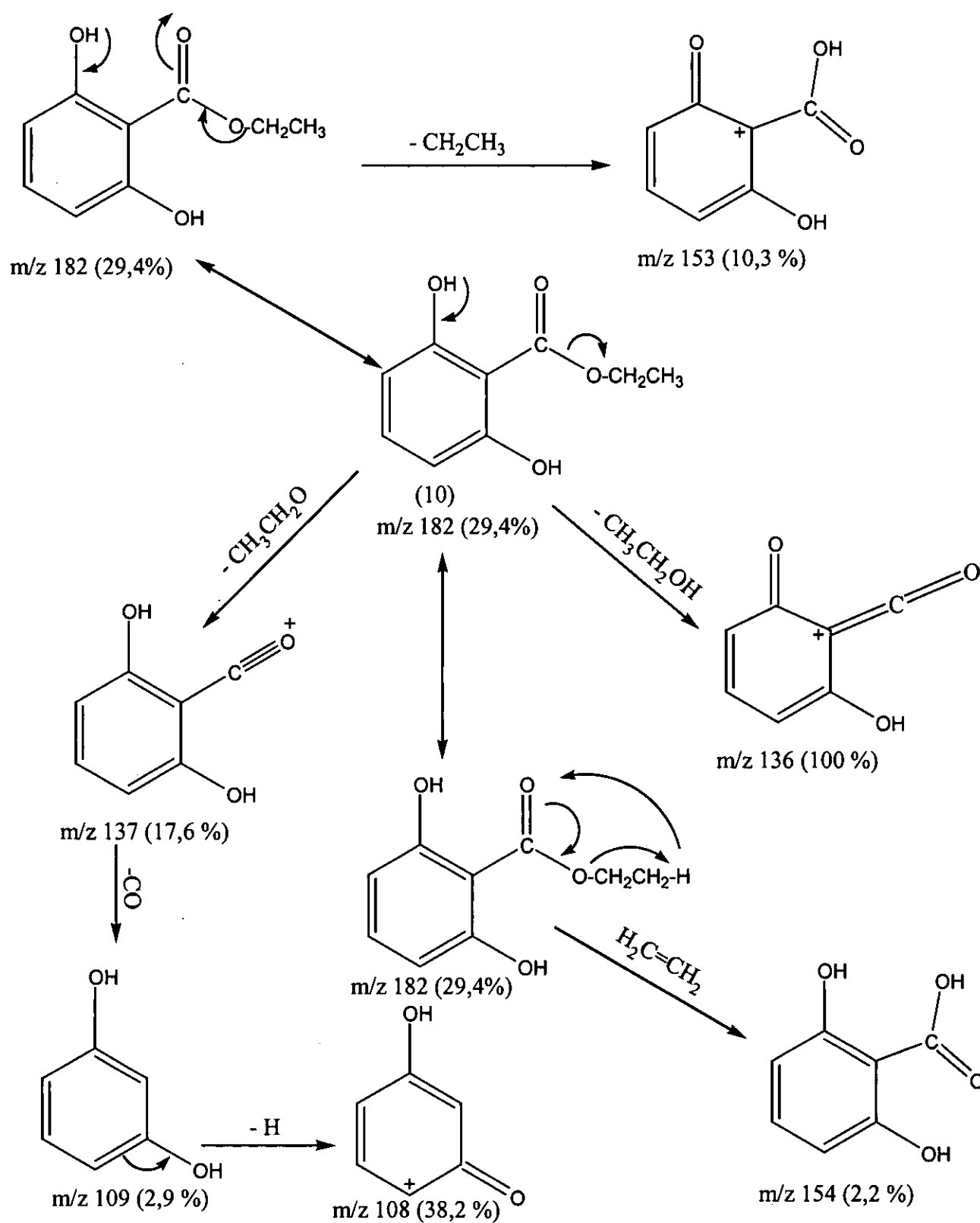
O tratamento do ácido 2,6-dihidroxi-benzóico (9) com etanol em excesso produz o éster (10), sob a forma de um sólido branco em 61%.

Durante o refluxo de ácido (9) com etanol teve que se manter a temperatura de 80°C, pois acima desta, o ácido sulfúrico concentrado (catalizador), favorece a oxidação precoce do composto (9), marcadamente assinalada pela coloração vermelho-acastanhada da mistura.

A formação do éster (10) foi claramente indicada pela presença, no espectro H-NMR, do tripleto aos  $\delta$  1,49ppm para o grupo  $-\text{CH}_3$  e do quadrupeto aos  $\delta$  4,57ppm assinalado para o grupo  $-\text{OCH}_2$ . O espectro infravermelho do composto (10) apresenta bandas de absorção do grupo carbonilo (CO) aos  $1676\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento desta banda nos  $1676\text{ cm}^{-1}$  só se justifica pela presença de grupos hidroxila nas posições orto. O íon molecular do composto (10) aparece aos  $m/z$  182 (29,4%) e corresponde a sua fórmula molecular.

O diagrama de fragmentação do composto (10) é apresentado no esquema (B) onde se nota a fragmentação de uma molécula de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) dando origem a um íon básico  $m/z$  136 (100%), a eliminação da molécula de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) resultando um íon  $m/z$  154 (2,2%), o despreendimento do  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  com a formação do íon molecular  $m/z$  137 (17,6 %) e a saída do CO resultando na formação do resorcinol  $m/z$  109 (2,9 %).

Esquema B. Diagrama de fragmentação do 2,6-dihidroxi benzoato de etil (10).



### 3.3.2 Alquilação do 2,6-dihidroxibenzoato de etil

Na reacção dos halogenetos de alquil e sulfatos dialquílicos com sais alcalinos dos álcoois e dos fenóis formam-se éteres (Organikum, 1997).



Trata-se de uma reacção secundária de hidrólise alcalina de halogenetos de alquil na presença de álcoois.

Os sulfatos dialquílicos tais como sulfato dimetílico e tolueno-sulfonados são agentes de alquilação muito activos nas condições reaccionais habituais (solução aquosa, temperatura ambiente) só um grupo alquil é consumido na alquilação. O sulfato dimetílico é o mais preferido para a metilação pois para além do seu baixo custo, permite operar-se a temperaturas elevadas sem necessidade de aparelhos especiais o que já não acontece com iodeto de metilo.

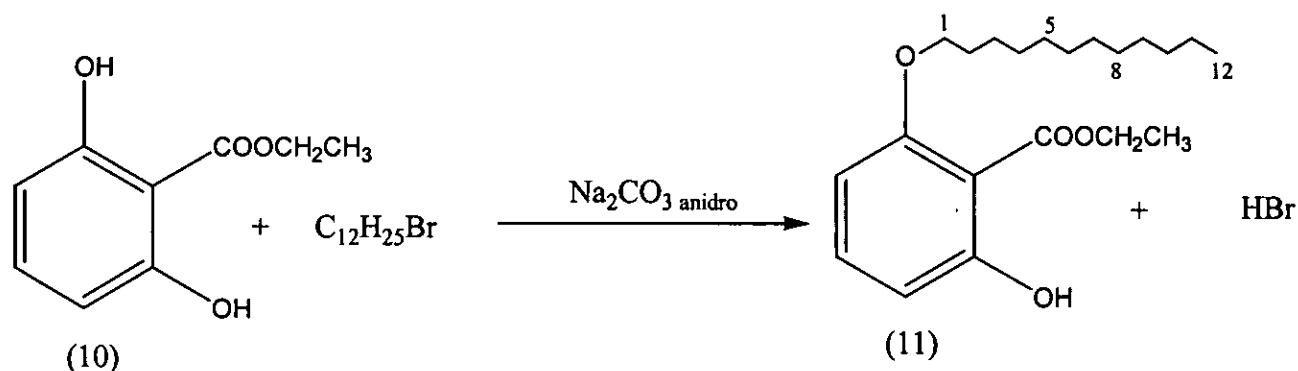
Os brometos ou iodetos de alquilo superiores são os reagentes preferidos na preparação dos éteres superiores.

Encontram-se muitas variáveis de eterificação de fenóis segundo williamson nas quais se evita a preparação de etonolato de sódio (reacção em presença de carbonato de potássio em acetona), (Organikum, 1997).

A eterificação com sulfato dimetílico e com ácido cloroacético é importante sobretudo para identificar fenóis tanto mais que os clorofenóis correspondentes serem usados para a preparação de ácidos clorofenoxiacéticos que são princípios activos de herbicidas selectivos.

O princípio da síntese de Williamson ainda é aplicado na indústria de éteres celulósicos a partir dos sais alcalinos de celulose e cloretos de alquilo ou ácido cloroacético. A carboximetilcelulose (solúvel em água) tem importância na fabricação de colas, tintas, produtos auxiliares da indústria têxtil e detergentes enquanto que a etil e benzil celulosas são insolúveis em água e constituem matéria-prima para vernizes, colas e altos polímeros.

Neste trabalho a alquilação foi feita com 1-bromododecano em quantidades equimolares segundo a equação química:



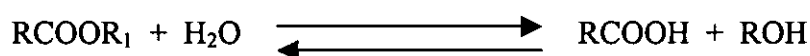
A formação do 6-Dodeciloxi-2-hidroxi-benzoato de etil (11) foi confirmada pela presença no espectro  $^1\text{H-NMR}$  do multipeto aos  $\delta$  1,26ppm assinalado para os prótons 3'-11'-H, do multipeto aos  $\delta$  1,78ppm assinalado para os prótons 2'-H, triplete aos  $\delta$  3,96ppm para os prótons 1'-H, quadrupeto aos  $\delta$  4,38ppm assinalado para os prótons do grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , multipeto aos  $\delta$  1,44ppm, para os prótons do grupo  $-\text{CH}_3$ , singlete aos  $\delta$  11,59ppm assinalado para o próton do grupo  $-\text{OH}$ . Os prótons 3-H e 5-H do anel aromático que no composto (10) aparecem como dupeto aqui já aparecem como multipeto aos  $\delta$  6,50ppm. No espectro de infravermelho aparece uma banda de absorção aos  $1737 \text{ cm}^{-1}$  assinalada para o grupo  $\text{CO}$ , a banda de absorção aos  $1226 \text{ cm}^{-1}$  é assinalada ao  $-\text{OH}$  na posição orto remanescente, e a banda de absorção aos  $812 \text{ cm}^{-1}$  é assinalada às três substituições no anel aromático.

Devido a problemas técnicos no aparelho de MS não se emitiu o espectro de massas para este composto. Entretanto, os espectros  $^1\text{H-NMR}$  e IR confirmam claramente a estrutura (11).

### 3.3.3 Hidrólise do 6-dodeciloxi-2-hidroxi-benzoato de etil

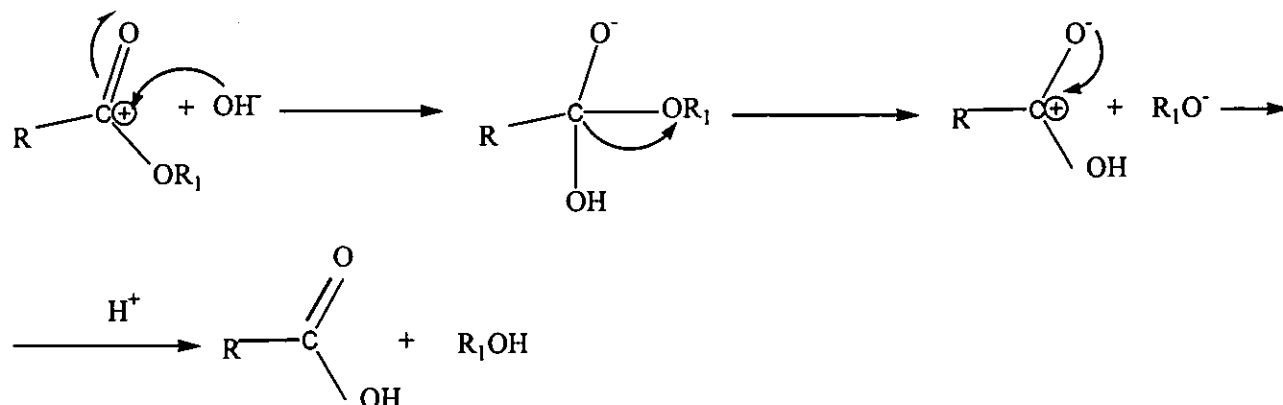
Os ésteres podem sofrer hidrólise, hidrogenólise, alcoólise, amonólise conforme reajam com água, hidrogénio molecular ou nascente, álcool e amoníaco respectivamente (Aichinger e Mange, 1980).

A hidrólise pode ser em meio ácido como básico com regeneração do álcool ou fenol e o respectivo ácido segundo a reacção química:

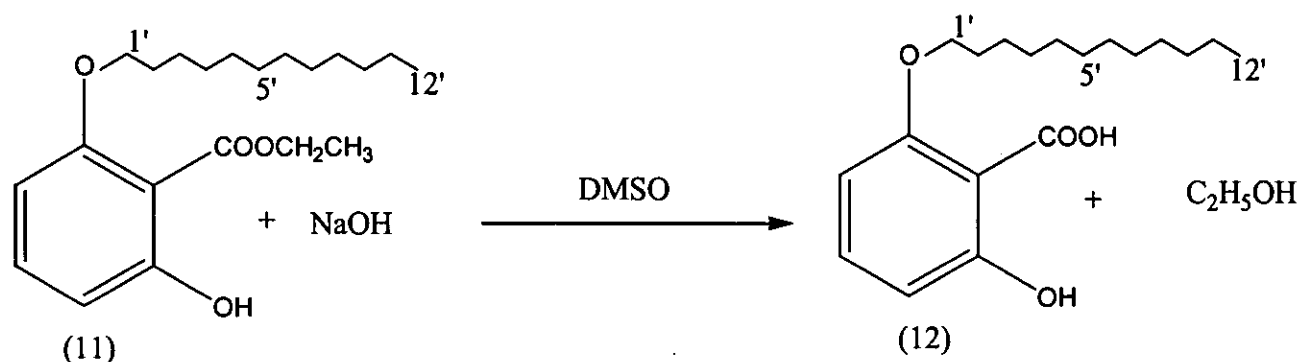


Esta reacção, reversível, está limitada pela sua reacção inversa, podendo melhorar-se o seu rendimento por utilização de um grande excesso de água. Na prática prefere-se neutralizar o ácido a medida que se forma usando-se para o efeito, o meio básico através da solução de hidróxido de sódio 20%.

Na hidrólise em meio básico de um éster a ruptura deste último se dá segundo um mecanismo similar ao da esterificação (Paul Arnould, 1978).



No presente trabalho a hidrólise do éster 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzoato de etil (11) foi feita em solução de hidróxido de sódio a 20% na presença de dimetilssulfoxido segundo a reacção química (Tocoli, 1999).





A formação de ácido 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzóico confirma-se, no espectro  $^1\text{H-NMR}$ , pela ausência do deslocamento químico ( $\delta$  4,54ppm e  $\delta$  1,49ppm) assinalado para os prótons do grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  do éster, a presença do deslocamento químico aos  $\delta$  11,60ppm assinalado para o grupo  $\text{COOH}$ , pelo tripleto aos  $\delta$  4,22ppm assinalado para os prótons  $1'-\text{H}$ , do multiplete aos  $\delta$  1,26ppm para os prótons  $3'-11'-\text{H}$ , pelos dupletos aos  $\delta$  6,47ppm e  $\delta$  6,70ppm assinalados para os prótons  $3-\text{H}$  e  $5-\text{H}$ , respectivamente e pela presença de um singlete aos  $\delta$  12,16ppm para o próton  $2-\text{OH}$ . No espectro de infravermelho aparece uma banda de absorção aos  $1688\text{cm}^{-1}$  assinalada para o grupo  $-\text{C}=\text{O}$ , a banda de absorção aos  $2936\text{cm}^{-1}$  para o grupo  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{R}$ , uma banda de absorção aos  $812\text{cm}^{-1}$  que indica a prevalência de três substituições no anel aromático e a presença de uma banda de absorção aos  $3450\text{cm}^{-1}$  assinalada para o próton  $2-\text{OH}$  do anel aromático.

O espectro de massas não foi feito devido a dificuldades técnicas no aparelho de MS. Mesmo assim os dados de  $^1\text{H-NMR}$  e IR confirmam a formação do composto (12).

#### 4. Parte experimental

Para os espectros de prótons ( $^1\text{H-NMR}$ ) foi utilizado o aparelho Varian Gemini-200 MHz à temperatura ambiente, em deutério usando o clorofórmio como solvente de referência.

O espectro de Infravermelho (IR) correram-se no espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR.1000 PC.

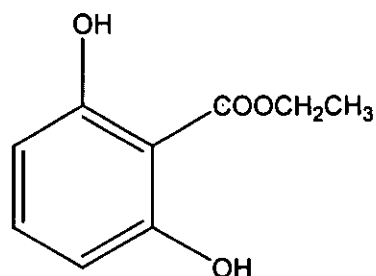
Para o espectro de massa usou-se o aparelho GC-MS enquanto que o ponto de fusão foi determinado do bloco metálico (Griffin melting point apparatus) da Byby.

Todas as reações foram monitoradas por cromatografia de camada fina (t.l.c) em placas de alumina com sílica gel GF 254 (0,25mm). Na cromatografia de coluna utilizou-se sílica Merck Kieselgel 60 (35-70 e 70-230 mesh) para a pré-absorção e absorção, respectivamente e uma mistura de acetato de etil-hexano 20% para as eluições.

Todos os solventes foram previamente destilados. Utilizou-se dessecantes anidros ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) para todas as operações de desidratação.

Ao longo das experiências o termo resíduo refere-se a substância separada da fase orgânica, seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e evaporado o solvente a pressão reduzida no rota vapor.

#### 4.1 2,6-dihidroxi benzoato de etil



(10)

#### Procedimento

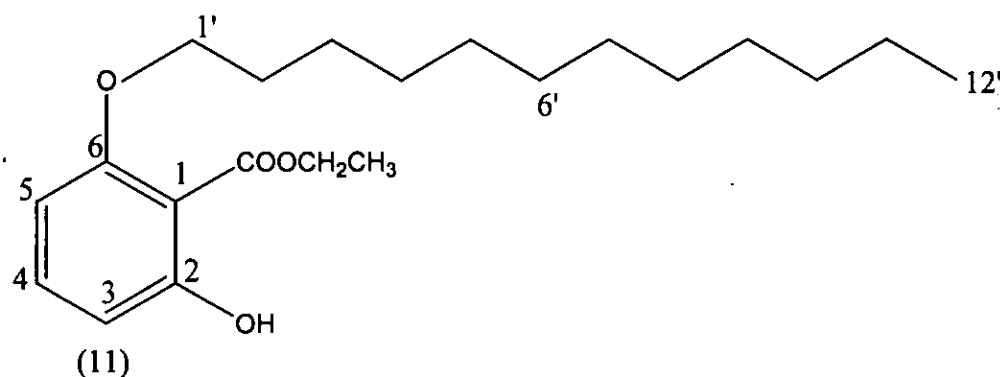
Num balão de três bocas, 150 ml de capacidade, deita-se 2g (0,013 mol) de ácido 2-6-difidroxibenzóico(9), 10 ml (0,246 mol) de etanol absoluto destilado e 0,7 ml (0,013mol) de ácido sulfúrico concentrado. Aquece-se a refluxo e agita-se continuamente a mistura durante 72 horas numa atmosfera inerte e ao abrigo de humidade. Depois de arrefecida, adiciona-se à mistura amarela oleogênosa, 15ml de água destilada, aquece-se moderadamente para evaporar o etanol em excesso e extrai-se três vezes com 10ml cada de acetato de etil. Combina-se a fase orgânica e lava-se duas vezes com 10ml cada de solução saturada de bicarbonato de sódio e depois com igual porção de água. Seca-se o extrato com sulfato de sódio anidro, filtra-se e evapora-se o solvente até a secura. O produto é purificado por meio de cromatografia utilizando como eluente a mistura 20% (acetato de etil-hexano) e obteve-se uma substância cristalina branca (61%), ponto de fusão, 38-40°C.

$\nu_{\max}(\text{nujol}/\text{cm}^{-1})$ :  $\nu_{\max}(-\text{OH}) = 3461$ ;  $\nu_{\max}(-\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 2856$ ; 2970;  $\nu_{\max}(\text{Ar}-\text{COOR}) = 1676$ ;  $\nu_{\max}(\text{conj. Aromat}) = 1629$ ; 1573 ; 1376,23 ;  $\nu_{\max}(\text{Ar}-\text{OH}) = 1257$  ;  $\nu_{\max}(\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{aromat}) = 1228$  ;  $\nu'_{\max}(\text{C}-\text{O}) = 1183$ ; 1101 ;  $\nu_{\max}(\text{3H-subst. anel}) = 813$ .

$\delta\text{H}$ : 1,49 (3H, t,  $J=7,4$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ); 4,57 (2H, q,  $J=7,4$  Hz,  $-\text{OCH}_2$ ); 6,48 (2H, dd,  $J=8,4$  Hz e  $J=1,6$  Hz, 3 e 5-H); 7,29 (1H, t,  $J=8,8$  Hz, 4-H) e 9,8 (2H, dif, 2,6-OH).

$m/z$  182 (29,4 %); 137 (17,6 %); 136 (100 %); 108 (38,2 %); 154 (2,2 %); 80 (7,35 %); 52 (16,9 %); 39 (14,7 %);

## 4.2 6-Dodeciloxi-2-hidroxi-1-etilbenzoato de etil



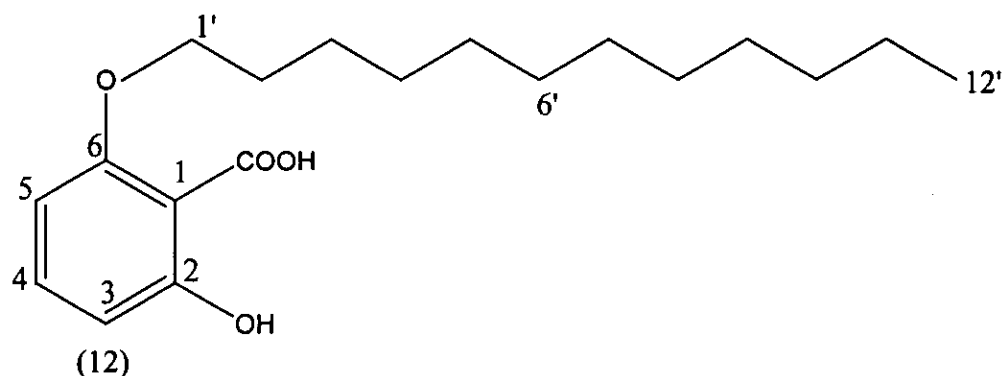
## Procedimento

Num balão de três bocas, juntam-se 1,0 g (5,49mmol) do 2,6-hidroxi-1-etilbenzoato de etil (10), 1,32 ml (5,49mmol) de 1-bromododecano, 0,58g de carbonato de sódio anidro e 10ml de acetona destilada. Anexa-se um refrigerante de refluxo contendo um tundo de cloreto de cálcio para impedir a entrada de humidade, e aquece-se agitando contínua e moderadamente durante 48 horas em atmosfera inerte. Deixa-se a mistura arrefecer, evapora-se o solvente, adiciona-se 15ml de água destilada e extrai-se em seguida, com três porções de 15ml cada de diclorometano. Lava-se a fase orgânica com duas porções de 10ml cada de água, seca-se com sulfato de sódio anidro, filtra-se e evapora-se o solvente. Após a cromatografia de coluna obtém-se uma substância líquida, densa, amarelada (74%), produto isolado.

$\nu_{\max}(\text{nujol/cm}^{-1})$ :  $\nu_{\max}(\text{-OH}) = 3450$ ;  $\nu_{\max}(\text{-OCH}_2\text{CH}_3) = 2856$ ; 2936;  $\nu_{\max}(\text{Ar-COOR}) = 1737$ ;  $\nu_{\max}(\text{conj. Aromat}) = 1658$ ; 1607;  $\nu_{\max}(\text{OH da água de crist}) = 1463$ ;  $\nu_{\max}(\text{Ar-OH}) = 1257$ ;  $\nu_{\max}(\text{H-C=C-aromat}) = 1226$ ;  $\tau_{\max}(\text{C-O}) = 1175$ ; 1104;  $\nu_{\max}(\text{3H-subst. anel}) = 812$ .

$\delta\text{H}$ : 0,88 (3H, m, 12'-H); 1,26 (18H, m, 3'-11'-H); 1,44 (3H, m, -CH<sub>3</sub>); 1,78 (2H, m, 2'-H); 3,96 (2H; t, J=6,6, 1'-H); 4,38 (2H, q, J=7,4, -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 6,50 (2H, m, 3-5-H); 7,26 (1H, t, J=6,6, 4-H); 11,59 (1H, s, 2-OH).

### 4.3 Acido 6-dodeciloxisalicílico



#### Procedimento

Num balão de três bocas, junta-se 0,06g (0,17mmol) do 6-Dodeciloxi-2-hidroxibenzoato de etil (11) obtido na etapa anterior, 1,0ml de solução aquosa de hidróxido de sódio a 20% e 1,0ml (0,015mol) de dimetilsulfoxido (DMSO). Refluxa-se a mistura a temperatura de 80-90 °C, e agitação moderada durante doze (12) horas. Depois de arrefecida, acidifica-se a mistura reaccional com solução de ácido clorídrico 20% até pH~ 3-4. Extrai-se com três porções de 10ml cada de acetato de etil, lava-se a fase orgânica com duas porções de 10ml de água; seca-se com sulfato de sódio anidro, filtra-se e evapora-se o solvente até a secura no rota vapor obtendo-se um resíduo esbranquiçado (90%), ponto de fusão, 38-39°C.

$\nu_{\max}(\text{nujol}/\text{cm}^{-1})$ :  $\nu_{\max}(\text{-OH}) = 3450$ ;  $\nu_{\max}(\text{-OCH}_2\text{CH}_3) = 2980$ ;  $\nu_{\max}(\text{Ar-COOH}) = 1688$ ;  $\nu_{\max}(\text{conj. Aromat}) = 1623$ ; 1584;  $\nu_{\max}(\text{OH da água de crist}) = 1409$ ;  $\delta_{(\text{-CH}_3)} = 1310$ ;  $\nu_{\max}(\text{Ar-OH}) = 1234$ ;  $\tau_{\max}(\text{C-O}) = 1076$ ;  $\nu_{\max}(\text{3H-subst. anel}) = 812$ .

$\delta\text{H}$ : 0,88 (3H, t,  $J=7,4$ , 12'-H); 1,26 (21H, t,  $J=7,4$  Hz, 3'-11'-H); 1,90 (2H, m, 2'-H); 4,22 (2H, t,  $J=6,6$ Hz, 1'-H); 6,47 (1H, d,  $J=8$  Hz, 3-H); 6,70 (1H, d,  $J=8,4$  Hz, 5-H); 7,39 (1H, t,  $J=7,4$  Hz, 4-H); 11,60 (1H, dif, 1-COOH); 12,16 (1H, s, 2-OH).

Tabela V: Quadro resumo de espectros IR, <sup>1</sup>H-NMR e MS

Nº de ordem	Nome do composto	Estado físico, cor, p.fusão	$\nu_{\max}$ (nujol/cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ /ppm)	GC-MS m/z (%)
1	2-6-dihidroxi benzoato de etil	Sólido, cristalino branco; 38-40°C	$\nu_{\max}(-OH) = 3461$ ; $\nu_{\max}(-OCH_2CH_3) = 2856$ ; 2970; $\nu_{\max}(Ar-COOR) = 1676$ ; $\nu_{\max}(conj.Aromat) = 1629$ ; 1573 ; 1376,23 ; $\nu_{\max}(Ar-OH) = 1257$ ; $\nu_{\max}(H-C=C-aromat) = 1228$ ; $\nu_{\max}(C-O) = 1183$ ; 1101 ; $\nu_{\max}(3H-subst. anel) = 813$ .	1,49 (3H, t, J=7,4Hz, -CH <sub>3</sub> ); 4,57 (2H, q, J=7,4Hz, -OCH <sub>2</sub> ); 6,48 (2H, dd, J=8,4Hz e J=1,6 Hz, 3,5-H); 7,29 (1H, t, J=8,8Hz, 4-H) 9,8 (2H, dif, 2,6-OH)	182 (29,4%) 137 (17,6%) 136 (100%) 108 (38,2%) 154 (2,2%) 80 (7,35%) 52 (16,9%) 39 (14,7%)
2	2-dodecanoxi-6-hidroxi benzoato de etil	Líquido, denso oleogenoso amarelado 79-81 C-----	$\nu_{\max}(nujol/cm^{-1})$ : $\nu_{\max}(-OH) = 3450$ ; $\nu_{\max}(-OCH_2CH_3) = 2856$ ; 2936; $\nu_{\max}(Ar-COOR) = 1737$ ; $\nu_{\max}(conj.Aromat) = 1658$ ; 1607; $\nu_{\max}(OH \text{ da água de crist}) = 1463$ ; $\nu_{\max}(Ar-OH) = 1257$ ; $\nu_{\max}(H-C=C-aromat) = 1226$ ; $\nu_{\max}(C-O) = 1175$ ; 1104; $\nu_{\max}(3H-subst. anel) = 812$ .	0,88 (3H, m, 12'-H); 1,26 (18H, m, 3'-11'-H); 1,44 (3H, m, -CH <sub>3</sub> ); 1,78 (2H, m, -2'-H); 3,96 (2H, t, J=6,6, 1'-H); 4,38 (2H, q, J=7,4, -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 6,50 (2H, m, 3-5-H); 7,26 (1H, t, J=6,6, 4-H); 11,59 (1H, s, 2-OH).	Não foi feito
3	Ácido 2-dodecanoxi-6-hidroxi benzóico	Sólido, cristalino branco; 79-81°C	$\nu_{\max}(nujol/cm^{-1})$ : $\nu_{\max}(-OH) = 3450$ ; $\nu_{\max}(-OCH_2CH_3) = 2980$ ; $\nu_{\max}(Ar-COOH) = 1688$ ; $\nu_{\max}(conj.Aromat) = 1623$ ; 1584; $\nu_{\max}(OH \text{ da água de crist}) = 1409$ ; $\delta(-CH_3) = 1310$ ; $\nu_{\max}(Ar-OH) = 1234$ ; $\nu_{\max}(C-O) = 1076$ ; $\nu_{\max}(3H-subst. anel) = 812$ .	0,88 (3H, m, 12'-H); 1,26 (21H, m, 3'-11'-H); 1,90 (2H, m, 2'-H); 4,22 (2H, t, J=6,6Hz, 1'-H); 6,47 (1H, d, J=8 Hz, 3-H); 6,70 (1H, d, J=8,4 Hz, 5-H); 7,39 (1H, t, J=7,4 Hz, 4-H); 11,60(1H,dif, 1-COOH); 12,16 (1H, s, 2-OH).	Não foi feito

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho teve como objectivo estudar os métodos de preparação de compostos alcooxisalicílicos com vista a sua posterior aplicação na síntese de derivados do ácido salicílico. Neste trabalho sintetizou-se o composto 6-Dodeciloxisalicílico a partir do ácido 2,6-Dihidroxibenzóico. Os espectros de infravermelho e de Ressonância Magnética Nuclear confirmam a identidade dos compostos obtidos.

A esterificação é uma etapa intermediária da síntese do ácido 6-dodeciloxisalicílico visto que a alquilação directa na posição orto do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, em presença de sódio metálico, não é efectiva devido, muito provavelmente a formação de sal por interacção do ácido com sódio que concorre na reacção de substituição. Para eliminar esta concorrência entre os dois grupos funcionais (hidroxila e carboxílico) no ácido 2,6-dihidroxibenzóico, esterificou-se primeiro o ácido com álcool etílico absoluto de modo a proteger o grupo carboxílico e direccionar em seguida a alquilação (substituição nucleofílica), em apenas num dos grupos hidroxila usando para o efeito quantidades equimolares do brometo de dodecil (haleta de alquil).

A esterificação é um processo lento podendo ser favorecido pelo tempo. Para a esterificação deste ácido foram necessários cerca de 5 dias (100 horas) e utilização de catalizadores para conseguir um rendimento apreciável. Este facto não é surpreendente se tivermos em conta ao impedimento estereoquímico causado pelos grupos hidroxilas nas posições orto.

Durante a alquilação deve se usar solventes recentemente destilados (secos) para evitar a contaminação dos produtos com água e a formação de produtos secundários. É necessário que a reacção se processe numa atmosfera inerte e na ausência de humidade para não favorecer a oxidação precoce e polimerização dos fenóis.

O método desenvolvido neste trabalho pode ser usado para a síntese de outros ácidos alcooxisalicílicos para estudos da actividade biológica em coordenação com o Departamento de Biologia da UEM.

### 3.3 Bibliografia

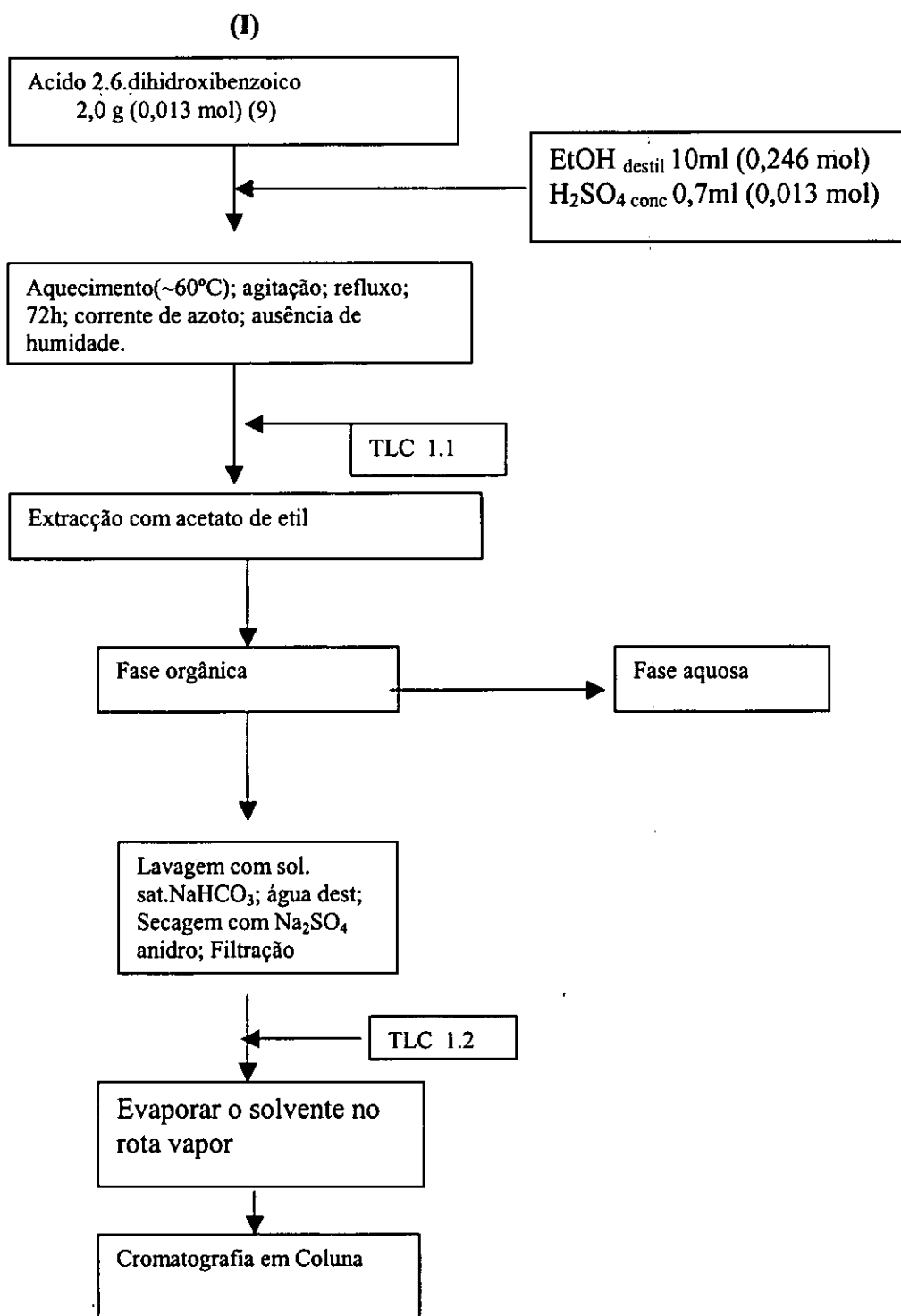
1. Aichinger – Mange, (1980). Química Orgânica Básica – EPU-SP Brasil.
2. Fieser. L.F and Fieser, M.(1966). Química Orgânica Superior, pp 1323, Barcelona-Mesico, Ediciones Grigalbo, S.A.
3. Gedam, P. H. and Sampathkumaran, (1986). Regional Research Laboratory, 14 pp 115-157 Hyderabad-500007 (India).
4. Kubo, I., Muroi, H., Himejima, M., Yamagiwa, Y., Mera, Y., Tokushima, K., Otha, S., Kamikawa, T. (1993). Structure-antibacterial activity relationships of anacardic acids. J. Agric. Food Chem., 41, 1016-1019.
5. Luís, F. Fieser, (1957). Organic experiments ; pág 89-90.
6. Manna & Saunders, (1962). Practical organic chemistry; fourth ediction.
7. Roberts Johnn D., Marjorie, C. Couseiro, (1972). Modern Organic Chemistry, pp 613-698.
8. Morrison & Boyd, (1961). Organic Chemistry, fifth printing, pp 681; Allyn and Bacon, INC, Boston.
9. Muroi, H. and Kubo, I. (1993). Bactericidal activity of anacardic acids against streptococcus mutans and their potentiation. J. Agric. Food Chem., 41, 1780-1783.
10. Norman, R.O.C., (1968). Principles of Organic Synthesis Methuen e Co ltd and science paperbocks.
11. Organikum, Química Orgânica experimental, 2ª Edição. Fundação Colouste Gulbenkian, 1997. pág 251.

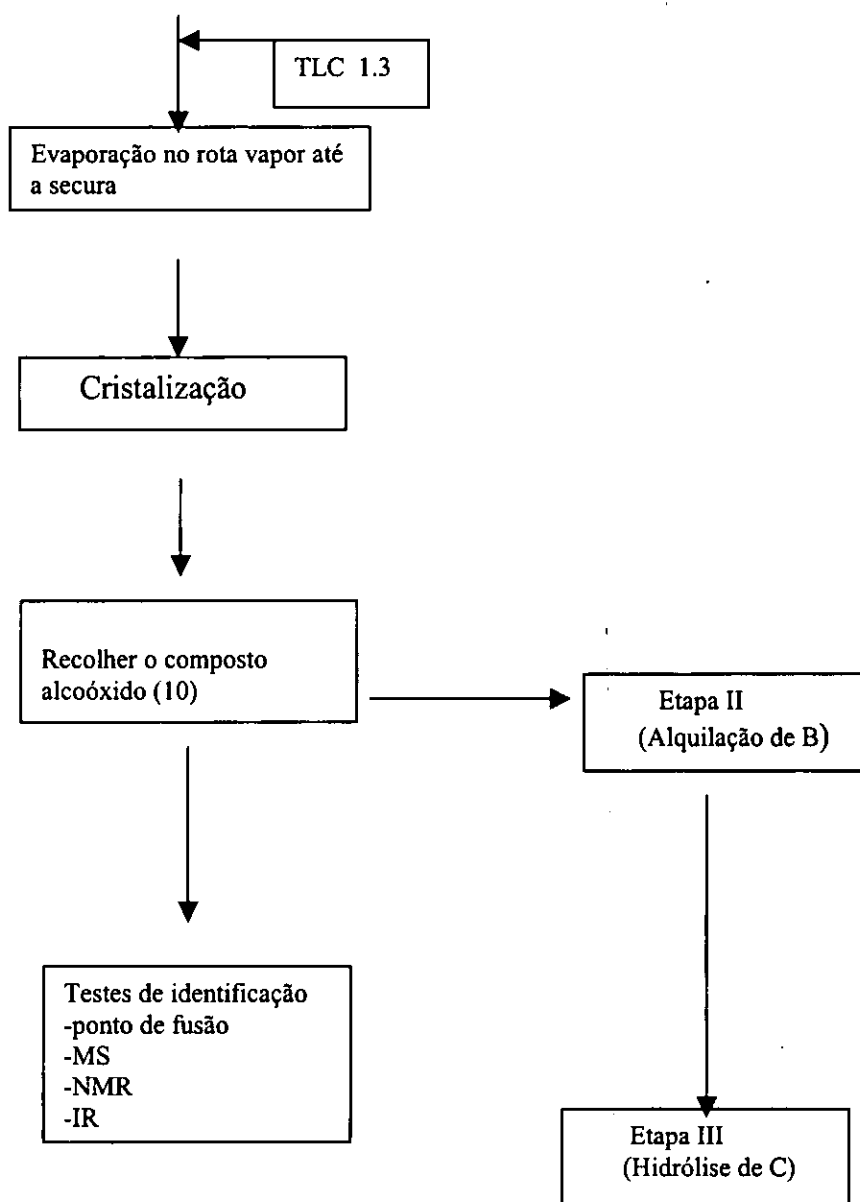
12. Paul Arnauld, Curso de Química Orgânica, pag 228, 429 – SP – Brasil 1978
13. Ricardo Feltre, Setsuo Yoshinaga, (1992). Química Orgânica, Vol. 4, SP- Brasil
14. Solomons, T.W., (1942). Química Orgânica, vol. 2, pp 715, Editora Livros Técnicos e Científicos Ltda, 4ª edição, Rio de Janeiro.
15. Tocoli, F. Ernesto,(1999). The Synthesis and Biological Evaluation of Anacardic Acid Analogues, Ph. D. Thesis. PP 184. University of the Western Cape – RSA.
16. Vogel, Arthur Israel, (1989). Textbook of practical Organic Chemistry-5<sup>th</sup> ed pag 986, 1078.

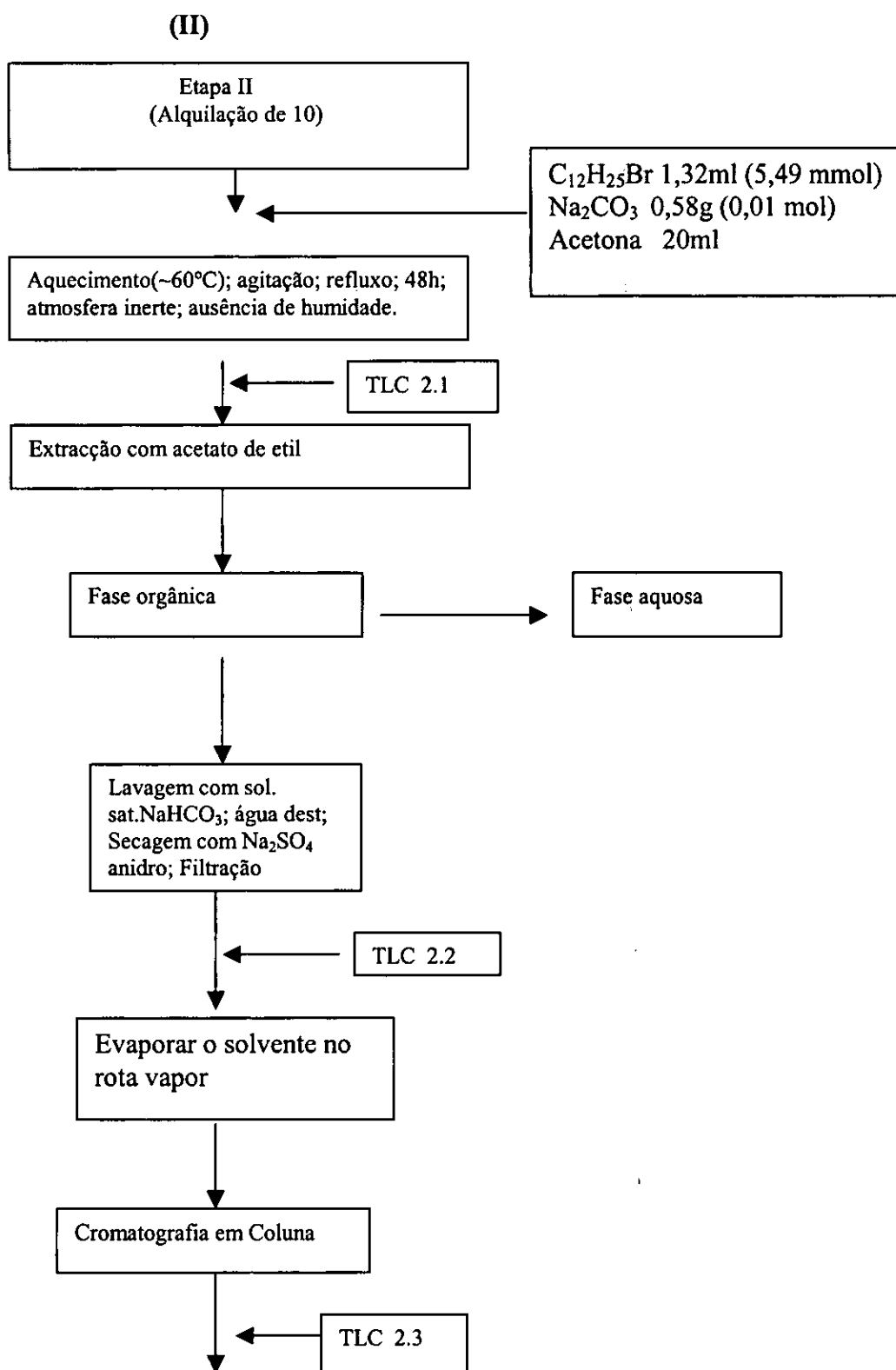


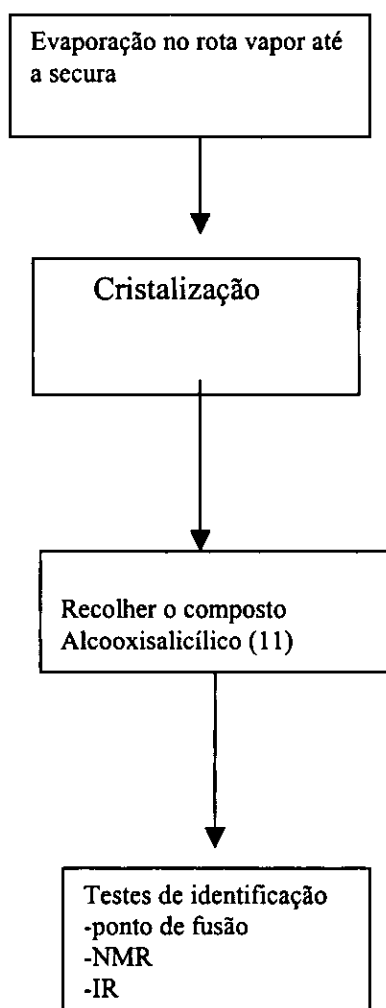
## ANEXOS

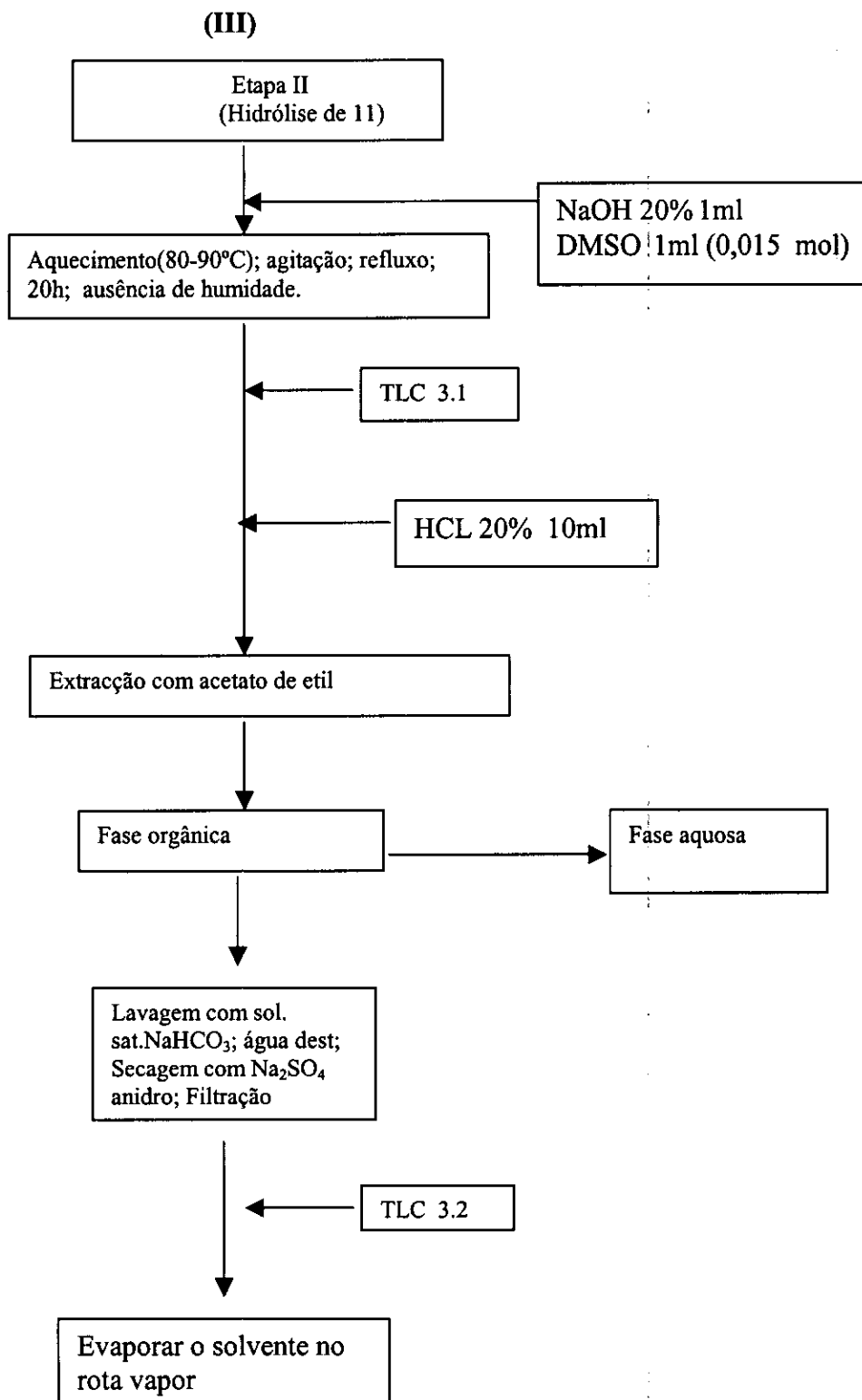
## 7.2 Fluxograma do trabalho laboratorial

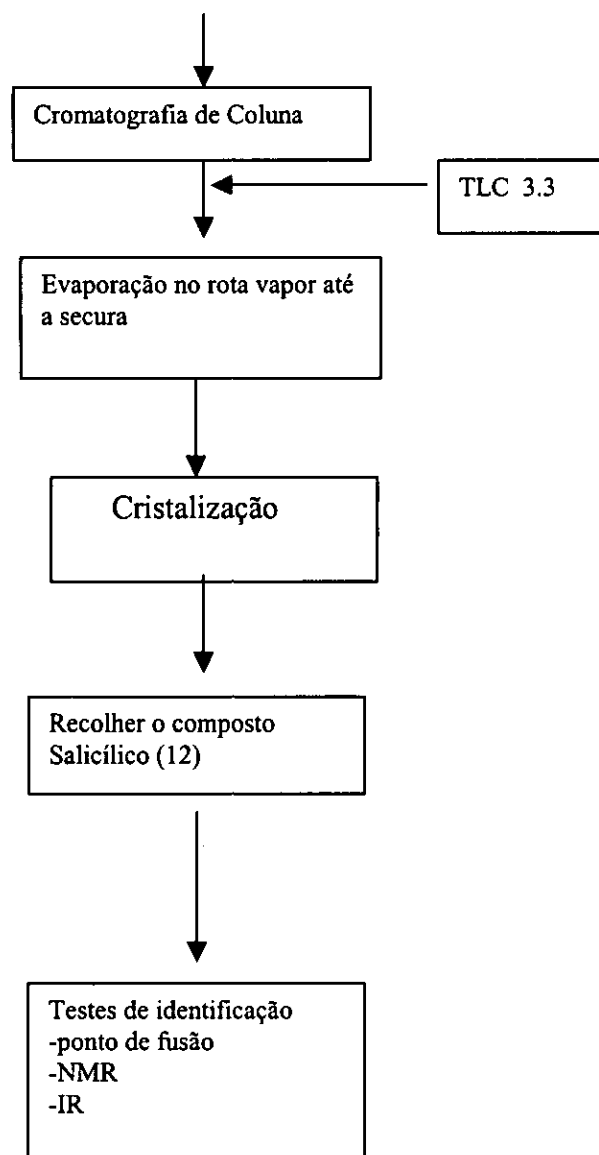












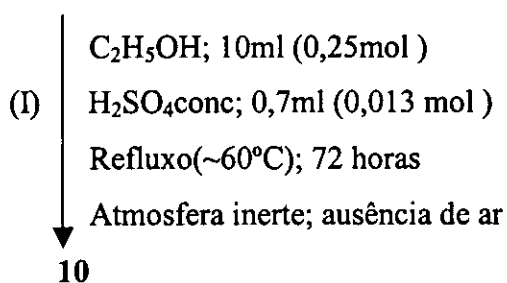
### 7.3 ESQUEMA GERAL DA SINTESE DO ACIDO 6DODECILOXI-2-HIDROXIBENZOICO

A

$M_r(C_7H_6O_4) = 154 \text{ g/mol}$

Pf = 165-166 °C

Nome: ácido 2-6-dihidroxibenzóico

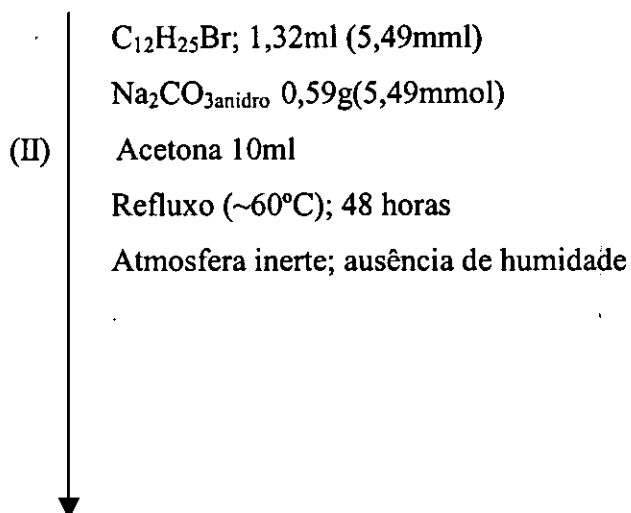


$M_r(C_9H_{10}O_4) = 182 \text{ g/mol}$

n = 61%

pf = 38-40 °C

Nome: 2-6-dihidroxibenzoato de etil

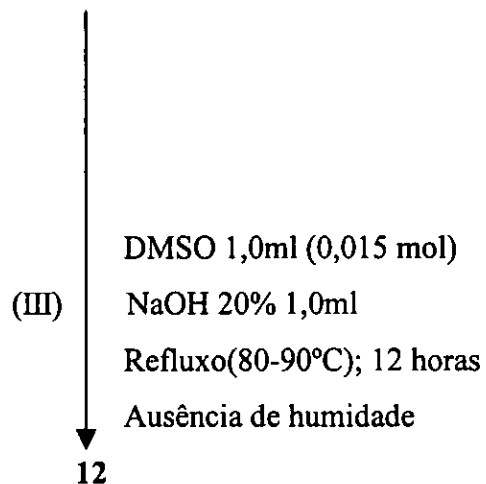


11

 $M_r(C_{21}H_{43}O_4) = 350 \text{ g/mol}$ 

n=74%

Nome: 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzoato de etil

 $M_r(C_{19}H_{30}O_4) = 322 \text{ g/mol}$ 

n = 90%

Pf = 38-39 °C

Nome: ácido 6-dodeciloxi-2-hidroxibenzóico

(I) - Esterificação; (II) - Alquilação; (III) - Hidrólise



## 7.4 Material e Reagentes utilizados

### 7.7.1 Material

Balões de três bocas (250, 500 ml)

Erlenmeyer

Copos de precipitação

Proveta graduada

Pipetas volumétrica e graduada

Funil de decantação

Funil de separação

Funil de carga

Coluna cromatográfica

Vareta de vidro

Vidro de relógio

Cápsula de porcelana

Tina para banho-maria

Bomba de vácuo

Agitador magnético

Rota-vapor

Manta de aquecimento

Termómetro

Lâmpada UV

Aparelho de Infravermelho (IR)

Aparelho de NMR

### 7.4.2 Reagentes

Ácido 2-6 dihidroxibenzóico

1-Bromododecano

Ácido clorídrico

Ácido sulfúrico

Acetato de etil

N-Hexano

Cloreto de metileno

Acetona

Éter de petróleo

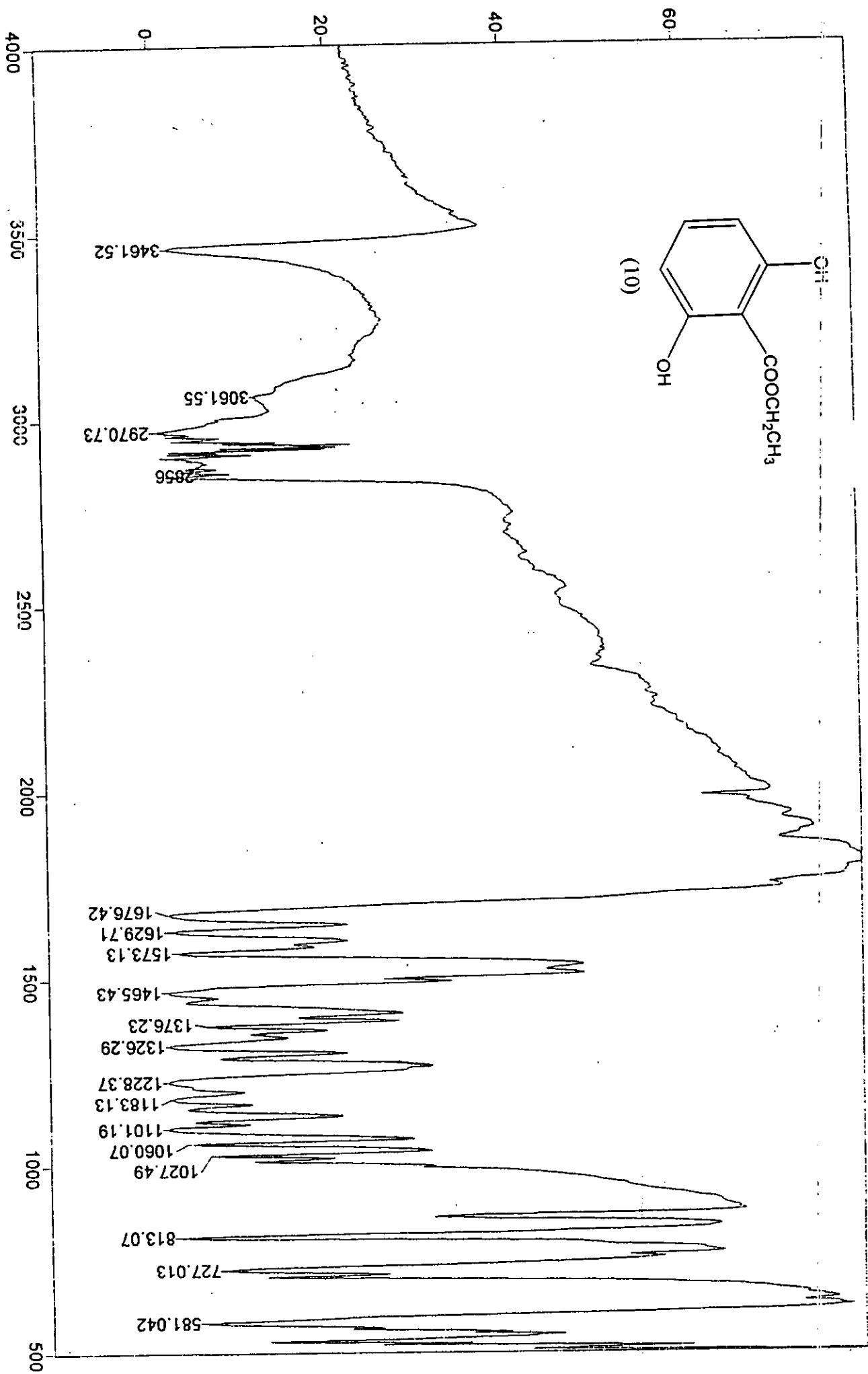
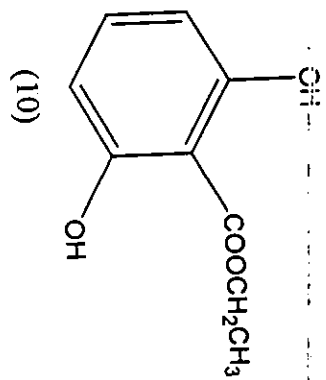
Éter dietílico

Etanol

Hidróxido de sódio

Bicarbonato de sódio

Sulfato de sódio



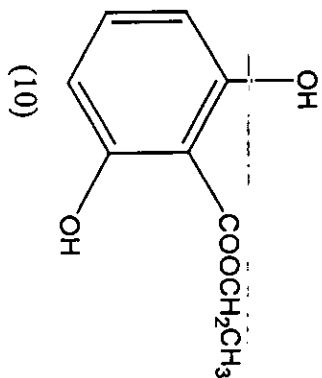
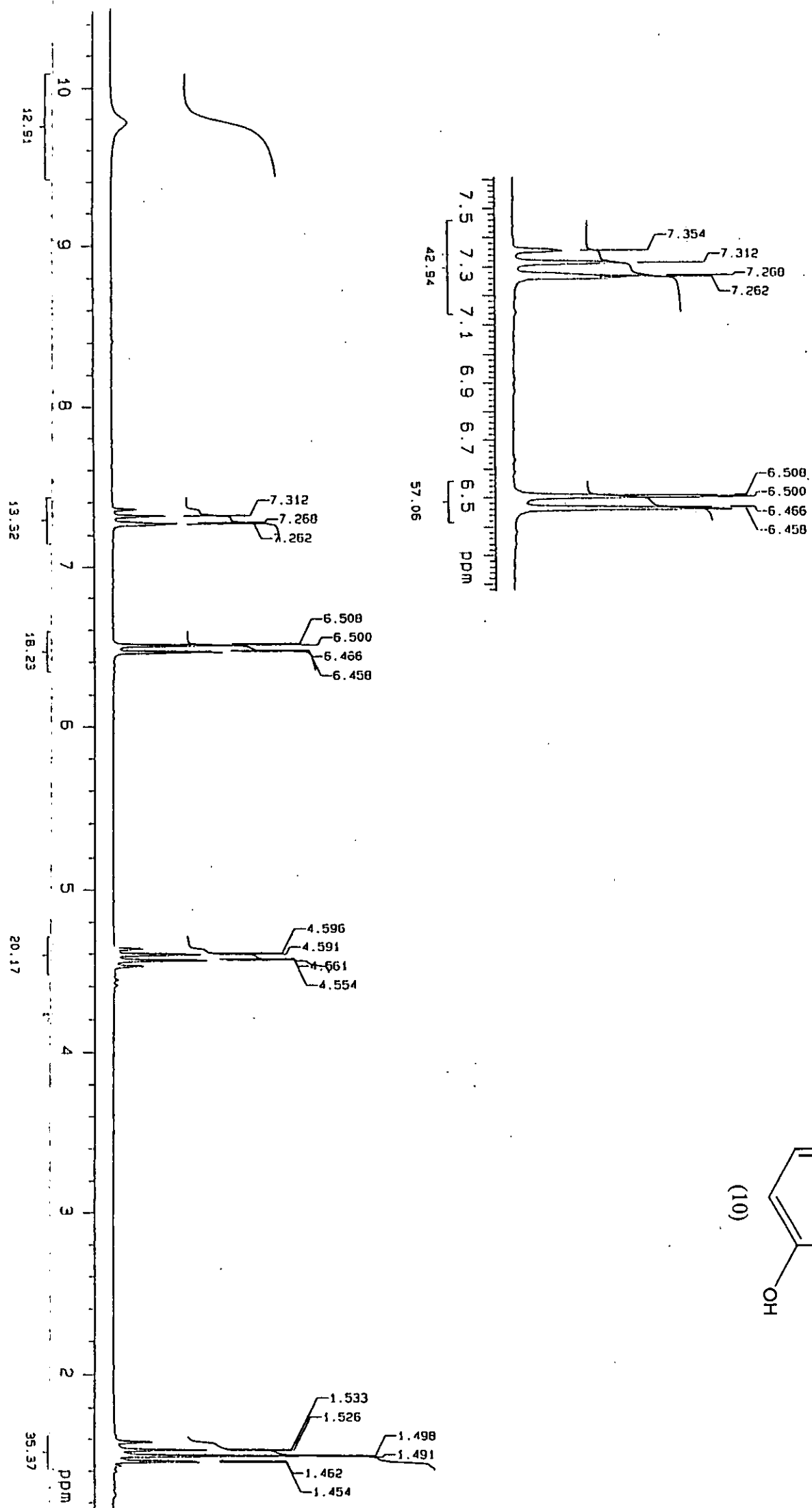
Transmittance / Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

# 2 : 2.6E

Number of Scans= 10 Apodization=

11:48 AM Res=4 cm<sup>-1</sup>

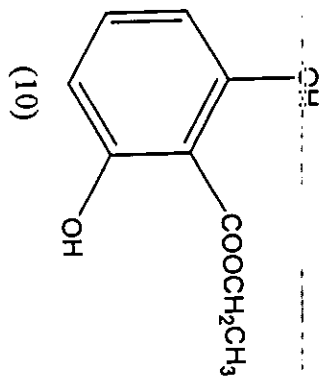
ethyl 2,3-dihydroxybenzoate, white solid in THF



TIC

27.864

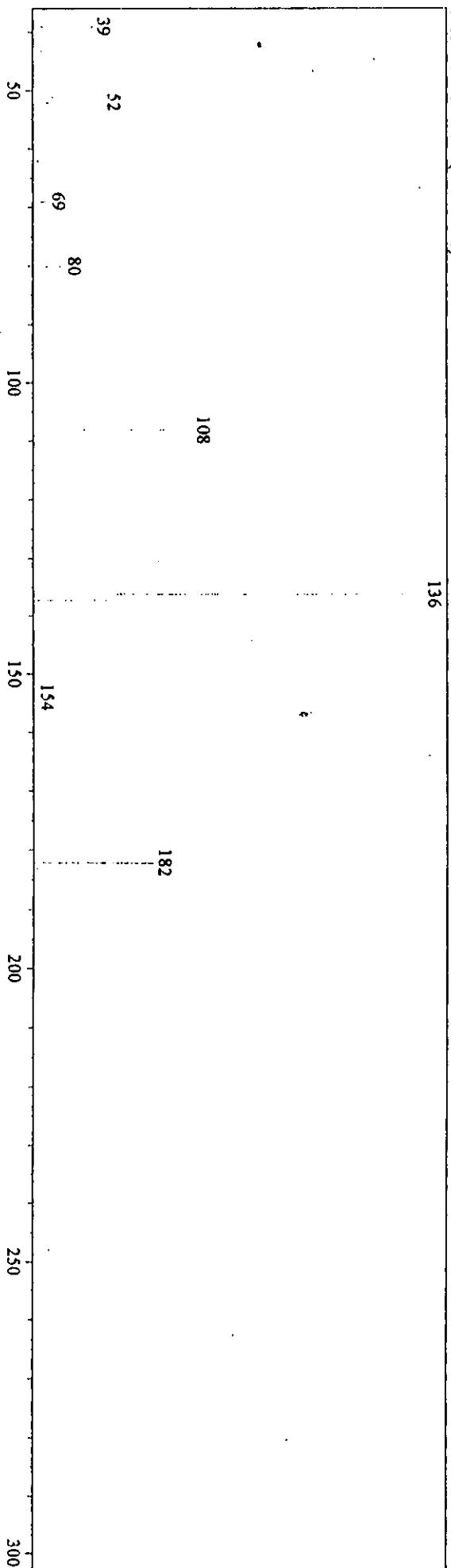
4742668

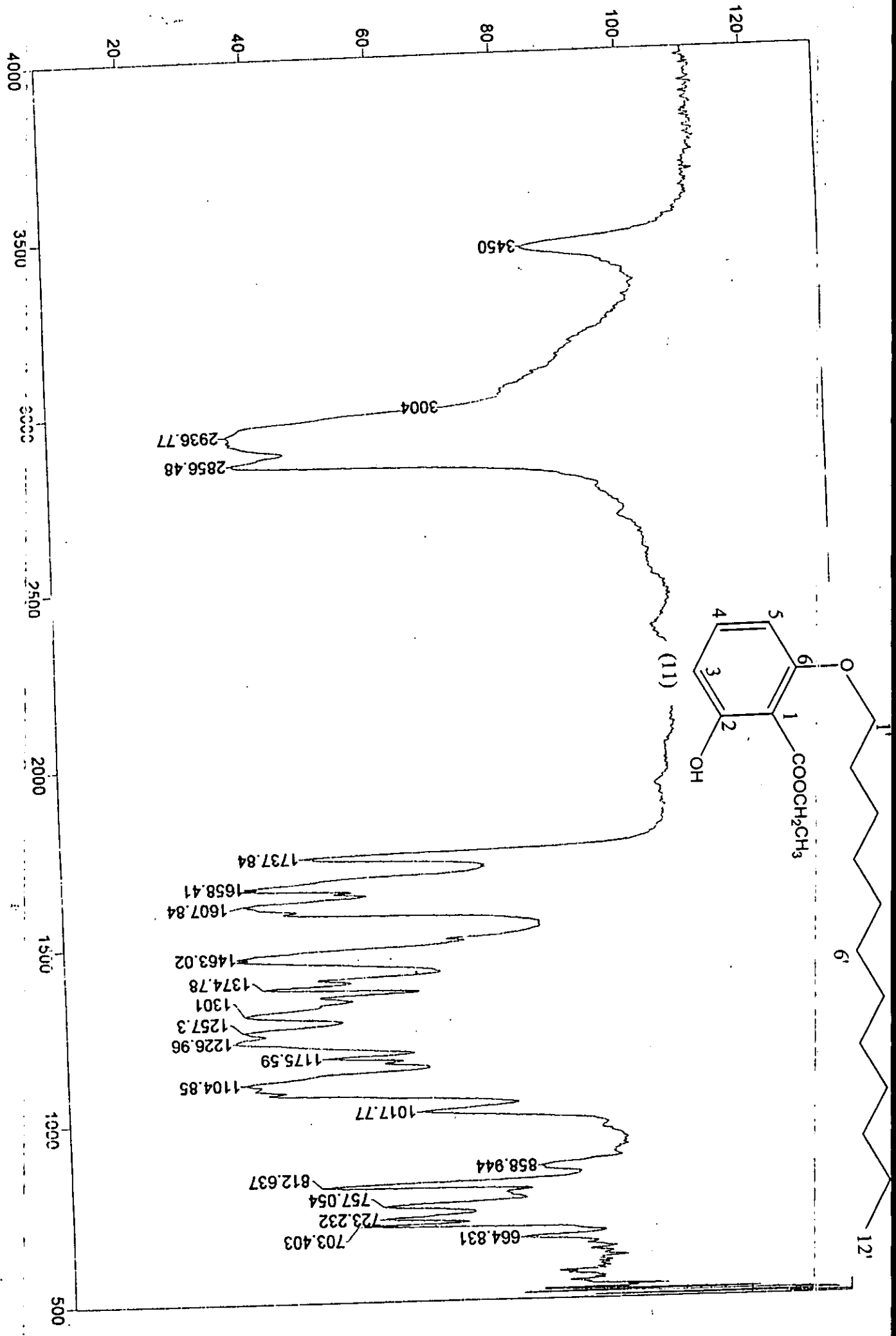


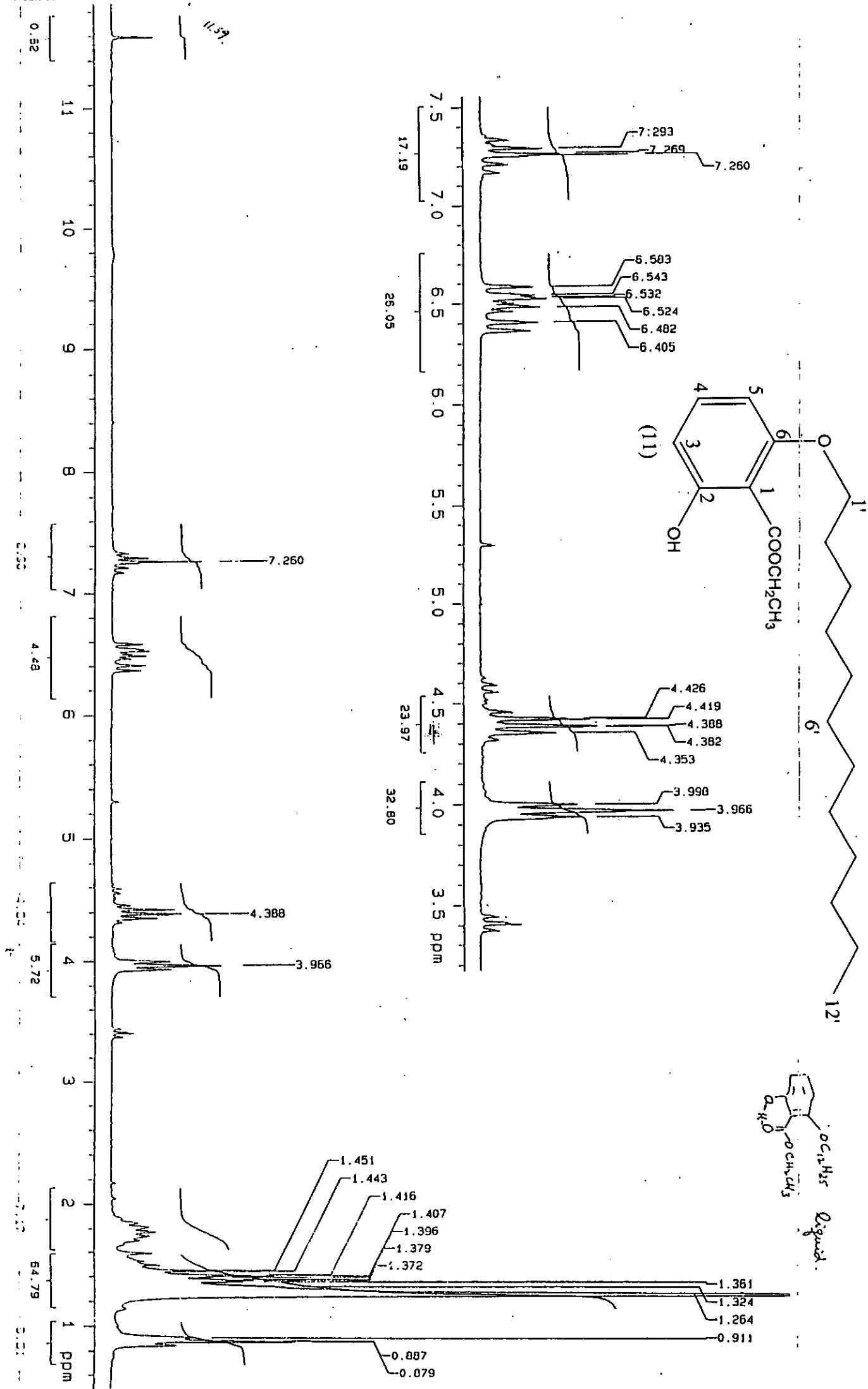
Scan # : 2977

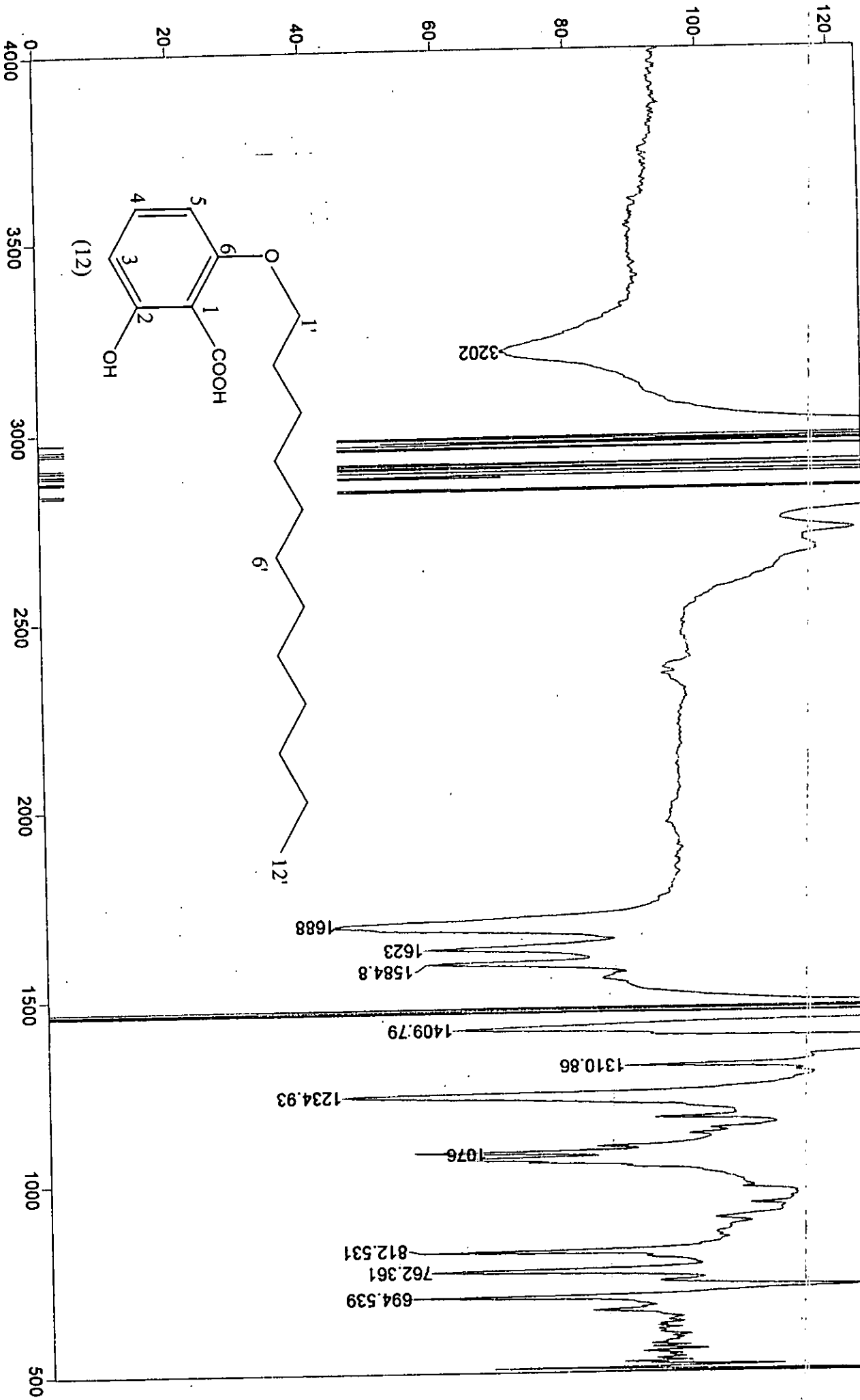
Mass Peak # : 41 Ret. Time : 27.850

Base Peak : 136.10 ( 1314078)









File # 5 : 2,6AE

Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Number of Scans= 10 Apodization=

1:48 PM Res=4 cm⁻¹

2,6-dihydroxystyrene dodecyl ether



