

José Milton Nogueira

EMPREGO DO SELÊNIO
E DO
DIÓXIDO DE SELÊNIO
EM
QUÍMICA ORGÂNICA

Tese de Concurso à Cadeira n.º 26, "Química Orgânica,
1.ª e 2.ª partes", da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.



São Paulo
1957

Química Orgánica

549

547

n 689c

ft e.1

A
MINHA ESPÔSA

ÍNDICE

Prefácio	pag. XI
Introdução	
O selênio e o dióxido de selênio	1
A - Selênio	
I - Classificação. Valência. Número e peso atômicos	1
II - Variedades alotrópicas	2
III - Condutividade elétrica. Propriedades foto-elétricas	5
IV - Propriedades químicas	8
B - Dióxido de selênio	
I - Formação. Propriedades	9
II - Preparação do dióxido de selênio	12
Reações orgânicas com selênio e seus compostos	16
I - Derivados acíclicos do selênio	16
II - Derivados aromáticos do selênio	19
III - Derivados diversos	22

CAPÍTULO 1

OXIDAÇÕES COM DIÓXIDO DE SELÊNIO

Introdução	25
1.1 Funções oxidadas pelo dióxido de selênio	
1.11 Hidrocarbonetos	26
1.12 Alcoois e fenois	40
1.13 Ácidos. Anidridos. Ésteres	43
1.14 Aldeídos e cetonas	49
1.15 Compostos nitrogenados acíclicos e aromáticos	56

-VIII-

	pag.
1.16 Compostos sulfurados	57
1.17 Compostos heterocíclicos	59
1.18 Esteróides	64
1.19 Diversos	68
1.2 Condições experimentais. Fatores da reação	72
1.3 Mecanismo da reação	75

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA AUTOXIDAÇÃO DO BEN-
ZALDEIDO

2.1 Autoxidação do benzaldeido	82
2.11 Influência diversas	85
2.2 Parte experimental	
Influência do dióxido de selênio na autoxidação do benzaldeido	90
2.21 Oxidação do benzaldeido em tubos manométricos com oxigênio	91
2.22 Oxidação do benzaldeido em aparelho de Warburg	101

CAPÍTULO 3

Oxidação do antraceno	113
Oxidação do antraceno com bicromato de sódio, ácido sulfúrico e selênio	113
Oxidação do antraceno pelo dióxido de selênio em pre- sença de ácido acético	114
Oxidação do antraceno com clorato de sódio e dióxi- do de selênio	117

CAPÍTULO 4

Oxidação da glicose com dióxido de selênio	119
--	-----

CAPÍTULO 5

	pag.
Emprêgo do dióxido de selênio na síntese da quino- leína	122

CAPÍTULO 6

Emprêgo do selênio e do dióxido de selênio na dosag gem do nitrogênio pelo método de Kjeldahl	124
6.1 Os trabalhos de Lauro	124
6.2 Trabalhos posteriores	125
6.3 Parte experimental	126

CAPÍTULO 7

Sumário e discussão	131
Conclusões	137
Referências bibliográficas	139

PREFÁCIO

Numerosos compostos orgânicos do selênio têm sido preparados e estudados.

De outro lado, numerosas também, em Química Orgânica, as reações que, não dando produto orgânico selecionado, são grandemente influenciadas pelo selênio ou pelos seus compostos. É sobre essas reações que versa o presente trabalho.

O estudo de tais reações é relativamente recente e pode-se dizer que foram Riley e seus colaboradores, em 1932, os primeiros que estudaram sistematicamente as oxidações de compostos orgânicos pelo dióxido de selênio. De então por diante, muitos são os químicos que têm feito pesquisas sobre a influência do selênio e dos seus compostos em reações da Química Orgânica, principalmente nas de oxidação.

Os resultados publicados pelos pesquisadores nem sempre são concordantes.

O presente trabalho é modesta contribuição do autor aos esforços já desenvolvidos nesse pequeno setor da Química Orgânica.

Redigiu-o depois de numerosas e longas experiências em laboratório, umas com o fim de verificar resultados de trabalhos já feitos, outras para decidir entre opiniões contraditórias e outras, enfim, destinadas a estudar a influência do selênio ~~e de seu selênio~~ e de seu dióxido em reações para as quais não encontrou, na literatura científica, nenhuma referência.

Na Introdução é feito um apanhado geral dos compostos orgânicos seleniados e o estudo desses dois reagentes inorgânicos, principalmente das suas propriedades que possam ter alguma relação com seu modo peculiar de agir. No Capítulo 1 são citados os trabalhos mais significativos, geralmente de oxidação, relativos ao emprego do dió-

xido de selênio em reações da Química Orgânica, bem como expostas as condições das reações e seus prováveis mecanismos. Nos capítulos 2, 3, 4, 5 e 6 são relatados nossos trabalhos experimentais com selênio e com dióxido de selênio, respectivamente: a ação inibidora do SeO_2 na auto-oxidação do benzaldeído, a oxidação do antraceno a antraquinona, a formação da glicosona a partir da glicose, o emprego do dióxido de selênio na síntese da quinoleína e as aplicações do selênio e de seu dióxido na dosagem do nitrogênio pelo método de Kjeldahl. No Capítulo 7 é feito um sumário dos capítulos precedentes com discussão dos mais importantes fatos observados. E encerramos o presente trabalho com as conclusões e referências bibliográficas.

Todos os trabalhos experimentais foram realizados pelo autor nos laboratórios de Química Orgânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a sua impressão foi feita pela Secção de Publicações da mesma Escola. Ao eminente Diretor da Escola Politécnica, Prof. Dr. Francisco João Humberto Maffei, o autor deixa aqui consignados os seus agradecimentos pelo estímulo e pelas facilidades que encontrou na execução do trabalho.

INTRODUÇÃO

O SELÊNIO E O DIÓXIDO DE SELÊNIO

O selênio e o dióxido de selênio são os reagentes mais empregados nas experiências relatadas nos capítulos seguintes. Para que se compreenda melhor o comportamento destas substâncias quando atuam sobre compostos orgânicos, é preciso dar um resumo de suas propriedades mais importantes. Aqui serão expostas, principalmente, as que têm ou possam ter alguma relação com o seu modo peculiar de oxidação.

Assim, esta parte resume as propriedades do selênio e do dióxido de selênio, suas variedades alotrópicas, incluindo a preparação do dióxido de selênio. As propriedades estudadas são as que, de algum modo, possam explicar a atividade versátil destes reagentes em diversas reações da Química Orgânica.

Não são estudados compostos como o oxiclureto de selênio e outros, que também têm aplicações na Química Orgânica, porque fogem ao objetivo deste trabalho.

A - SELÊNIO

I. CLASSIFICAÇÃO. VALÊNCIA. NÚMERO E PESO ATÔMICOS

O selênio está colocado, na tabela de classificação periódica dos elementos, no grupo VI, sub-grupo b, 4º período (3).

Pode ser bi-, tetra- ou hexa-valente. Bi-valente em selenetos inorgânicos e orgânicos: H_2Se , $(CH_3)_2Se$, $(C_2H_5)_2Se$; tetra-valente em compostos selenônicos:

$(C_2H_5)_3SeI$, $(C_2H_5)_3Se(OH)$; no dióxido de selênio SeO_2 ; no ácido selenioso: $SeO(OH)_2$; hexa-valente no hexa-fluoreto de selênio: SeF_6 (4).

Número atômico: 34. Possui seis isótopos: 74, 76, 77, 78, 80, 82.

Peso atômico: 78,96 (International Table, 1953).

II. VARIEDADES ALOTRÓPICAS

Diversas são as classificações das variedades alotrópicas do selênio. Não há concordância entre os pesquisadores quanto ao número das mesmas (5). Segundo Saunders (6), são as seguintes as variedades alotrópicas:

1ª: selênio amorfo: I - selênio vítreo, negro;
II - selênio amorfo vermelho; III - selênio coloidal;

2ª: selênio monoclinico, vermelho;

3ª: selênio metálico, cinzento.

São as seguintes as propriedades relativas aos diversos estados alotrópicos do selênio:

a - selênio vítreo: sólido lustroso, negro, opaco, d. 4.28. Forma-se por resfriamento do selênio fundido, e entre 30 e 40°C é duro e quebradiço. Apresenta fratura conchoidal, e quando em pequena espessura apresenta tom avermelhado; como pó muito fino é vermelho. Entre 60 e 80°C transforma-se em selênio cinzento. Os raios ultravioletas provocam a sua cristalização. É levemente solúvel no dissulfeto de carbono.

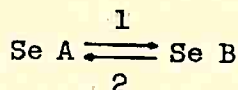
b - selênio amorfo vermelho: pó vermelho escuro, d. 4.26. É obtido por precipitação, com dióxido de enxofre, de solução de ácido selenioso, pela decomposição do selenocianato de potássio por ácido clorídrico, pela sublimação do selênio em tubo fechado, e ainda por outros

processos. É ligeiramente solúvel no dissulfeto de carbono, e muito solúvel em oxiclureto de selênio. Aquecido entre 40 e 50°C, aglomera-se, formando massa dura comparável à variedade vítrea.

c - selênio coloidal: é um hidro-sol que pode ser defloculado por excesso de água, desde que não seja velho ou tenha sido exposto à luz; nestes casos a peptização é mais demorada. É preparado pela ação de solução diluída de ácido sulfuroso sobre solução também diluída de ácido selenioso.

d - selênio monoclinico: variedade cristalizada vermelha. Obtem-se pela transformação do selênio vítreo ou amorfo quando em contacto com dissulfeto de carbono, ou quando a solução de selênio em dissulfeto de carbono se adiciona benzeno ou, ainda, por evaporação espontânea dessa solução. Sua densidade é 4.47. São duas as formas em que se apresenta esta variedade: uma estável até 110°-120°C e outra estável até 125° - 130°C, chamadas de α - e β - .

e - selênio cinzento ou metálico: resulta do aquecimento de qualquer das outras variedades abaixo de seu ponto de fusão, durante algum tempo. É insolúvel no dissulfeto de carbono, d. 4.80, apresentando cristais hexagonais ou romboédricos. É estável em todas as temperaturas abaixo de seu ponto de fusão. Admitem-se duas formas para esta variedade: selênio A, não condutor da eletricidade, e selênio B, condutor e sensível à luz. Ambas as formas estão em equilíbrio:

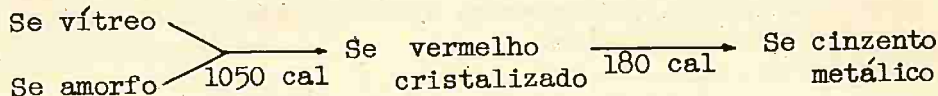


a transformação segundo a flecha 1 é favorecida pela elevação de temperatura.

Transformações:

De um modo geral, as variedades alotrópicas do selênio sofrem as seguintes transformações, irreversíveis,

exotérmicas:



O ponto de ebulição é da ordem de 690°C . No ponto de ebulição, seus vapores consistem de moléculas Se_8 - Se_2 (7).

O selênio metálico funde a 217°C e o monoclinico entre 170° e 180° . As curvas diagramáticas da relação entre as pressões de vapor das diferentes formas de selênio são dadas pelo gráfico da figura 1 (6):

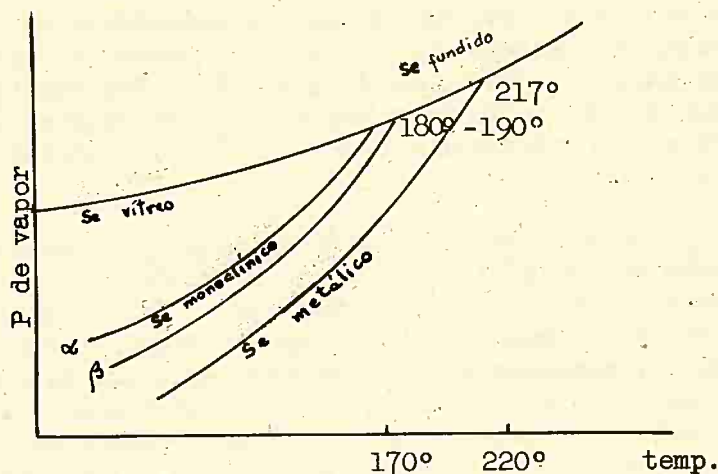


Fig. 1 - Curvas das pressões de vapor das diferentes formas de selênio.

Quando o selênio amorfo é aquecido com várias substâncias, os resultados podem ser de três espécies, segundo Saunders:

- 1ª: ausência de ação sobre o selênio amorfo;
- 2ª: transformação em selênio monoclinico;
- 3ª: transformação do selênio amorfo em selênio metálico.

Entre as substâncias que não afetam o selênio amorfo ou que têm pequena ação, destacam-se as seguintes: água, hidroxilamina e seu cloridrato, uréia, sulfocianato de amônio, ácido pícrico, acetanilida, hidróxido de potássio, cloreto de amônio e ferrocianeto de potássio.

São as seguintes as substâncias que transformam o selênio amorfo em selênio monoclinico vermelho: álcool, benzeno, tiofeno, tolueno, benzonitrila, aldeido propiônico, nitrito de amila, acetato de etila, ácido isobutírico, acetofenona, nitrotolueno, m - dinitrobenzeno, dimetil anilina, nitroso β - naftol, acetona, brometo de propileno, iodeto de etila, mono-metilanelina, clorofórmio, fenilhidrazina, benzilamina e difenilmetano.

A transformação do selênio amorfo em selênio metálico é efetuada por: quinoleína, anilina, piridina, benzonitrila, piperidina, trietilamina e hexametilenoctetamina. As substâncias deste grupo são nitrogenadas, sendo mais ativos os compostos hetero-cíclicos nitrogenados.

III. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA. PROPRIEDADES FOTO-ELÉTRICAS

O selênio amorfo e o cristalizado vermelho são metaestáveis com relação ao selênio dito metálico. A transformação nesta última variedade é acompanhada de modificações, incompletamente explicadas, na condutividade elétrica (9). O selênio vítreo não é condutor da eletricidade e é isolante. O efeito da luz no acréscimo da condutividade do selênio cinzento é bem conhecido, mas o fenômeno é muito obscuro (10). Siemens e Athanasiadis acham que a condutividade varia proporcionalmente à raiz quadrada da intensidade luminosa (11).

De um modo geral, a luz e a temperatura influem nas propriedades elétricas do selênio, assim como, também influem, a pressão, uma diferença de potencial, a umidade e impurezas.

O aumento da condutividade elétrica que ocorre quando o selênio é exposto à luz depende do selênio empregado. Com células de baixa resistência a condutividade aumenta rapidamente no começo, e depois de um modo lento (curva A); com células de alta resistência ou alta sensibilidade a condutividade atinge um máximo e depois decresce cada vez mais lentamente (curva B). Em ambos os casos a condutividade aumenta logo após a exposição à luz. Há casos em que a condutividade pode se tornar menor que a existente no escuro, talvez por causa de umidade (curva C). O gráfico da figura 2 reúne estas três curvas (12):

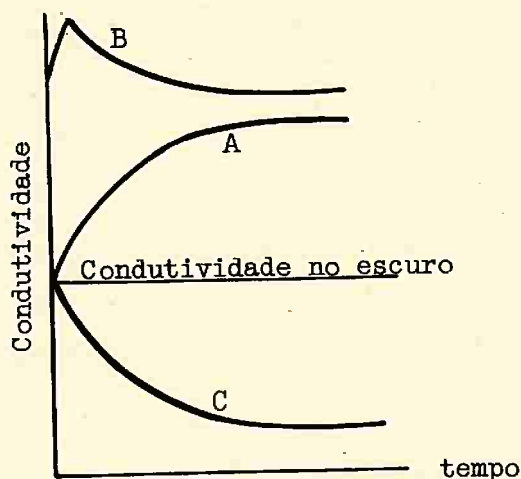


Fig. 2 - Tipos de mudança da condutividade elétrica por exposição à luz.

Os efeitos da iluminação e da obscuridade na resistência do selênio são dados pela figura 3 (13):

De acordo com Pfund (14) as radiações luminosas de diferentes comprimentos de onda afetam de modos diversos a resistência do selênio. Enquanto que as radiações das regiões do azul e do infra-vermelho têm pequeno efeito, as de comprimento de onda igual a $700\mu\mu$ produzem considerável mudança na resistência, conforme se vê no gráfico da figura 4:

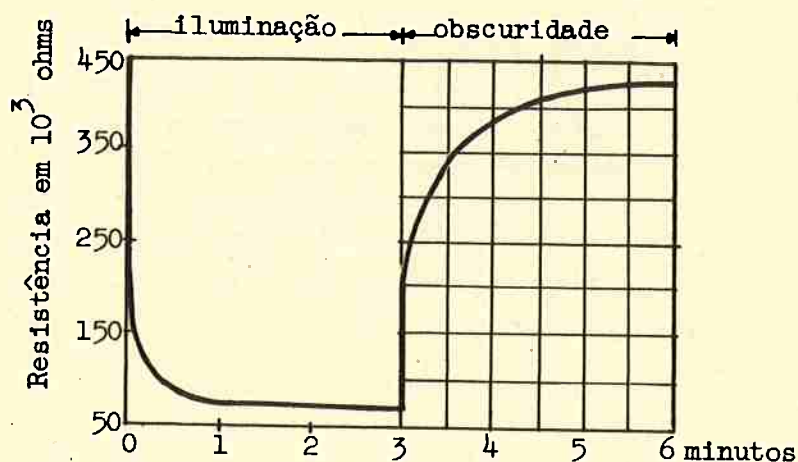


Fig. 3 - Efeito da iluminação e da obscuridade na resistência do selênio.

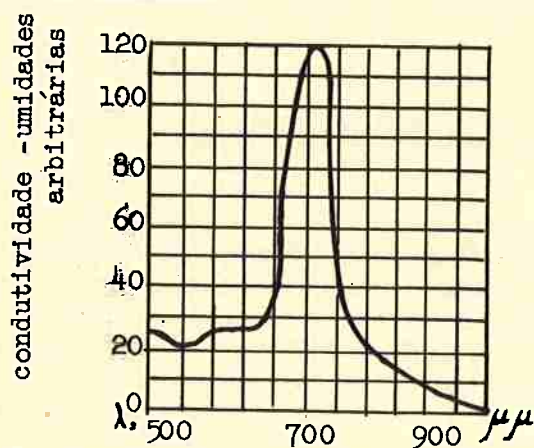


Fig. 4 - Efeito das radiações luminosas de diferentes comprimentos de onda na condutividade elétrica do selênio.

A temperatura influe na resistência elétrica do selênio e na sua sensibilidade à luz. Marc verificou esta influência que é dada pelo gráfico da figura 5 (24):

A umidade tem marcante ação sobre as propriedades do selênio, tanto que os fenômenos relatados, precedentemente, podem variar conduzindo a resultados diferentes.

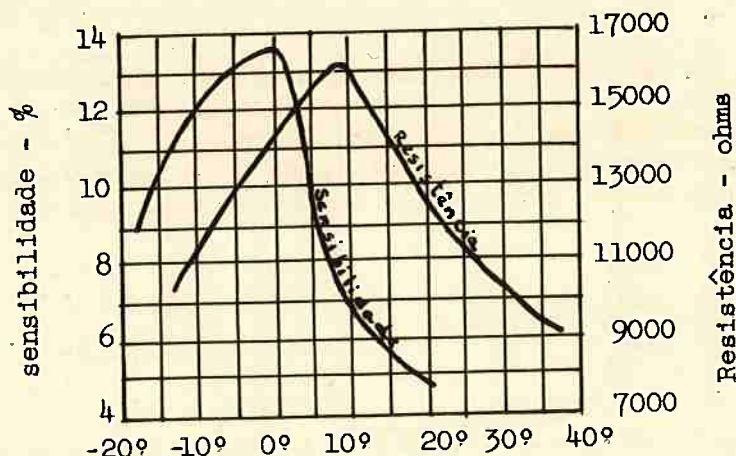
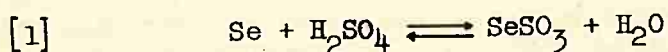


Fig. 5 - Efeito da temperatura na resistência elétrica e na sensibilidade à luz do selênio.

IV. PROPRIEDADES QUÍMICAS

O selênio pode se combinar com diversos corpos simples e reagir com substâncias compostas inorgânicas e orgânicas. Não se oxida, à temperatura ordinária, pelo oxigênio. Reage com o ácido sulfúrico, a quente, dando coloração verde, pela formação de SeSO_3 . A solução verde, por diluição, fica vermelha, regenerando os reagentes primitivos (15):



O selênio reage com o hidrogênio, a quente, formando pequena quantidade de seleneto de hidrogênio. Este é solúvel em água, decompondo-se pelo ar úmido. Decompõe-se, também, pelo calor em seus elementos. O H_2Se úmido reage com enxofre dando H_2S e Se.

Os halogênios combinam-se com o selênio produzindo compostos dos tipos Se_2X_2 , SeX_4 e SeX_6 .

Por ser atacado facilmente por diversos agentes químicos, possui o selênio atividade catalítica em numerosas reações: na cloração do tolueno pelo cloreto de sulfúria, no ataque do alumínio pelo ácido clorídrico, na oxidação do gás sulfuroso e em outras reações (16).

B - DIÓXIDO DE SELÊNIO

Nesta parte é incluído também o ácido selenioso, empregado em reações da Química Orgânica quando se atacam substâncias pelo dióxido de selênio em meio aquoso.

I. FORMAÇÃO. PROPRIEDADES

O dióxido de selênio é produzido pela combustão do selênio no oxigênio, e pela ação do ácido nítrico ou da água régia sobre selênio.

Apresenta-se na forma de massa cristalina ou agulhas translúcidas. Tem sabor ácido e picante.

Sublima-se sem fundir, a 300°C, dando vapores amarelados, com odor desagradável.

É higroscópico e muito solúvel na água dando ácido selenioso. Sua solubilidade nos diversos solventes é dada pela tabela I (8).

A curva de solubilidade do dióxido de selênio em água, segundo Manchot e Ortner (17), apresenta um ponto eutético a -23° com 57% de SeO_2 . Tal curva é dada pela Fig. 6.

As pressões de vapor do dióxido de selênio e do ácido selenioso são dadas pelos gráficos das figuras 7 e 8 (18).

TABELA I - SOLUBILIDADE DO DIÓXIDO DE SELÊNIO

SOLVENTE (100 g)	TEMPERATURA (°C)	Se O ₂ (g)
Água	11.3	37.45
	14.0	38.46
	15.6	39.37
Metanol	11.8	10.16
Etanol (93%)	14.0	6.67
Acetona	15.3	4.35
Ácido acético	13.9	1.11

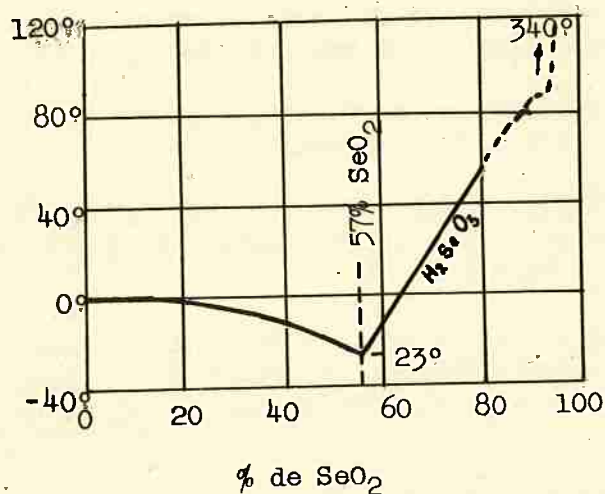


Fig. 6 - Curva de solubilidade do dióxido de selênio em água.

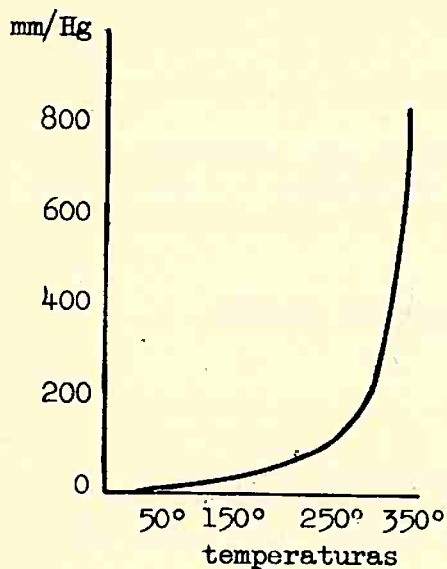


Fig. 7 - Tensões de vapor do SeO_2 .

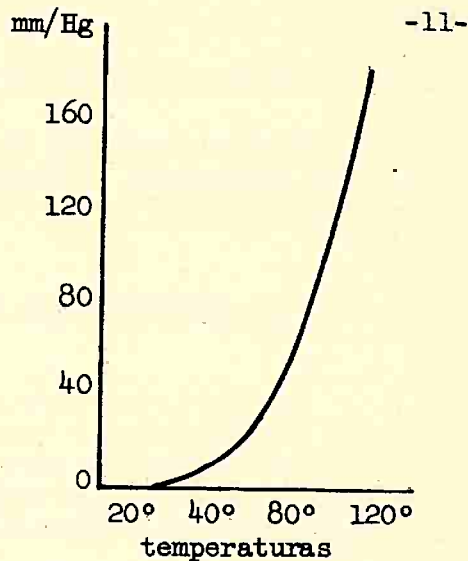
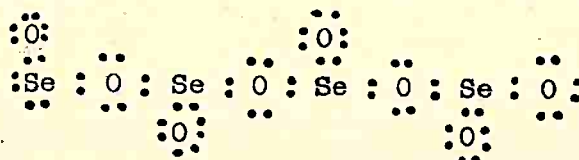


Fig. 8 - Tensões de vapor do $\text{H}_2 \text{SeO}_3$.

As moléculas do dióxido de selênio encontram-se associadas, formando cadeias de átomos de selênio e de oxigênio (19):



O ácido selenioso apresenta associação molecular em solução aquosa: $(\text{H}_2 \text{SeO}_3)_2$. No entanto não há evidência de tal associação em soluções aquosas preparadas recentemente.

O ácido selenioso, segundo Karve (20), puro e em solução alcoólica concentrada é um pseudo-ácido associado. Em solução aquosa contém grande proporção do pseudo-ácido e pequena porcentagem do hidrato do verdadeiro ácido.

Os agentes oxidantes transformam o ácido selenioso em ácido selênico, e os redutores dão origem a selênio. A redução do ácido selenioso é efetuada pelo hidro-

gênio quando em estado nascente.

Vários compostos do selênio são venenosos. O seleneto de hidrogênio, o dióxido de selênio e o ácido selenioso são tóxicos.

II. PREPARAÇÃO DO DIÓXIDO DE SELÊNIO

O dióxido de selênio não pode ser preparado facilmente pela combinação direta dos elementos. Dois são os processos empregados para a oxidação do selênio: 1º - combustão do selênio com oxigênio em presença de dióxido de nitrogênio; 2º - oxidação do selênio pelo ácido nítrico.

1º Processo: combustão do selênio com oxigênio em presença de dióxido de nitrogênio.

Neste processo, descrito por Naeser (21), emprega-se o aparelho da Fig. 9:

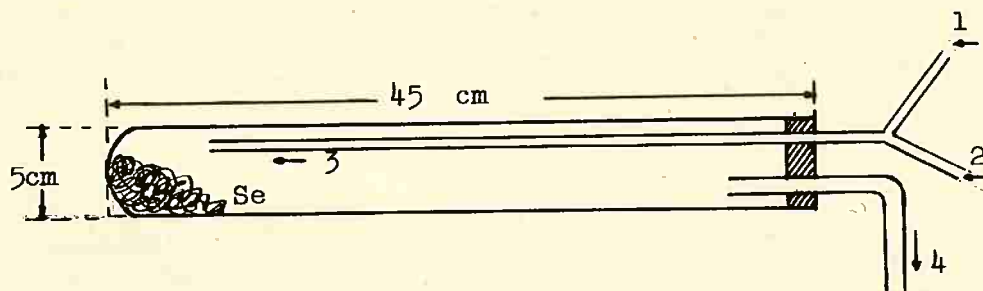


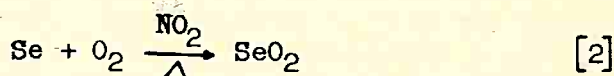
Fig. 9 - Aparelho de preparação de SeO_2 por combustão.

No esquema acima, 1 indica NO_2 proveniente do gerador e após passagem por CaCl_2 ; 2 indica O_2 seco; 3 indica a mistura de $\text{O}_2 + \text{NO}_2$; 4 é o tubo de saída dos gases para os frascos de absorção.

Colocam-se cem gramas de selênio na parte final do tubo fechado. O dióxido de nitrogênio e o oxigênio,

dessecados por cloreto de cálcio, são introduzidos pelo tubo Y. Regula-se a velocidade do fluxo gasoso para a obtenção de melhores resultados. Os gases devem ser bem misturados antes de entrarem em contacto com o selênio. É preferível o emprego de tubos dessecadores separados, para cada gás, porque o dióxido de nitrogênio contém grande quantidade de umidade e o tubo de cloreto de cálcio deve, então, ser trocado frequentemente. Colocando-se uma torneira entre o tubo dessecador de dióxido de nitrogênio e o tubo Y, o cloreto de cálcio pode ser trocado sem interrupção do fluxo de oxigênio ou do aquecimento.

Após a retirada do ar e da umidade do tubo, o selênio é fortemente aquecido com bico de Bunsen. Forma-se, na superfície do selênio, um depósito branco de dióxido de selênio, o qual se sublima pela elevação da temperatura. Ao mesmo tempo o selênio se transforma em massa viscosa e, eventualmente, se queima com chama azul pálida. O sublimado reúne-se no tubo de distribuição de gases e nas paredes do tubo grande. Os gases que saem são borbulhados em água e em seguida em hidróxido de sódio para reter os óxidos de nitrogênio. Após o ataque completo do selênio, deixa-se esfriar o aparelho, passando-se ainda oxigênio, e retira-se o dióxido de selênio formado pela equação:



Obtêm-se cerca de 114 g (80%) de SeO_2 . Há perda de algum selênio, provavelmente pela formação de sub-óxido (SeO). A presença de telúrio como impureza também decresce o rendimento; talvez se forme o óxido que não se sublima nessas condições.

O dióxido de selênio obtido é branco e pode ser guardado em frasco de vidro com tampa esmerilhada para evitar a absorção de umidade. Exposto ao ar torna-se róseo em virtude de redução pela poeira.

2º Processo: oxidação do selênio pelo ácido nítrico.

Este processo, descrito por Baker e Maxson (22), consiste no ataque do selênio pelo ácido nítrico dando origem a ácido selenioso. 100 ml de ácido nítrico concentrado são colocados em cápsula de porcelana aquecida por banho de areia. Adicionam-se, em seguida, 60 g de selênio bruto, com cuidado e em pequenas porções. Estas devem ser espalhadas sobre a superfície do ácido e, após cada adição, espera-se que diminua a espuma antes que outra porção seja adicionada. Ao se completar a reação o banho de areia deve estar a uma temperatura em que a evaporação tenha começado. O aquecimento deve ser contínuo até dar resíduo seco, tomando-se cuidado para evitar a formação de massa dura e compacta durante o resfriamento.

O resíduo é purificado por via úmida ou por sublimação.

PURIFICAÇÃO POR VIA ÚMIDA

O resíduo é tratado por água suficiente para dissolver o dióxido de selênio, e a solução é filtrada. Ao filtrado adicionam-se 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Passa-se uma corrente lenta de dióxido de enxofre até que não mais se produza calor. Esta passagem requer de duas a cinco horas. Deposita-se selênio vermelho que se transforma em massa acinzentada, pastosa no início e quebradiça depois de algumas horas. Fervendo-se, a mudança é acelerada.

Remove-se o selênio por filtração, o qual é triburado em almofariz, lavado para eliminar o ácido clorídrico, secado e finalmente aquecido por bico de Bunsen. A massa, após resfriamento, é dissolvida em ácido nítrico e a solução é evaporada como já foi descrito anteriormente. Para que haja completa remoção do ácido nítrico, o resíduo é dissolvido em 75 ml de água e a solução novamente evaporada.

Obtêm-se cerca de 76 g de dióxido de selênio branco (90%).

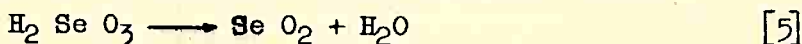
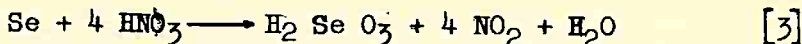
PURIFICAÇÃO POR SUBLIMAÇÃO

O dióxido de selênio bruto, contendo impurezas de cobre e de outros metais pesados provenientes do minério do qual o selênio foi obtido, é pulverizado, colocado em cápsula de evaporação e umedecido com pequena quantidade de ácido nítrico. Sobre a cápsula de evaporação colocam-se dois funis invertidos, um dentro do outro, o maior tendo o seu gargalo tapado por algodão de vidro. Aquece-se a cápsula por meio de bico de Bunsen. O dióxido de selênio se sublima a 317°C e solidifica-se, em contacto com os funis frios, dando longos cristais aciculares.

Mesmo dessecado por pentóxido de fósforo durante doze meses, o dióxido de selênio contém de 0,045 a 0,088% de água.

*

São as seguintes as equações relativas ao ataque pelo ácido nítrico, redução pelo dióxido de enxofre e decomposição do ácido selenioso:



O dióxido de selênio ainda pode ser preparado pela adição, lenta, de selênio em pó a uma solução a 3% de água oxigenada. Após dissolução, evapora-se até secar, e o dióxido de selênio é sublimado. Assim obtido é mais conveniente para muitas reações orgânicas do que o dióxido obtido por outros métodos (61).

*

O dióxido de selênio empregado em nossas experiências foi preparado a partir de selênio puro (Baker & Adamson), o qual foi atacado por ácido nítrico (2º processo); a purificação foi feita por sublimação.

REAÇÕES ORGÂNICAS COM SELÊNIO E SEUS COMPOSTOS

O selênio e seus compostos podem atuar de dois modos em reações da Química Orgânica: 1º - reagindo com compostos orgânicos para dar substâncias carbonadas, estáveis, contendo selênio em suas moléculas; 2º - transformando as substâncias orgânicas, geralmente por oxidação, sem que os produtos finais contenham selênio em suas moléculas.

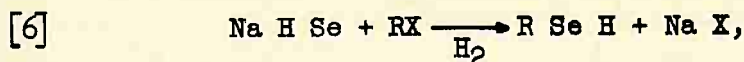
Os compostos do primeiro grupo são numerosos e muitos são conhecidos desde meados do século passado. Goddard (2) dá uma relação de 1.166 substâncias orgânicas seleniadas. Estas podem ser classificadas do seguinte modo:

I. DERIVADOS ACÍCLICOS DO SELÊNIO

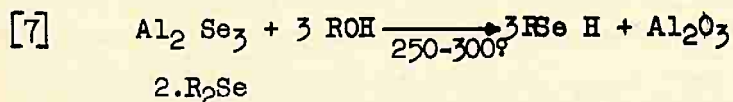
Estes compostos estão incluídos nos grupos gerais seguintes:

1. R.SeH

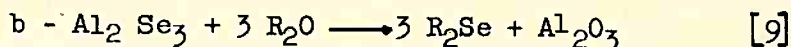
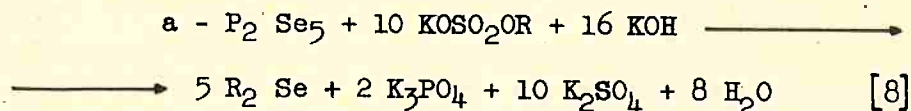
Os derivados desta fórmula geral são obtidos a partir de hidrosseleneto de sódio ou magnésio com halogenetos de alcoila:



ou pelo aquecimento de alcoois com seleneto de alumínio:

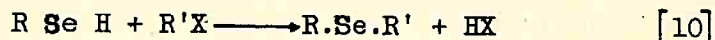


Os compostos deste tipo são obtidos pelas reações:



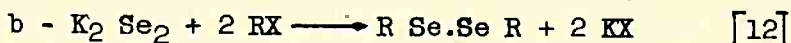
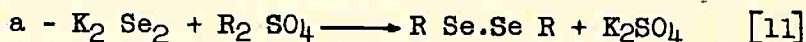
3. R.Se.R'

Os selenetos mistos podem ser obtidos a partir dos hidrosselenetos de alcoila:



4. R₂Se₂

Estes disselenetos podem ser preparados pela ação do disseleneto de potássio sobre sulfato de alcoila ou derivado halogenado:



5. R₂ Se X₂

Os derivados desta fórmula geral são obtidos por diversos processos, sendo que os dinitratos de dialcoil selênio, representados por R₂ Se (NO₃)₂, são largamente empregados. Estes reagentes são obtidos a partir dos selenetos de alcoila com ácido nítrico, e podem ser transformados em dicloretos ou dibrometos pela reação com ácido clorídrico ou ácido bromídrico.

6. R₃Se X

Estes compostos podem ser preparados pela ação de selenetos de alcoila com halogenetos de alcoila ou, em certos casos, fazendo-se reagir halogeneto de alcoila com

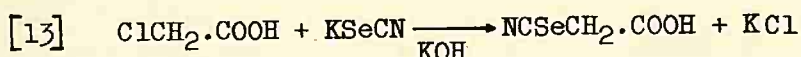
selênio em tubo fechado.

7. R.CH Se e R.C Se.R'

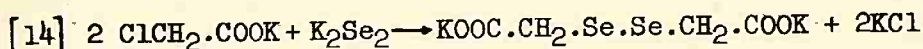
São derivados de aldeídos e cetonas. Resultam da reação entre aldeídos ou cetonas e seleneto de hidrogênio.

8. CARBOXILÁCIDOS CONTENDO SELÊNIO

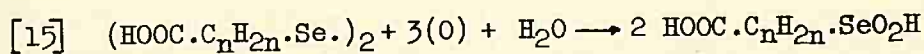
a - Selenociano carboxilácidos, obtidos pelo tratamento de carboxilácidos halogenados com selenocianato de potássio na presença de hidróxido de potássio. O ácido selenocianoacético pode ser obtido pela reação:



b - Disseleno-dicarboxilácidos, que são obtidos por aquecimento, em meio ácido, dos selenocianocarboxilácidos, ou pelo tratamento do sal de potássio do carboxilácido halogenado com disseleneto de potássio. Assim, o ácido disselenodiacético pode ser preparado pela reação:

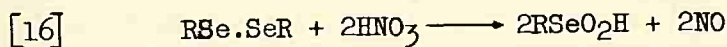


c - Seleninocarboxilácidos, preparados pela oxidação dos disseleno dicarboxilácidos pelo ácido nítrico:



9. ÁCIDOS ALCOILSELENÍNICOS

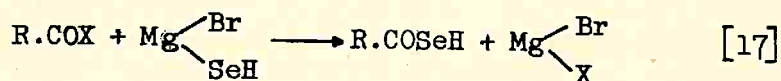
Estes compostos resultam da oxidação dos disselenetos de alcoila com ácido nítrico:



10. ÁCIDOS SELENO-GRAXOS

São preparados pela reação entre halogeneto de

acila e bromo-hidrosseleneto de magnésio:

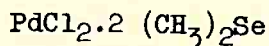
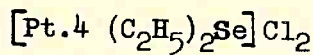


11. DERIVADOS SELENIADOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS

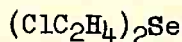
Êstes compostos são obtidos pela reação entre o selenocianato de potássio e ftalimidas substituídas. Formam-se derivados do ácido diftalâmico, os quais submetidos a aquecimento dão as disselenoaminas.

12. OUTROS COMPOSTOS

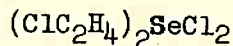
Os halogenetos de platina, e os de paládio, com selenetos de alcoila dão compostos complexos, por exemplo:



Os alcenos reagem com o Se_2Cl_2 ; no caso do etile no formam-se os seguintes compostos, com redução parcial de selênio:



e



II - DERIVADOS AROMÁTICOS DO SELÊNIO

Pertencem êstes compostos a vários grupos, sendo mais importantes os seguintes:

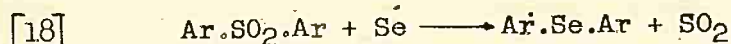
1. $ArSeH$

Substâncias deste tipo são obtidas por diversos métodos, entre os quais a ação do tetracloreto de selênio sobre o benzeno, na presença de cloreto de alumínio, e o tratamento de brometos de aril-magnésio, em solução etérea, pelo selênio, com posterior decomposição do complexo formado por ácido clorídrico.

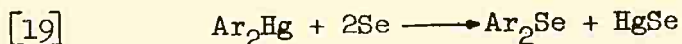
2. Ar_2Se

Vários são os métodos empregados na preparação destes compostos, destacando-se os seguintes:

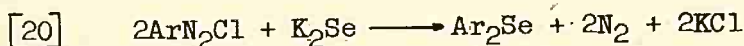
a - aquecimento das diarilsulfonas com selênio:



b - reação entre mercúrio-diarilas e selênio em pó a $220^\circ - 230^\circ\text{C}$:



c - Substituição de grupo diazônio por selênio:



3. $\text{Ar}.\text{Se}.\text{Ar}'$

Selenetos diarílicos mistos formam-se pela reação de selenetos de arila e sódio com derivados halogenados aromáticos de cadeia, ou pelo tratamento de ácidos arilselenínicos com arilaminas.

4. $\text{ArSe}.\text{SeAr}$

Diversos são os métodos empregados na obtenção de compostos deste tipo. Assim, a oxidação pelo ar de selenetos de arila, a redução de ácidos aril-selenínicos, e outros métodos são utilizados em sua preparação, sendo que alguns são particulares.

5. Ar_2SeX_2

Obtidos pela ação do bromo, dissolvido em dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono ou clorofórmio, sobre selenetos diarílicos.

6. Ar_2SeO

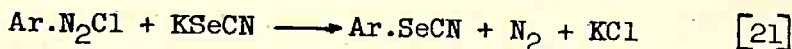
Os selenóxidos de diarila resultam da oxidação dos selenetos de diarila pelo perhidrol, ou se formam pela ação de hidróxido de sódio sobre compostos do tipo Ar_2SeX_2 .

7. Ar_3SeX

Entre os compostos deste tipo, o cloreto de trifenil selênio pode ser preparado pela ação de cloreto de alumínio, em benzeno seco, sobre o dicloro difenil selênio.

8. SELENOCIANATOS DE ARILA

O grupo selenociano pode ser introduzido em núcleo aromático pela reação com sal de diazônio:



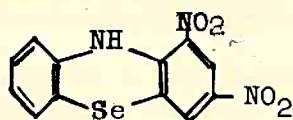
9. ArSeO_2H

Os ácidos aril-selenínicos são formados quando os disselenetos são oxidados pelo ácido nítrico.

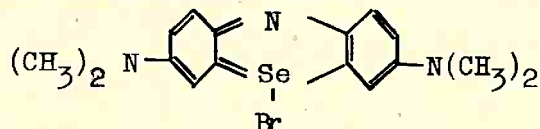
10. ArSeO_3H

A oxidação dos ácidos aril-selenínicos, por solução alcalina de permanganato de potássio, conduz à formação dos ácidos arilselenônicos, muitos dos quais explodem por aquecimento.

a - 3,5 - Dinitrofenselenazina:



b - Azul de selenometileno:

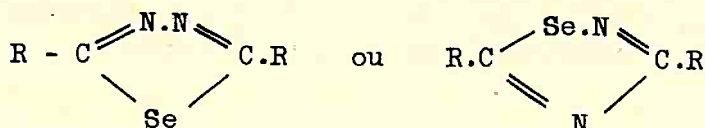


3. SELENAZÓIS. SELENO DIAZÓIS.

Os primeiros são preparados pela ação de cetonas halogenadas sobre selenouréia ou seleno benzamida, dando produtos das seguintes fórmulas:

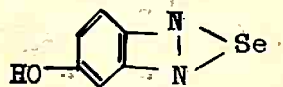


Os selenodiazóis são resultantes da reação de diacetil- ou dibenzoil-hidrazinas simétricas com pentaseleneto de fósforo. São as seguintes as fórmulas propostas para estes compostos:



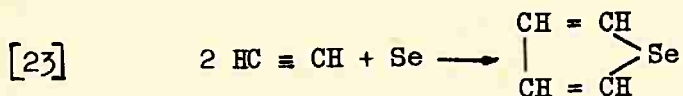
4. PIASSELENÓIS

Estes compostos são obtidos pelo tratamento de o - diaminas com hidrosseleneto de sódio ou ácido selenioso. O 4 - Hidroxipiasselenol tem por fórmula:



5. SELENOFENO.

Esta substância é de grande estabilidade e inatividade química. Pode ser preparada pela reação entre o acetileno e selênio, em forno elétrico a 400°C:



Além dos compostos citados nesta sùmula, ou por suas fórmulas particulares ou por suas fórmulas gerais, numerosas substâncias contendo selênio têm sido obtidas e suas propriedades determinadas.

*

Quanto ao segundo modo de atuação do selênio e seus derivados nas substâncias orgânicas, isto é, geralmente por oxidação, dando produtos finais que não contêm selênio em suas moléculas, várias são as funções que podem ser atacadas. De um modo geral, o selênio aumenta o poder de oxidação do ácido sulfúrico, e o dióxido de selênio é capaz de introduzir oxigênio em várias moléculas e apenas retirar hidrogênio de outras. Estas reações, que constituem o escopo de nosso trabalho, são abordadas a partir do primeiro capítulo desta publicação.

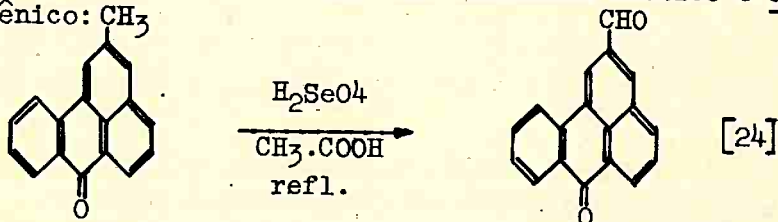
**

CAPÍTULO 1

OXIDAÇÕES COM DIÓXIDO DE SELÊNIO

INTRODUÇÃO

O dióxido de selênio e o ácido selenioso são capazes de oxidar numerosos compostos orgânicos. A reação mais importante e característica é a transformação de grupo metílico ou metilênico ativado em grupamento carbonílico. A ação oxidante dessas substâncias é conhecida há tempo, desde o começo deste século, mas somente agora tem sido estudada sistematicamente. Em 1929 Filip Kacer(23) obteve a benzantrona-2-carboxaldeído por aquecimento, com refluxo, da 2-metil benzantrona com ácido acético e ácido selênico: CH_3



Em 1932 Riley e colaboradores iniciaram a publicação de seus trabalhos sistemáticos de oxidação de compostos orgânicos com dióxido de selênio (1). As oxidações com este reagente podem conduzir também a deshidrogenações sem introdução de oxigênio na molécula oxidada.

Várias substâncias têm sido obtidas por oxidação de compostos orgânicos com dióxido de selênio, substâncias que dificilmente podem ser obtidas por outros métodos. Também o dióxido de selênio tem sido empregado em análises químicas, determinação de estruturas químicas e diversas reações.

Numerosas funções químicas são atacadas por este reagente, destacando-se a oxidação do grupo metila ou

metileno ativado por outros grupamentos da mesma molécula.

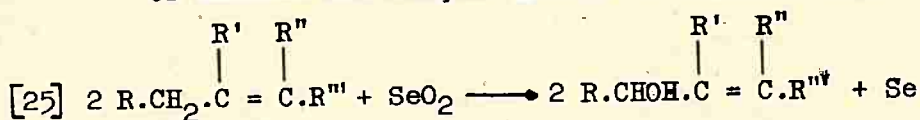
Em seguida são relatados os tipos de compostos (funções) oxidados pelo dióxido de selênio e os produtos resultantes dessas reações, sendo feito um resumo dos principais trabalhos realizados sobre o assunto, antes de ser abordada a parte experimental.

1.1 FUNÇÕES OXIDADAS PELO DIÓXIDO DE SELÊNIO

1.11 - HIDROCARBONETOS

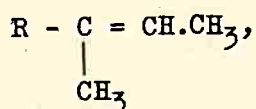
Não é fácil o ataque de alcanos pelo dióxido de selênio. No entanto, o etano (24) pela ação deste reagente fornece glioxal, ácido acético e gás carbônico, em reação que não apresenta interesse.

Os alcenos dão reações gerais do seguinte tipo:



Nesta equação o grupamento ativado pela dupla ligação é transformado em grupamento alcoólico.

Guillemonat (25) oxidando hidrocarbonetos da fórmula

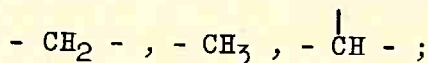


em que R são radicais dos tipos - CH₃, - CH₂ -, -CH -, -C -, constatou que:

1º: o hidrocarboneto não é totalmente transformado, aparecendo sempre entre os produtos da reação;

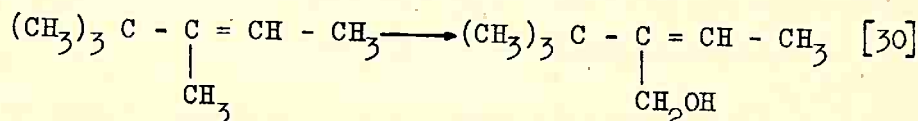
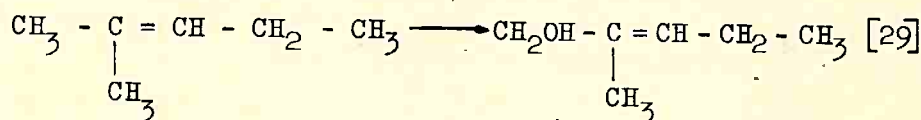
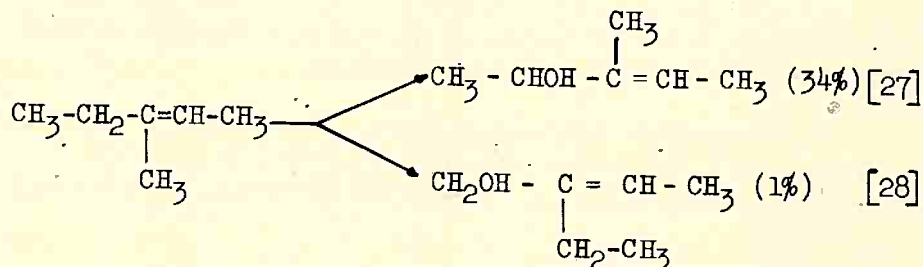
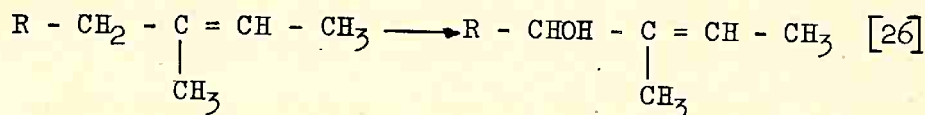
2º: a oxidação se dá no carbono α com relação ao átomo de carbono etilênico mais substituído;

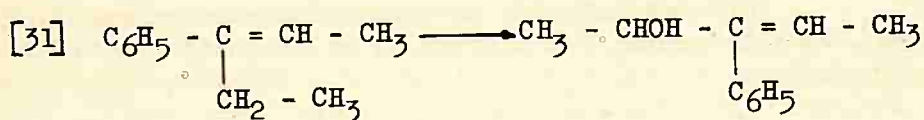
3º: os radicais se classificam por ordem de facilidade de oxidação decrescente, no caso de hidrocarbonetos, em:



4º: as facilidades de oxidação são de tal modo desiguais que não se forma, praticamente, senão um dos alcoois possíveis, quando são diferentes os radicais situados em α com relação ao carbono etilênico mais substituído.

Assim, são os seguintes os alcoois obtidos a partir de diversos hidrocarbonetos etilênicos com um átomo de carbono insaturado completamente substituído:





Os alcenos que contêm grupamento $\text{>CH} = \text{CH}$ reagem mal com o dióxido de selênio e os rendimentos são baixos. Guillemonat, neste caso, observou que:

1º: a oxidação se realiza na posição α com relação a um átomo de carbono etilênico;

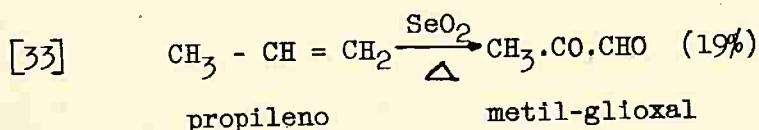
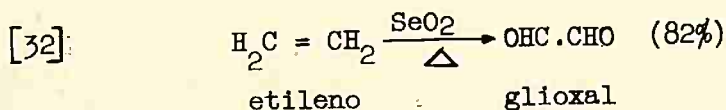
2º: o radical CH_2 se oxida mais facilmente que o CH_3 ;

3º: uma dupla ligação na extremidade da cadeia é tão ativa quanto uma dupla ligação no interior da mesma, mas por transposição obtém-se álcool primário e não secundário - equação [36];

4º: se o hidrocarboneto possui dois grupamentos metilênicos, cada um ligado a um carbono etilênico, ambos são oxidados dando mistura de alcoois.

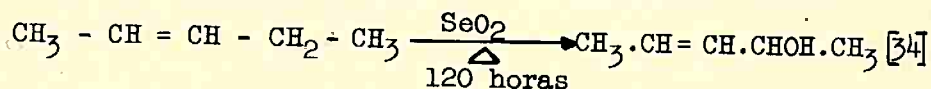
Numerosos trabalhos têm sido publicados sobre oxidações de hidrocarbonetos pelo dióxido de selênio. Os alcenos, além de alcoois, podem dar aldeidos e derivados do glioxal.

O etileno fornece glioxal (24, 26, 27, 28) e em certas condições pode dar óxido ou glicol (29), e o propileno (24) transforma-se em metil-glioxal:

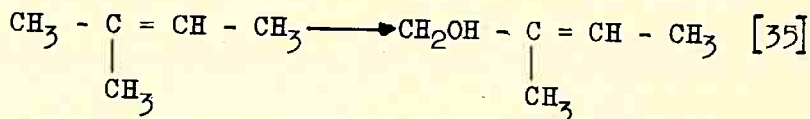


Guillemonat (25) oxidou vários alcenos empregando, como solvente, u'a mistura de ácido acético e anidrido acético, ou anidrido acético puro, por aquecimento em refluxo. Os resultados obtidos são os seguintes:

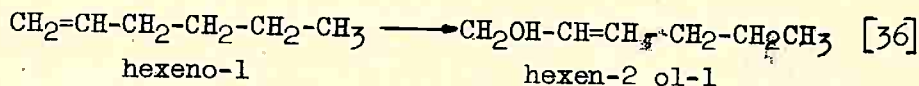
O penteno-2 fornece o penten-2 ol-4, na forma de acetato, com rendimento de 18%:



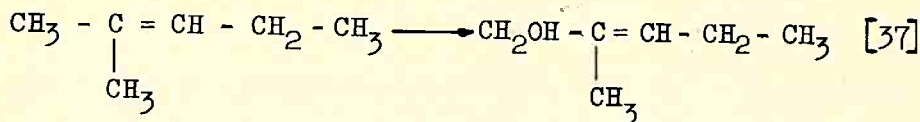
O metil-2 buteno-2 é transformado em metil-2-buten-2 ol-1, na forma de acetato (18%), com 30% do hidrocarboneto não atacados:



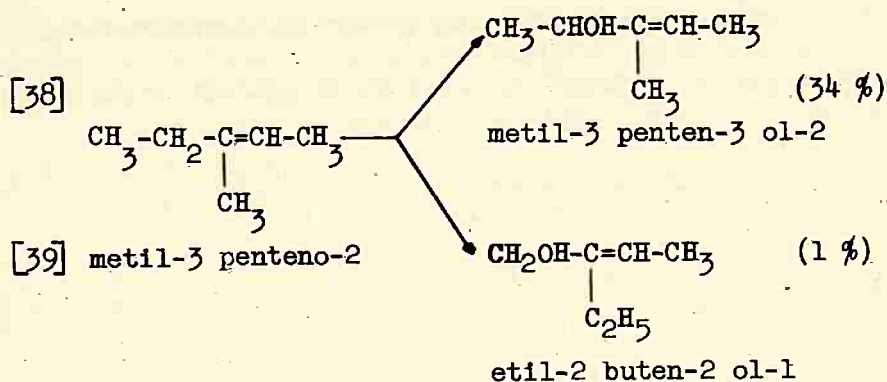
O hexeno-1 é oxidado a hexen-2 ol-1:



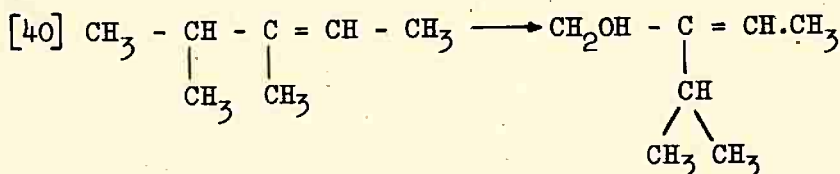
O metil-2 penteno-2 fornece o metil-2 penten-2 ol-1, na forma de acetato, com rendimento de 25%:



O metil-3 penteno-2 dá origem principalmente ao álcool secundário, com formação de pequena quantidade de álcool primário pela oxidação de um grupo metila ligado ao carbono etilênico mais substituído:

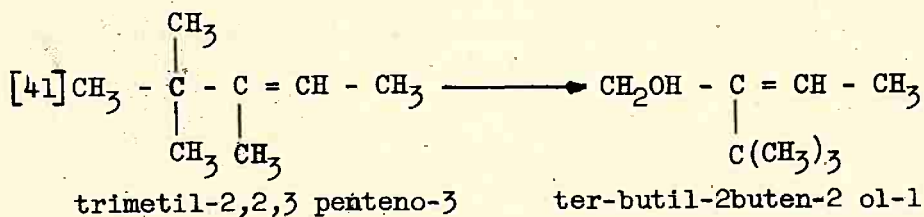


O dimetil-2,3 penteno-3 fornece isopropil-2 buten-2 ol-1:



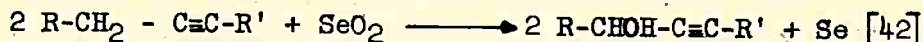
Talvez haja impedimento estérico para a oxidação do grupo CH.

O trimetil-2,2,3 penteno-3 sofre oxidação no grupo metílico em α com relação ao carbono etilênico mais substituído:



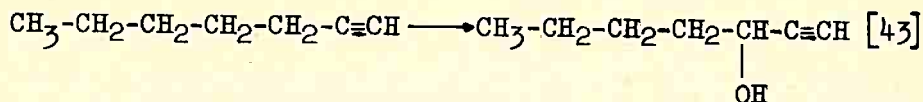
O noneno-3 e o noneno-4 pela ação do dióxido de selênio dão misturas de nonenois de difícil separação.

Os alcinos dão reações gerais do seguinte tipo:



O acetileno fornece somente 6% de glioxal. Forma-se considerável quantidade de gás carbônico (24).

O heptino-1 é transformado em heptin-1 ol-3, com rendimento de 27% (30):



Os hidrocarbonetos alicíclicos etilênicos, que possuem pelo menos um átomo de carbono insaturado completamente substituído, comportam-se do seguinte modo (25):

1º: a oxidação se dá em grupamento situado em α com relação ao carbono etilênico mais substituído, e sempre no ciclo, se houver possibilidade de oxidação;

2º: a oxidação de um grupo CH conduz a um dieno de duplas ligações conjugadas, pela desidratação do álcool terciário formado primitivamente;

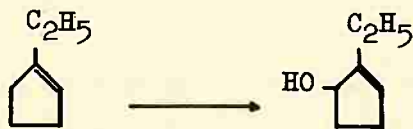
3º: a oxidação de um hidrocarboneto que possui o grupamento $\text{>C}=\text{C}<$, cíclico, sem hidrogênio, conduz também a um dieno de duplas ligações conjugadas.

No caso do α -pineno não há possibilidade de oxidação no núcleo, de acordo com a regra de Bredt. O mesmo acontece com o α -felandreno que se transforma em aldeído cumínico, mostrando a transformação fácil do ciclo hexadiênico em núcleo benzênico - equações [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

O Δ_1 - etil-1 ciclopenteno dá 40% do acetato do Δ_1 - etil-1 ciclopentenol - 5 (25):

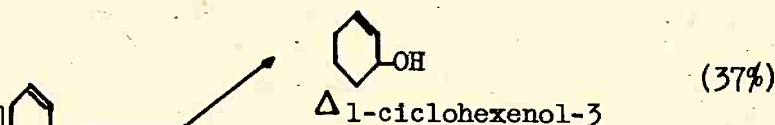
-32-

[44]

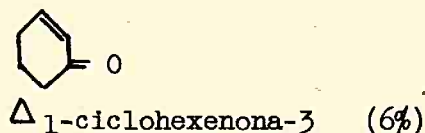


O ciclohexeno dá origem a Δ_1 - ciclohexenol - 3 e Δ_1 - ciclohexenona - 3 (25):

[45]

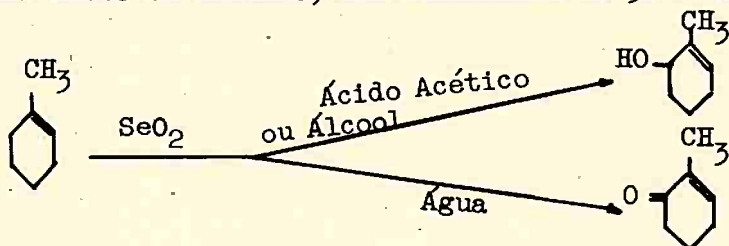


[46]



O Δ_1 - metil-1-ciclohexeno, em meio aquoso, fornece mistura de Δ_1 - metil-1 ciclohexenol-6 e Δ_1 - metil-1 ciclohexenona-6, predominando esta (90% na mistura). Em meio alcoólico ou acético predomina o álcool, na forma de éter misto ou acetato, com rendimento de 30 - 40% (31):

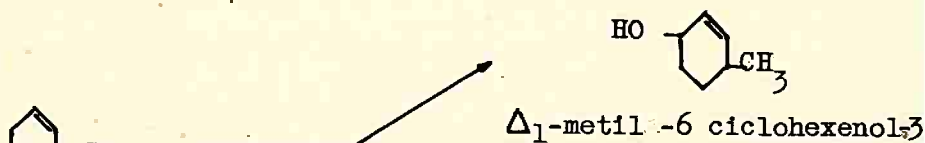
[47]



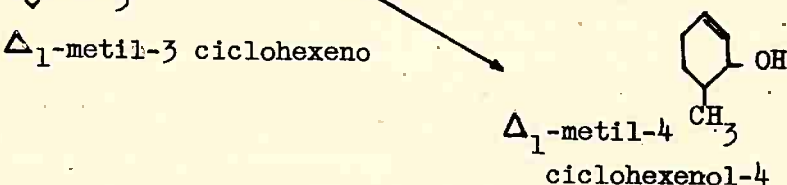
[48]

O Δ_1 - metil-3 ciclo hexeno dá u'a mistura de alcoois (25):

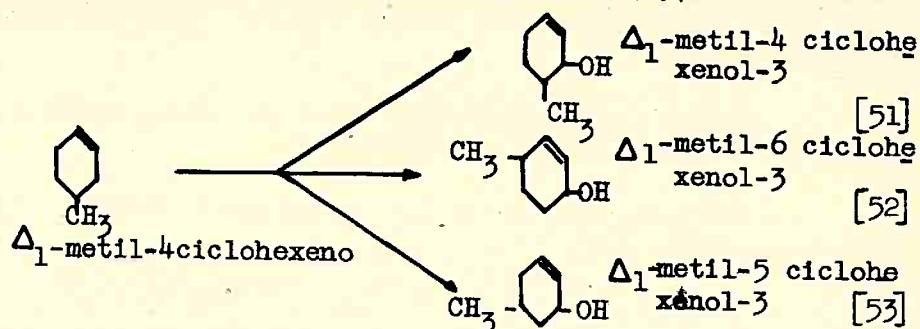
[49]



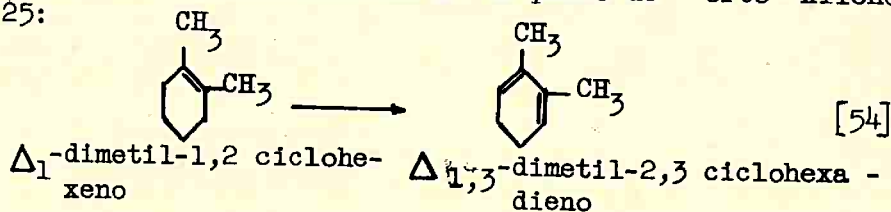
[50]



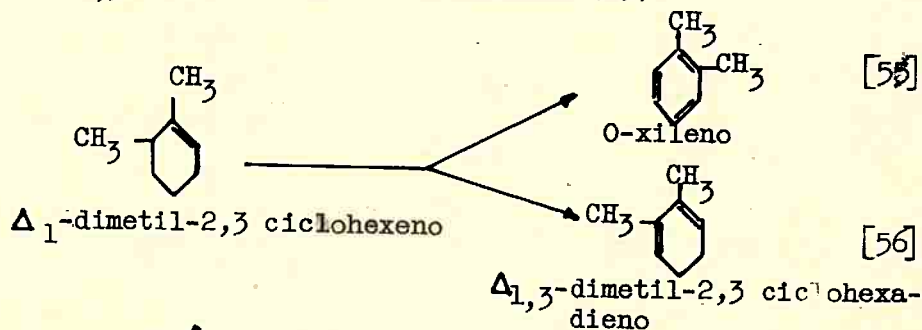
O Δ_1 - metil-4 ciclohexeno dá, também, u'a mistura de alcoóis, predominando o Δ_1 - metil-4 ciclohexenol-3 e o Δ_1 - metil-5 ciclohexenol-3 (25):



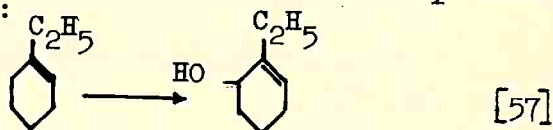
O Δ_1 -dimetil-1, 2 ciclohexeno fornece o $\Delta_{1,3}$ -dimetil-2,3 ciclohexadieno e um pouco de orto-xileno (25):



O Δ_1 - dimetil-2,3 ciclohexeno dá orto-xileno e $\Delta_{1,3}$ - dimetil-2,3 ciclohexadieno (25):



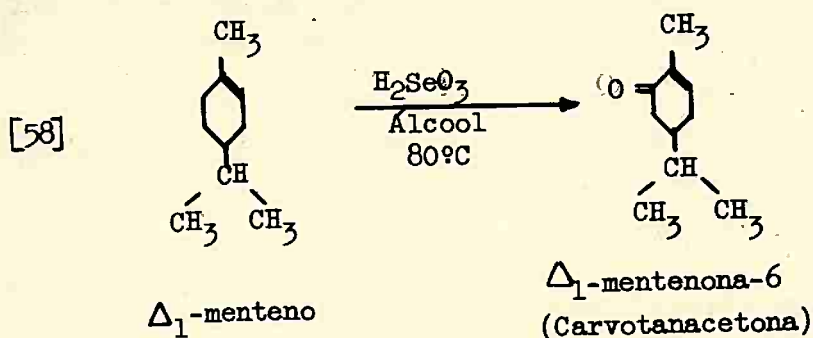
O Δ_1 - etil-1 ciclohexeno fornece o Δ_1 - etil-2 ciclohexenol-3 (25):



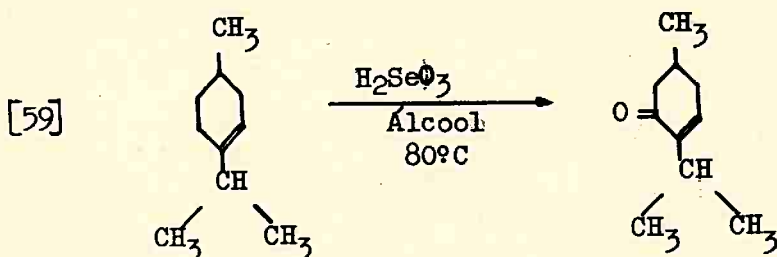
Pelo exposto, verifica-se que quando existem dois grupamentos CH_2 em α com relação à dupla ligação, ambos são oxidados e obtêm-se dois alcoois que correspondem, respectivamente, ao ataque de cada um desses grupos, e em proporções que dependem dos outros radicais ligados aos grupamentos CH_2 .

Vários outros hidrocarbonetos alicíclicos têm sido oxidados pelo dióxido de selênio:

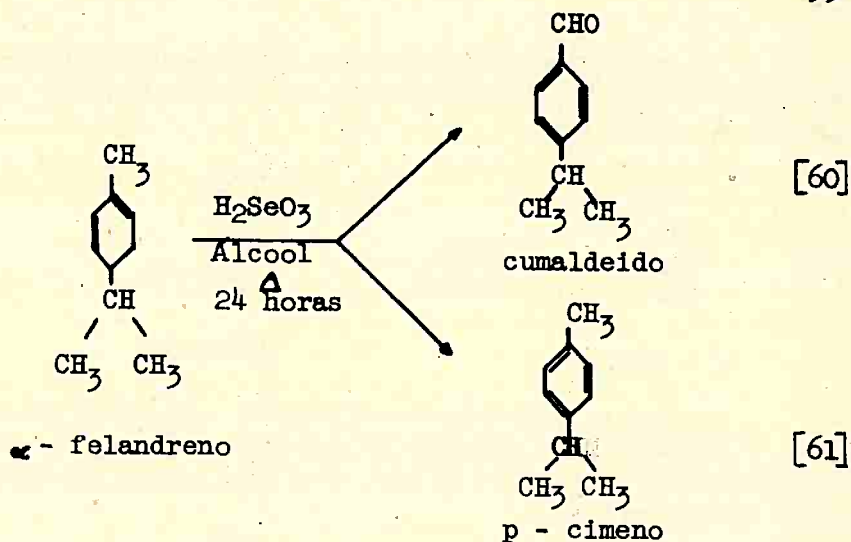
O Δ_1 -menteno com ácido selenioso é oxidado a carvotanacetona (32):



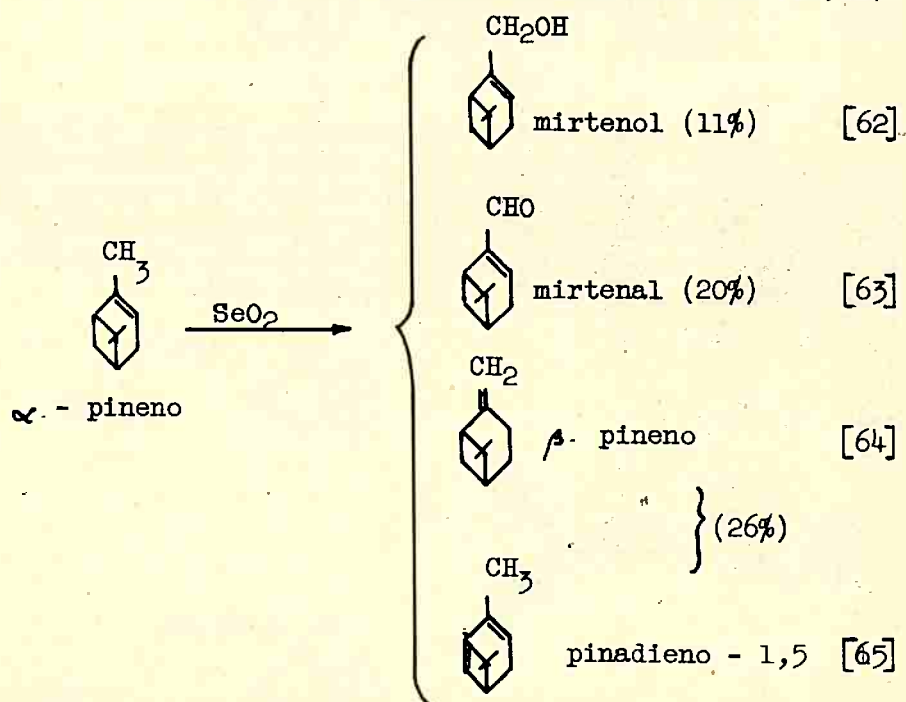
O Δ_3 -menteno dá o Δ_3 -mentenona-5 (32):



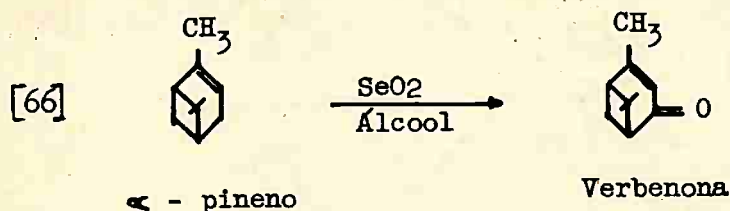
O α -felandreno é oxidado a cimeno e a cumaldeído (32, 33):



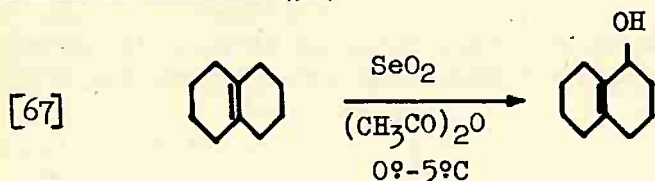
O α - pineno é transformado em mistura de mirtenol, mirtenal, nopineno e pinadieno, sem solvente (34,35):



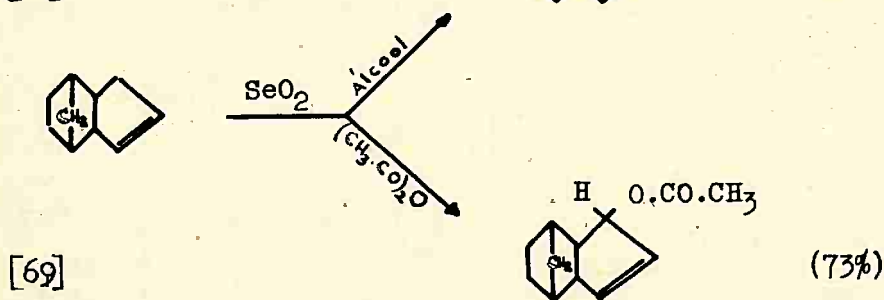
O α - pineno tratado pelo dióxido de selênio, em presença de álcool, transforma-se em verbenona, com rendimento de 35% (36):



O $\Delta_{9,10}$ - octahidronaftaleno, com anidrido acético, é oxidado pelo dióxido de selênio a $\Delta_{9,10}$ - octahidro-naftol-1, entre 0° e 5°C, com rendimento de 65%, na forma de acetato (37):



O α - dihidro-diciclopentadieno tratado pelo dióxido de selênio em presença de álcool dá α - dihidro-diciclopentadienol-3, com rendimento de 60%, na forma de éter misto deste álcool e do etanol; empregando-se anidrido acético como solvente, fornece 73% de α - dihidro-diciclopentadienol-3, na forma de acetato (38):



O α - dihidro-triciclo pentadieno, com dióxido de selênio e anidrido acético, é oxidado a α - dihidro - triciclo pentadienol - 3, com rendimento de 80%; o β - dihidro - triciclo - pentadieno fornece 61% de β - dihidro-triciclo pentadienol-3, ambos na forma de acetato (38):



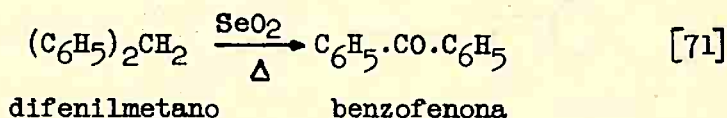
α - dihidro-triciclo-pentadieno

α - dihidro-triciclo-pentadienol-3

O α - dihidro - triciclo - pentadieno, estéreoisômero do β - dihidro - triciclo - pentadieno, está representado pela sua fórmula plana, por causa da dificuldade em estabelecer sua fórmula espacial com exatidão.

Os hidrocarbonetos aromáticos podem dar alcoois, cetonas mais comumente, ácidos, e quando condensados com núcleos alicíclicos, estes podem sofrer deshidrogenações formando núcleos aromáticos. O benzeno não é atacado facilmente. O tolueno dá ácido benzóico (39). O hexahidropireno fornece 60% de pireno (40). O crisofluoreno com ácido selenioso dá 80% de crisofluorenona (41). O eg tireno não reage com o dióxido de selênio na temperatura de seu ponto de ebulição. A temperaturas mais elevadas, em vasos fechados, processa-se a reação, mas os produtos formados são complexos (24).

O difenilmetano fornece benzofenona com rendimento de 87% (42, 43):

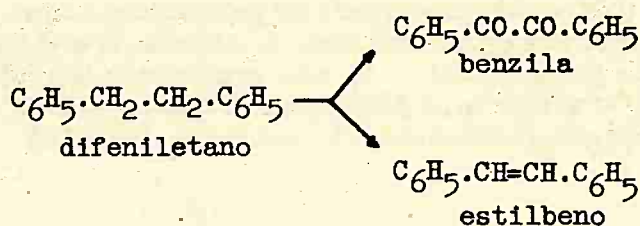


difenilmetano

benzofenona

O difeniletano (dibenzila) aquecido com dióxido de selênio, em refluxo a 200°C, durante 6 horas, fornece 17,5% de benzila e 33% de estilbeno (44):

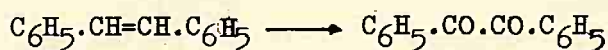
[72]



[73]

O estilbeno também pode ser oxidado a benzila por aquecimento a 190°-200°, durante 7 horas, com dióxido de selênio (44):

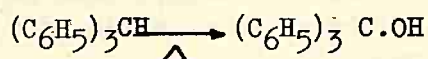
[74]



Variando o tempo de aquecimento do difeniletano com dióxido de selênio, e a proporção destes reagentes, varia também, a relação entre as quantidades de benzila e de estilbeno formados. Daí a suposição de que o difeniletano é primeiramente deshidrogenado a estilbeno e este, em uma segunda fase, é oxidado a benzila.

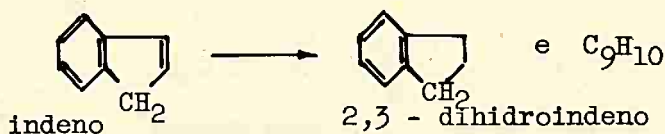
O trifenilmetano aquecido com dióxido de selênio, sem solvente, é oxidado com formação de apenas 15% de trifenilcarbinol (42):

[75]



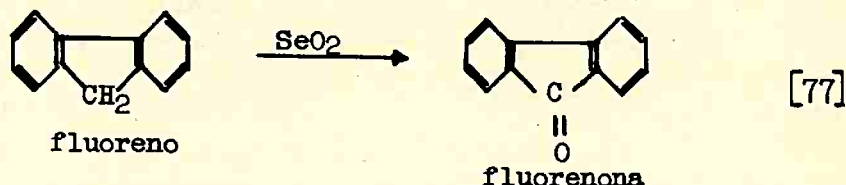
O indeno fornece hidrindeno e outro hidrocarbônico de mesma fórmula bruta, segundo Yokoyama (45):

[76]

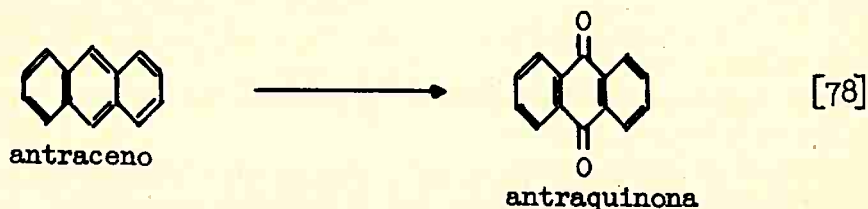


Contrariamente às reações de deshidrogenação promovidas pelo dióxido de selênio, o indeno é hidrogenado de acordo com a reação acima, provavelmente pelo fato de a reação ter se processado em tubo fechado.

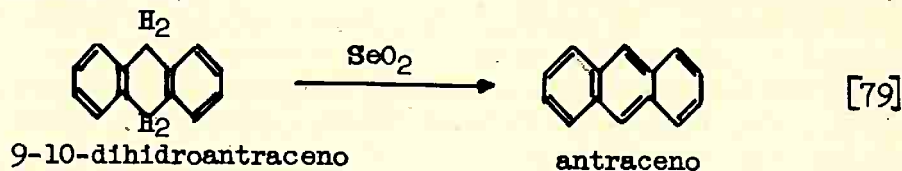
O fluoreno oxidado pelo ácido selenioso dá origem à fluorenona, com rendimento de 65% (41,43):



O antraceno, empregando-se nitrobenzeno como solvente, aquecido a 160°C durante 3 horas, dá 73% de antraquinona, segundo Riley (44). Aquecido em tubo selado, durante 3 horas, entre 220 - 230°C, com ácido selenioso, fornece 70% de antraquinona, de acordo com Badger (40). Sem uso de solvente, o antraceno é oxidado pelo dióxido de selênio a antraquinona, com rendimento de 76%, conforme Postowski e Lugowkin (43):

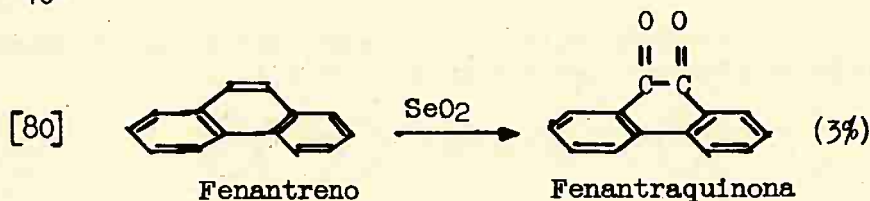


O 9,10 - dihidro-antraceno, com dióxido de selênio, ácido acético e água, por refluxo, fornece 60% de antraceno (40):



Há, portanto, deshidrogenação. Os octahidro-antracenos, simétricos e assimétricos, dão produtos escuros não identificados (40):

Segundo Badger, Postowski e Lugowkin (40,43), o fenantreno é dificilmente atacado para dar fenantraquina:



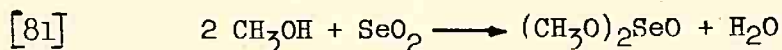
O hexahidro-pireno sob a ação do ácido selenioso, em presença de ácido acético, aquecido em refluxo, fornece 30% de pireno (40).

Essas, em linhas gerais, são as principais reações de hidrocarbonetos com dióxido de selênio e com ácido selenioso.

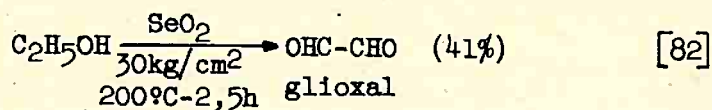
1.12 ALCOOIS E FENOIS

A reação de alcoois e fenóis com dióxido de selênio ou com ácido selenioso não é satisfatória de um modo geral. Ainda que o dióxido de selênio não seja reduzido pelos alcoois alifáticos mais simples em suas temperaturas de ebulição, ocorrem reações a temperaturas um pouco mais elevadas. As reações com alcoois são muito mais complexas e sensíveis às mudanças de temperatura do que as com aldeídos e cetonas, levando à formação de selenitos de alcoila, sólidos de fórmula $(\text{CH}_2)_n$, glioxais e óxidos de carbono, de acordo com Melnikov e Rokitskaya e Riley e colaboradores (46, 47). Em certas condições pode não haver reação ou ser mínimo o ataque dos reagentes, dando apenas traços dos produtos formados.

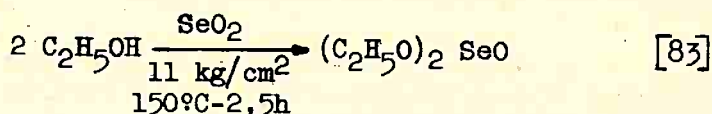
O metanol é transformado em selenito de metila (selenito dimetílico), instável, saponificando-se quando exposto ao ar. Por aquecimento, a 300°C, em corrente de nitrogênio, decompõe-se dando aldeído, selênio e água (46):



O álcool etílico fornece glioxal ou selenito, com forme as condições da reação (46, 47):



Em condições menos severas forma-se selenito de etila (47):



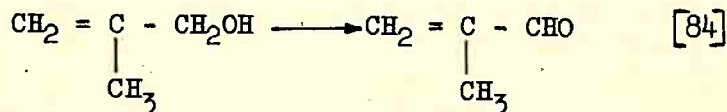
Aumentando o tempo de aquecimento da reação [82] para 4 horas, formam-se somente 24% de glioxal. O éter etílico também pode ser produzido, em pequena quantidade, quando a reação se processa com quantidades equacionais de álcool e SeO_2 , a 200°C (47).

O álcool propílico primário (46, 47) dá somente traços de metil-glioxal. Mas conforme as condições de pressão e temperatura, tempo de aquecimento e proporção dos reagentes, pode dar selenito de propila ou substância polimerizada complexa, sem selênio.

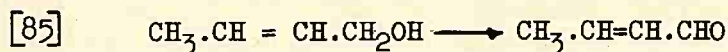
O álcool n-butílico primário dá traços de etil glioxal e fornece selenito de butila (46, 47). Os selenitos de alcoila são instáveis.

O álcool isobutílico primário dá origem ao selenito de isobutila (46).

O álcool α -metil-alílico reage com o dióxido de selênio, empregando-se como solvente éter etílico, álcool ou dioxana, para dar 62% de α -metilacroleína (48):



O álcool β - metil-alfílico, oxidado com dióxido de selênio ou ácido selenioso, a 90°C, fornece o aldeído correspondente, β - metil-acroleína (49):

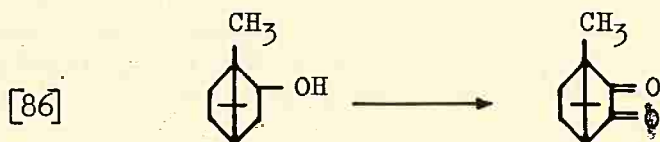


O glicol etilênico e o glicerol, em refluxo, não reagem com o dióxido de selênio (39).

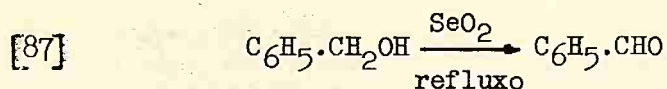
O mentol, empregando-se álcool como solvente, reage com o SeO_2 transformando-se em mistura de hidroxitimoquinona, timol e mentona (51).

Segundo Dupont (52) o α - terpineol é transformado em hidroxicarvona.

O borneol, sem solvente, é oxidado pelo dióxido de selênio a canfoquinona, com rendimento de 60% (51,53):



O álcool benzílico é o que dá melhor rendimento na reação com SeO_2 . Aquecido em refluxo com este reagente, durante 10 horas, sofre transformação total em benzaldeído, calculada sobre a quantidade de selênio precipitado (47):



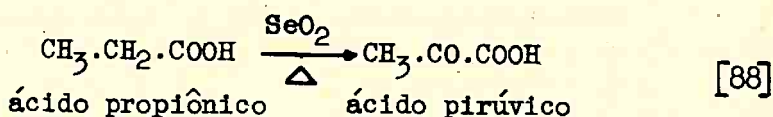
Entre os fenóis e substâncias fenólicas, o anetol dá o p'-metoxicinamaldeído (54) e o fenol fornece $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{Se}$ (55).

A oxidação de fenóis com dióxido de selênio não apresenta interesse prático.

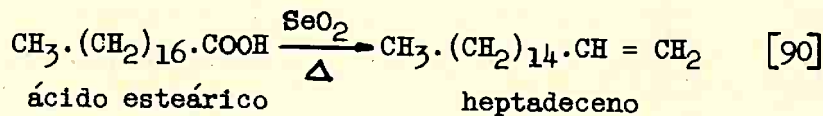
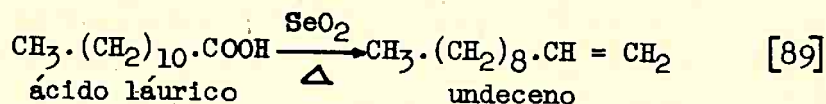
1.13 ÁCIDOS, ANIDRIDOS. ÉSTERES

Não tem grandes aplicações a oxidação de carboxi-
lácidos e anidridos com dióxido de selênio ou ácido sele-
nioso, apresentando algum interesse a oxidação de certos
ésteres.

O ácido propiônico dá ácido pirúvico (39):



O ácido láurico fornece undeceno, o mirístico dá
trideceno, o palmítico e o esteárico dão, respectivamen-
te, pentadeceno e heptadeceno, havendo descarboxilação e
deshidrogenação (45):

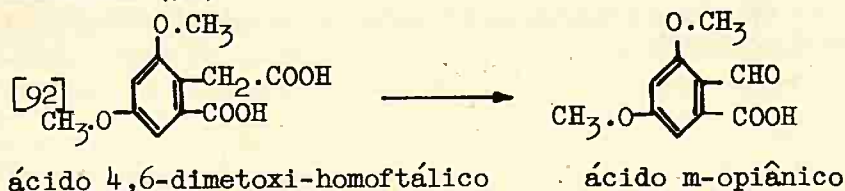


O ácido homoftálico, com xileno, dá 80% de á-
cido ftalônico (56):

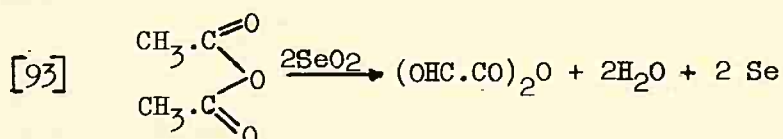


O ácido 3,4 - dimetoxi-homoftálico, com xileno
como solvente, reage com o SeO_2 dando o ácido 2,3 - dime-

toxi-ftalônico (57): O ácido 4,6 - dimetoxi- homoftálico fornece o ácido m - opiânico, segundo Chakravarti e Swaminathan (56):

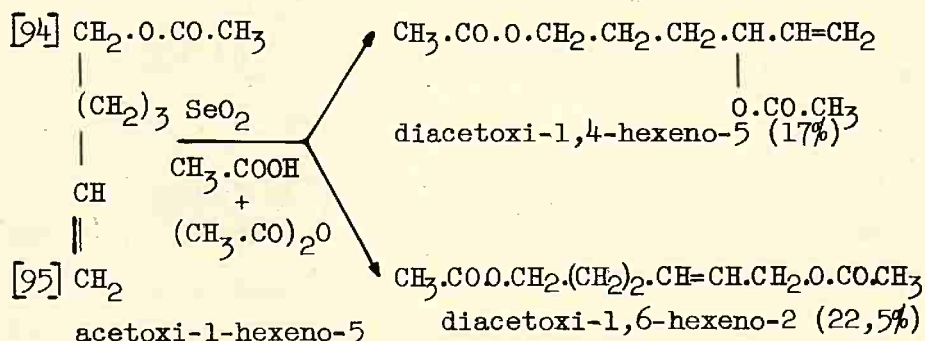


O anidrido acético dá 17% de ácido glioxílico, na forma do anidrido correspondente (43, 58):



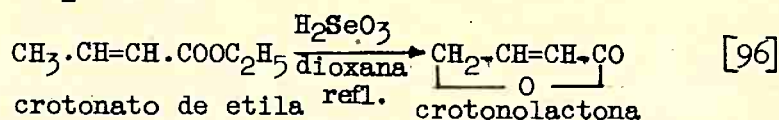
Os ésteres de vários carboxilácidos reagem com o dióxido de selênio dando produtos diversos que dependem da natureza do éster empregado.

Assim, acetatos de álcoois etilênicos dão diacetatos de glicóis. O acetato de 5-hexenila (acetoxi-1-hexeno-5), como a maioria dos acetatos de álcoois etilênicos com grupo metilênico terminal, sofre parcialmente uma transposição do tipo alílico (63):

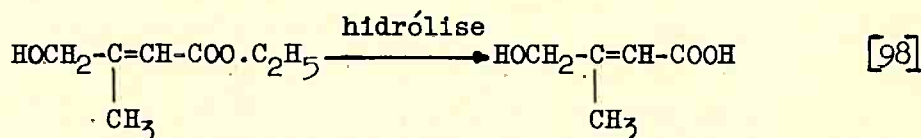
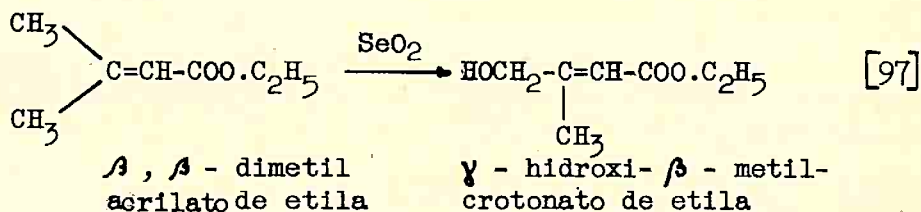


O acetato do metil-2 hexen-2 ol-4 fornece 30% de metil-2 hexeno-2 diol-2,4 e o acetato do metil-2 octen-2 ol-4 dá 30% de metil-2 octeno-2 diol-1,4, ambos na forma de diacetatos (64).

Os ésteres de carboxilácidos acíclicos α , β - saturados, ou os ácidos livres, quando tratados pelo dióxido de selênio ou pelo ácido selenioso sofrem oxidação em grupo metílico em posição β , o qual é transformado em grupo pamento - CH_2OH (66):

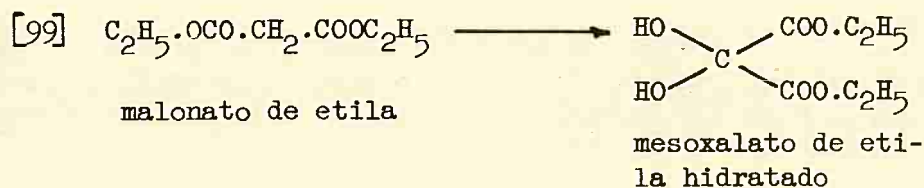


O β , β - dimetilacrilato de etila fornece o γ - hidroxil- β - metilcrotonato de etila que por hidrólise dá o álcool correspondente (66):

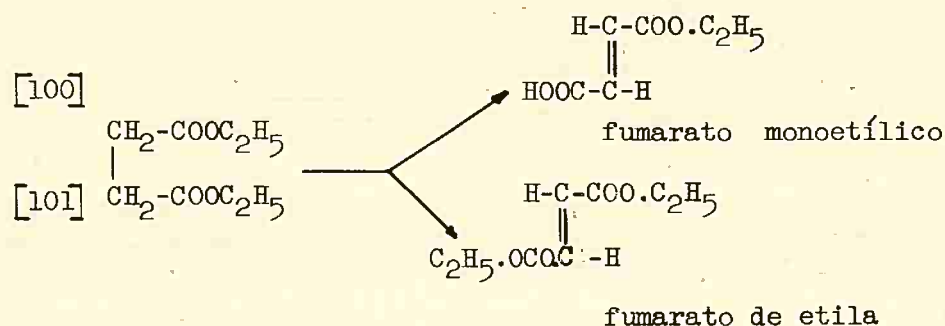


O carboxilácido hidroxilado e insaturado assim obtido, o ácido γ - hidroxil- β - metil-crotônico, pode ser empregado na síntese da vitamina A e de carotenóides.

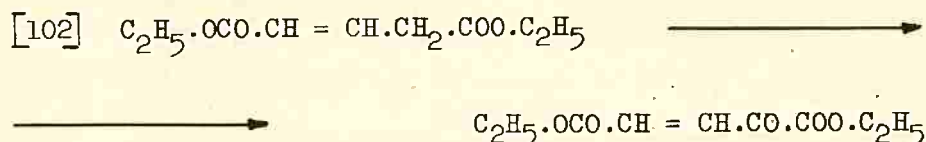
De acordo com Riley e colaboradores, o malonato de etila reage com o dióxido de selênio, na proporção de 2 mols: 1 mol, a 120 - 130°C, durante 2 horas, dando 32% de mesoxalato de etila na forma hidratada (47):



O succinato de etila (1 mol) e SeO_2 (2 mols) são aquecidos durante 10 horas a 170°C , fornecendo 29% de fumarato monoetílico e 11% de fumarato de etila (47):



O glutaconato de etila, com ácido acético como solvente, oxida-se com dióxido de selênio produzindo ceto-glutaconato de etila (59):

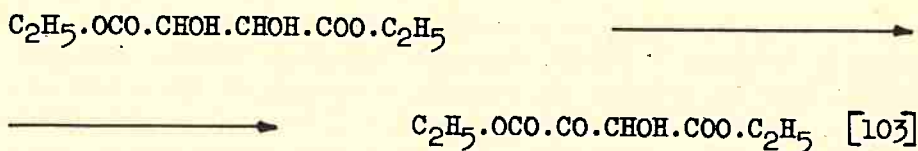


O lactato de etila aquecido com SeO_2 , a $120 - 130^\circ\text{C}$, durante 4 horas, dá traços de piruvato de etila e de ésteretílico de um ácido aldeídico-cetônico ou aldeídico-alcoólico (60):

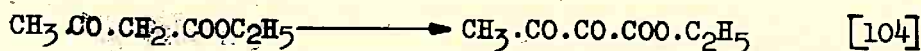
O malato de etila reage com o dióxido de selênio produzindo substâncias cuja natureza depende das proporções dos reagentes empregados. Com excesso de éster forma-se diceto-succinato de etila e fumarato de etila. Com excesso de dióxido forma-se também mesoxalato monoetílico e ácido oxálico. Há ainda reações de decomposição e for-

mação de compostos organoselênicos complexos (44).

Segundo Astin e Riley (60),tratando-se com SeO_2 , o tartarato de metila fornece fumarato de metila. Não há oxidação e sim redução do tartarato,provavelmente por uma série de reações complexas (60). Os tartaratos de butila e de amila dão produtos instáveis, não identificados. O tartarato de etila com dióxido de selênio, na proporção molecular de 3:1, fornece 16% de cetohidroxi-succinato de etila (60):



O acetoacetato de etila com SeO_2 e xileno como solvente fornece 35% de α , β - diceto-butirato de etila (62):



Os ésteres do ácido γ - cetovalérico tratados pelo dióxido de selênio, durante 18 horas, fornecem os β - acetilacrilatos correspondentes, com baixos rendimentos, de acôrdo com a seguinte relação (65):

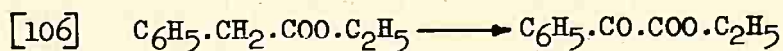


<u>R</u>	<u>Rendimento</u>
metila	3.2%
etila	3.8%
propila	9.6%
butila	13.2%
benzila	20.0%

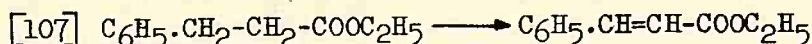
O β - cetoglutarato de etila por aquecimento em refluxo, inicialmente em banho de água, durante 24 horas e, em seguida, em banho de óleo a 110°C , durante 1,5 horas, com dióxido de selênio, fornece o α - β - diceto-butirato de etila. Provavelmente, forma-se o α , β -

diceto-glutarato de etila que por hidrólise e descarboxilação conduz ao α, β - diceto-butirato de etila (44).

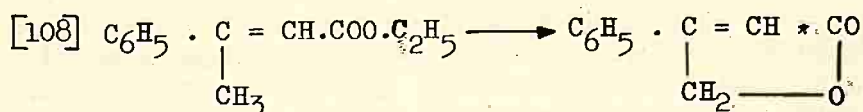
O fenilacetato de etila aquecido com SeO_2 em refluxo, durante 6 horas, fornece 34% de benzoil-formato de etila (44):



O β - fenilpropionato de etila aquecido com dióxido de selênio a 200°C, durante 5 horas, produz grande quantidade de dióxido de carbono e apenas 8% de ácido cinâmico, em reação de deshidrogenação, com maior porcentagem de β - fenilpropionato de etila não transformado (44):

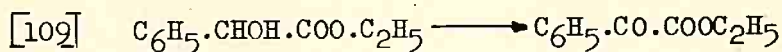


O β - metilcinamato de etila com SeO_2 e dioxana, como solvente, dá uma lactona (67):



β - metilcinamato de etila β - fenil- $\Delta^{\alpha, \beta}$ -butenolida

O mandelato de etila fornece 60% de benzoil-formato de etila (44):



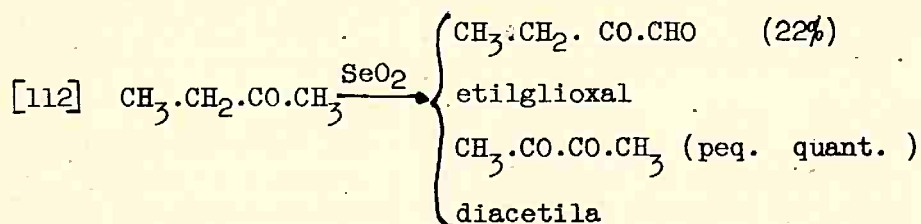
Portanto, a formação do benzoil-formato de etila se dá com melhor rendimento (60%) e menor tempo de reação (2,5 horas) a partir do mandelato de etila do que a partir do fenilacetato de etila (34% de rendimento; 5-6 horas de reação), (reação [106]).

O acetato de tetrahydro-furfurila não reage com o dióxido de selênio, segundo Marker e Rohrmann (68).

tilglioxal, o qual, por aquecimento, pode regenerar essas duas substâncias, e é responsável por perdas na separação e isolamento do metilglioxal.

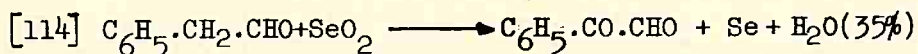
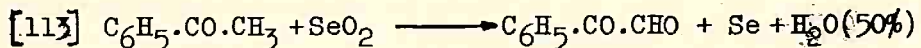
4ª - o próprio metilglioxal pode ser oxidado pelo dióxido de selênio produzindo, principalmente, dióxido de carbono e monóxido de carbono acompanhados sempre por pequenas quantidades de aldeído fórmico e ácido glioxílico. Daí a necessidade do emprego de grandes quantidades de acetona, como diluente, para evitar a oxidação do composto formado.

Para determinar se o ataque preferencial se dá em grupo metílico ou metilênico adjacente a grupo carbonila, em cetona alifática, foi estudada a oxidação da metil-etil-cetona (1):



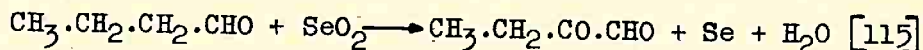
Forma-se principalmente o etilglioxal (22% de rendimento, com 80% de pureza) e pequena quantidade de diacetila.

O fenilglioxal foi preparado a partir da acetofenona e a partir do fenilacetaldeído (1):



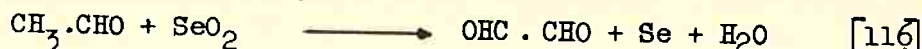
Aqui, também, é maior o rendimento obtido pela oxidação de grupo metílico do que o resultante da oxidação de grupo metilênico.

A obtenção do etilglioal pela oxidação do butiraldeído com dióxido de selênio se faz com rendimento de 45%:



Este rendimento é melhor que o obtido na reação [112]. Ora, em [115] houve oxidação de grupo metilênico e em [112], de grupo metílico. Mas em [112] além do grupo metílico adjacente à carbonila há também grupo metilênico adjacente e capaz de ser oxidado, e o baixo rendimento em diacetila é devido, em parte, a perdas durante a purificação.

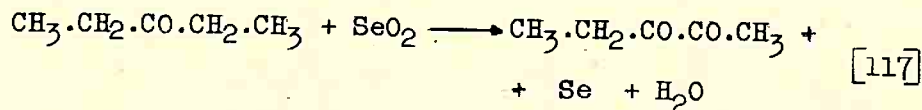
A oxidação do aldeído acético para a obtenção do glioal, com cuidados necessários em virtude das propriedades deste dialdeído, se dá com rendimento da ordem de 90% (1):



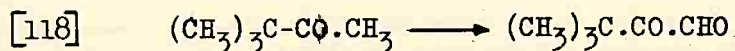
A oxidação do grupo CH_3 ligado à carbonila é muito fácil e neste caso é quasi quantitativa.

Numerosos aldeídos e cetonas têm sido oxidados com dióxido de selênio, entre os quais são citados os seguintes:

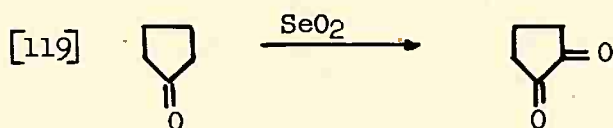
A dietilcetona (pentanona - 3) fornece o metil-etil-glioal (pentanodiona - 2,3) com rendimento de 60% (1):



A pinacolona oxidada pelo dióxido de selênio, com álcool metílico como solvente, fornece 52% de terc-butil-glioal (69,70):

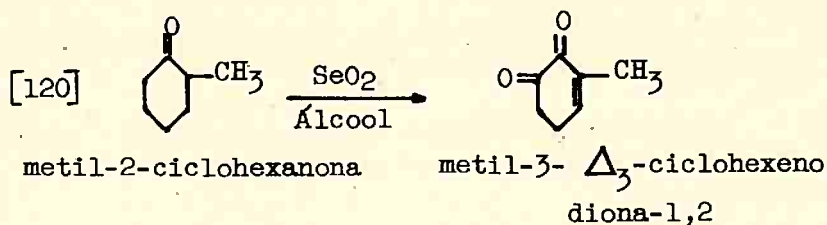


A ciclopentanona é transformada em ciclopentanodiona-1,2, com rendimento de 7% apenas, apesar de ser reduzido todo o dióxido de selênio empregado estequiometricamente, de acordo com Riley, Morley e Friend (1):

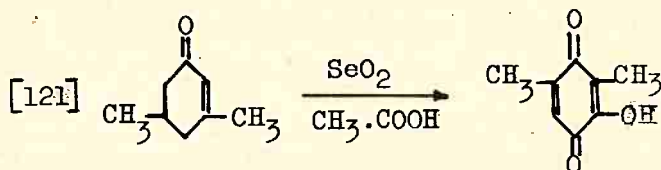


A ciclohexanona fornece a ciclohexanodiona-1,2 com rendimento de 35% (1).

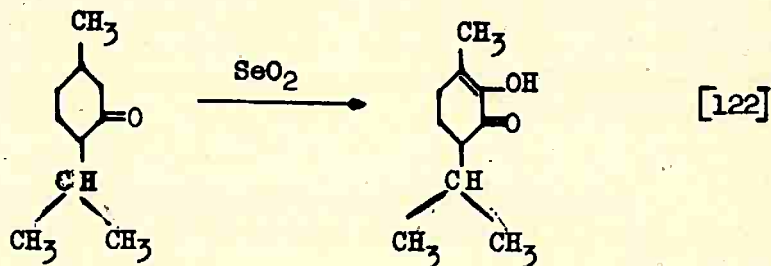
A metil-2 - ciclohexanona sofre oxidação, em meio alcoólico, com SeO_2 , havendo oxigenação e desidrogenação ao mesmo tempo, formando-se o metil-3- Δ_3 -ciclohexenodiona-1,2, com duplas ligações $>\text{C}=\text{O}$ e $>\text{C}=\text{C}<$ conjugadas (71):



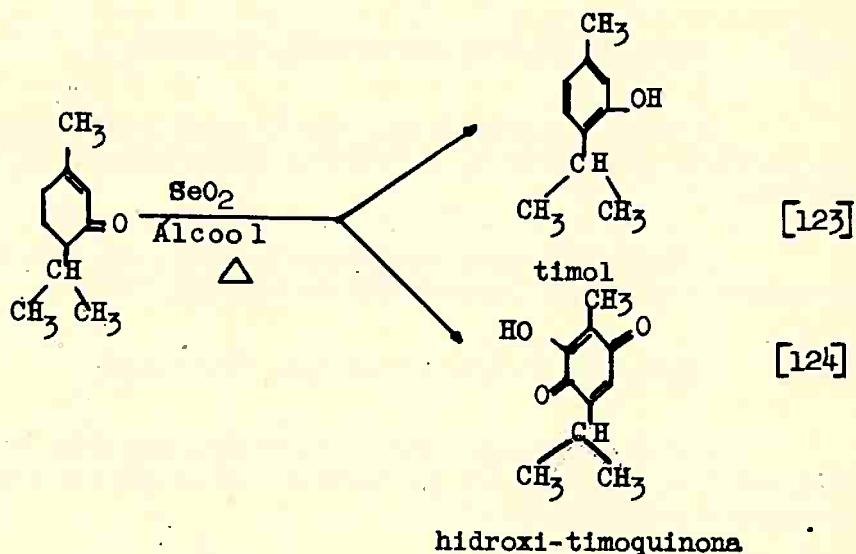
A dimetil-3,5 - Δ_2 - ciclohexenona, com SeO_2 e ácido acético como solvente, dá a hidróxi-3-dimetil-2,6-quinona, com formação de novas duplas ligações conjugadas (72):



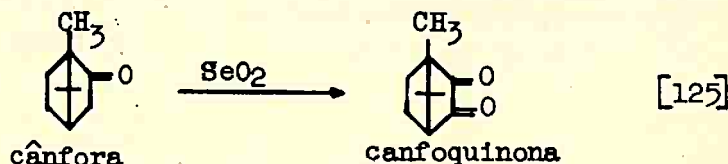
A mentona é transformada em diosfenol (p-mentadiona-2,3), com rendimento de 15% (1):



A piperitona, em refluxo com álcool etílico, oxidada pelo dióxido de selênio, após 26 horas, fornece timol e hidroxi-timoquinona, (32, 33):



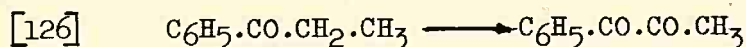
A cânfora é transformada em canfoquinona. Os rendimentos variam de acordo com o solvente empregado (53, 73):



condições da reação:		rendimento:
álcool de 95%, 8h., refluxo	-	73%
tolueno, 120°C	-	88%
xileno	-	90%
anidrido acético, 4 h.	-	90%
sem solvente, 120°C	-	65%

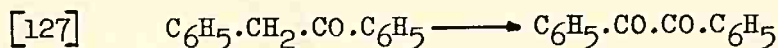
O fenil-acetaldeído é transformado em fenil-glio-xal (1,74). A acetofenona também fornece o mesmo deriva-do (1, 75).

A propiofenona dá fenil-metil-glio-xal, com rendi-mento de 50%, calculado com relação à quantidade de dióxí-do de selênio usado (1):

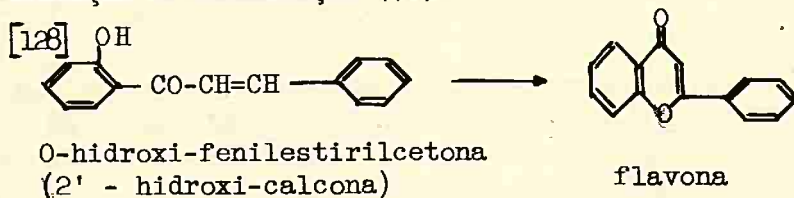


O bifenil-acetaldeído, com dioxana como solven-te, oxida-se pelo dióxido de selênio dando bifenil-glio-xal (74):

A desoxibenzoina oxidada pelo SeO_2 , em presença de anidrido acético, fornece 88% de benzila (76):



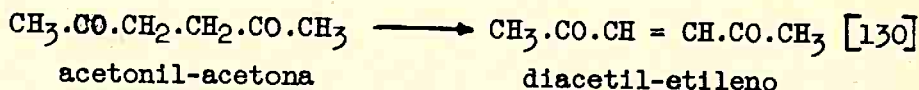
A o-hidroxi-fenil-estiril-cetona, com SeO_2 e al-cool amílico, fornece 42% de flavona, em reação de deshi-dratação e condensação (77):



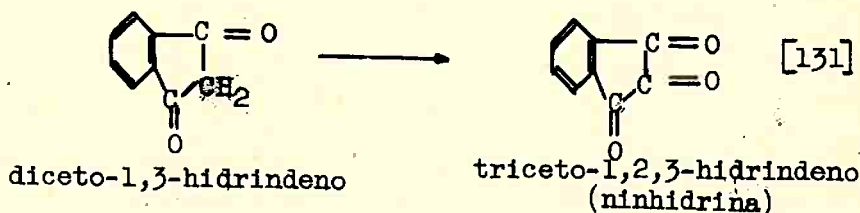
A metil- β -naftil-cetona, com ácido acético e SeO_2 , oxida-se dando 72% de β -naftil-glio-xal (79):



As dicetonas também reagem com o dióxido de selênio. A acetil-acetona dá 30% de triceto-pentano (80). A acetonil-acetona sofre deshidrogenação, fornecendo 15% de diacetil-etileno (81, 82):



A ciclohexanodiona-1,3, em ebulição com metanol, fornece composto seleniado complexo (83). O diceto-1,3-hidrindeno, empregando-se dioxana como solvente, é transformado em ninhydrina, com 35% de rendimento (78):



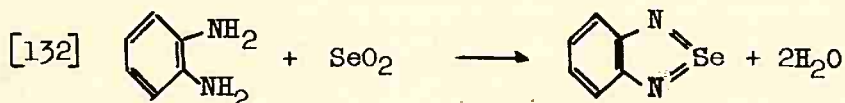
A ação oxidante do dióxido de selênio sobre aldeídos e cetonas produz aldo-cetonas, dicetonas ou, particularmente, o glioxal. Os compostos que contêm um grupo metilênico ativado pela proximidade de grupo negativo são oxidados a baixas temperaturas. Se bem que possua esta ação oxidante específica, o dióxido de selênio também produz oxigenações e deshidrogenações simultâneas ou apenas deshidrogenações. Cetonas que não contêm grupo metilênico ou metílico adjacente à carbonila, são oxidadas somente por forte aquecimento, resultando oxidações mais ou menos completas.

1.15 COMPOSTOS NITROGENADOS ACÍCLICOS E AROMÁTICOS

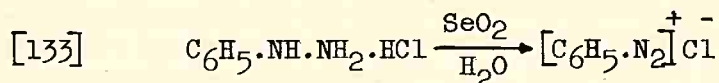
O ácido selenioso combina-se com aminas aromáticas e alifáticas, a baixas temperaturas, formando sais de alcoil-ou aril-amônio. Muitas aminas aromáticas reagem vigorosamente com o SeO_2 , a temperaturas inferiores ao ponto de ebulição das mesmas. No entanto, por enquanto, estas reações não apresentam grande interesse.

A anilina com dióxido de selênio, e álcool metílico como solvente, fornece uma substância instável $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NSe}$ (44). A metil-anilina sofre transformação dando produto não isolado. A p-toluidina dá substância de ponto de fusão 67°C , mas não identificada (44).

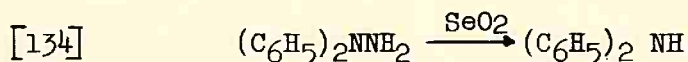
A o-fenileno-diamina reage com dióxido de selênio ou com ácido selenioso, em meio aquoso ou alcoólico, a frio, formando piasselenol (84):



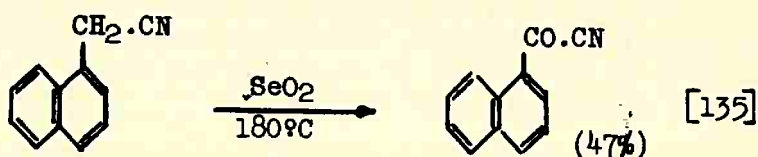
O cloridrato de fenil-hidrazina com SeO_2 fornece o cloreto de benzeno-diazônio, em meio aquoso (85):



A difenil-hidrazina assimétrica fornece 94% de difenilamina, em meio alcoólico, com dióxido de selênio (85):



O 1-naftaleno-acetonitrila oxidado pelo dióxido de selênio fornece 47% de cianoformil-1-naftaleno (86):



Os compostos aromáticos com grupamentos aminos no núcleo, em posição orto, fornecem, frequentemente, substâncias com selênio na molécula, os piasselenóis.

1.16 COMPOSTOS SULFURADOS

Os compostos sulfurados dão reações complexas com o dióxido de selênio, produzindo substâncias raramente isoladas. Quando apresentam o grupo -SH, capaz de ser formado por enolização, como é o caso simples da tiouréia, os derivados sulfurados são oxidados facilmente, para formar dissulfetos e compostos seleniados. Algumas substâncias, como a tiouréia, são empregadas na análise quantitativa do ácido selenioso, assim como este e o SeO_2 são utilizados na pesquisa do grupo -SH em compostos orgânicos (87).

A metil-tiouréia, alil-tiouréia, fenil-tiouréia, benzil-tiouréia, dietil-tiouréia, trimetil-tiouréia, dimetil-fenil-tiouréia, dietil-benzil-tiouréia, acetil-tiouréia, diacetil-tiouréia, tioacetamida e tiobenzamida reagem com o dióxido de selênio, em meio alcoólico, dando produtos não identificados, mas a reação serve como prova qualitativa para o grupo -SH. As tiouréias tetra-substituídas não reagem (87).

Yoe e Overholser (88) verificaram que a tiouréia reage com o ácido selenioso dando um precipitado vermelho. As tiouréias substituídas são classificadas, por esses investigadores, em três grupos, de acordo com a coloração da solução ou do precipitado resultantes do ataque do ácido selenioso sobre as mesmas. As reações são efetuadas entre uma gota de solução do composto orgânico

(contendo 10 mg/ml de solução alcoólica ou, quando a solubilidade é pequena, empregando solução saturada) e uma gota de solução de ácido selenioso (1 mg/ml). Os três grupos são assim classificados:

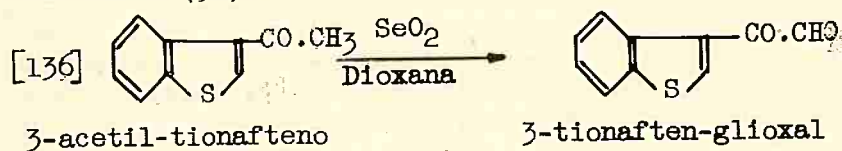
1º - Tiouréias substituídas que dão cor ou precipitado vermelho: alil-tiouréia, di-n-butil-tiouréia, fenil-tiouréia, benzil-tiouréia, o-tolil-tiouréia, p-tolil-tiouréia, p-hidroxifenil-tiouréia, p-fluorofenil-tiouréia, p-etoxifenil-tiouréia, p-metoxifenil-tiouréia, o-n-butiloxifenil-tiouréia, α -naftil-tiouréia, di-o-hidroxiciclohexil-tiouréia, N-(β -hidroxietil)-N'-4-etoxifenil-tiouréia e N-etil-N'-4-isobutiloxifenil-tiouréia.

2º - Tiouréias substituídas que dão cor ou precipitado róseo: monolauril-tiouréia, s-diethyl-tiouréia, 2,4-dimetilfenil-tiouréia, as-tetrahydro- β -naftil-tiouréia, N-4-etoxifenil-piperidil-tiouréia, feniletanol-tiouréia, N-(β -hidroxietil)-N'-4-aliloxifenil-tiouréia, N-dimetil-N'-4-etoxifenil-tiouréia e N-(n-butil)-N'-4-etoxifenil-tiouréia.

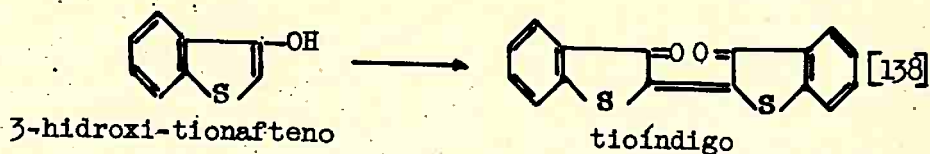
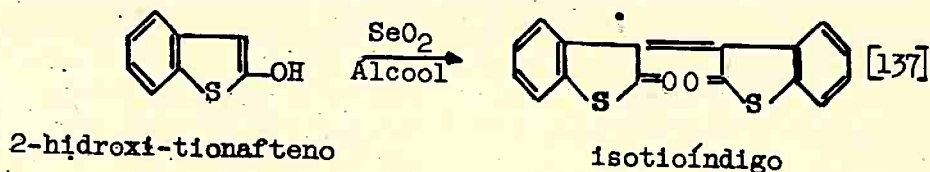
3º - Tiouréias substituídas que dão cor ou precipitado amarelo: m-tolil-tiouréia, xilidil-tiouréia, p-isamiloxifenil-tiouréia, dimetil-ciclohexil-tiouréia, N-dimetil-N'-4-isopropiloxifenil-tiouréia, N-(di-n-butil)-N'-4-etoxifenol, N-(p-clorofenil)-N'-acetil-tiouréia, s-difenil-tiouréia, s-m-di-m-tolil-tiouréia, fenil-o-tolil-tiouréia e N, N'-di(p-hidroxifenil)-tiouréia.

Os dissulfetos são transformados em sulfóxidos e sulfonas (89). Os ditiocarbamatos com álcool e SeO_2 , dão ditiocarbamatos de selênio (90). A tiouréia fornece o dissulfeto correspondente (91).

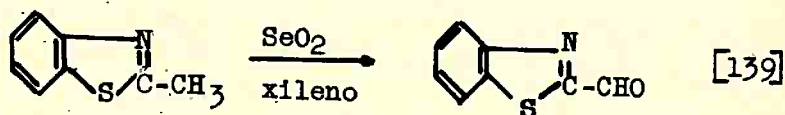
O 3-acetil-tionafteno, com dióxido de selênio em dioxana, transforma-se em 3-tionaften-glioxal, com 50% de rendimento (92):



O 2-hidroxi-tionafteno é oxidado pelo dióxido de selênio, em meio alcoólico, a isotioíndigo, e o 3-hidroxi-tionafteno fornece o tioíndigo (93,94):



O 2-metil-benzotiazol, com xileno como solvente, é transformado pelo dióxido de selênio em 2-benzotiazol-carboxaldeído, com 20% de rendimento (95):

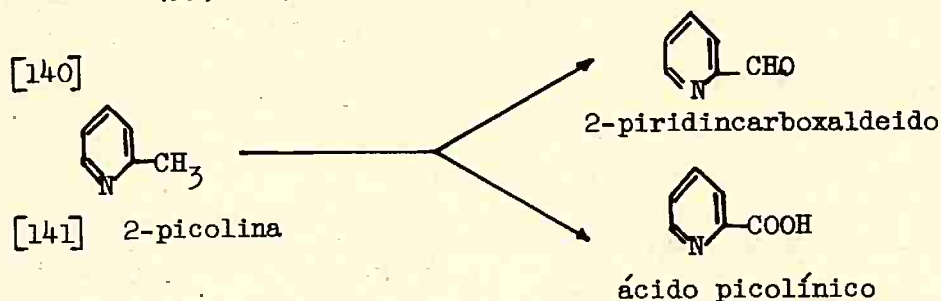


1.17 COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

Os grupamentos metílicos e metilênicos ativados em compostos heterocíclicos, geralmente nitrogenados, são atacados pelo dióxido de selênio transformando-se em grupamentos aldeídicos e havendo, aqui, maior tendência para a formação de ácidos do que com outros compostos.

O nitrogênio nuclear, sem hidrogênio, ativa um grupo alcoólico ligado a carbono adjacente, e daí o ataque preferencial dos α -grupamentos.

A piridina, em refluxo, não é atacada pelo dióxido de selênio (96). A 2-picolina, em refluxo, fornece ácido picolínico e 2-piridincarboxaldeído (97); com acetato de etila como solvente produz, principalmente, ácido picolínico (98). Em condições mais severas de temperatura e com o emprego de H_2SeO_3 ou $SeOCl_2$, fornece ácido picolínico (99, 100):



A 3-picolina, com dióxido de selênio e ácido sulfúrico, fornece 50% de ácido nicotínico (96, 99, 101). A 4-picolina é transformada em ácido isonicotínico (99):



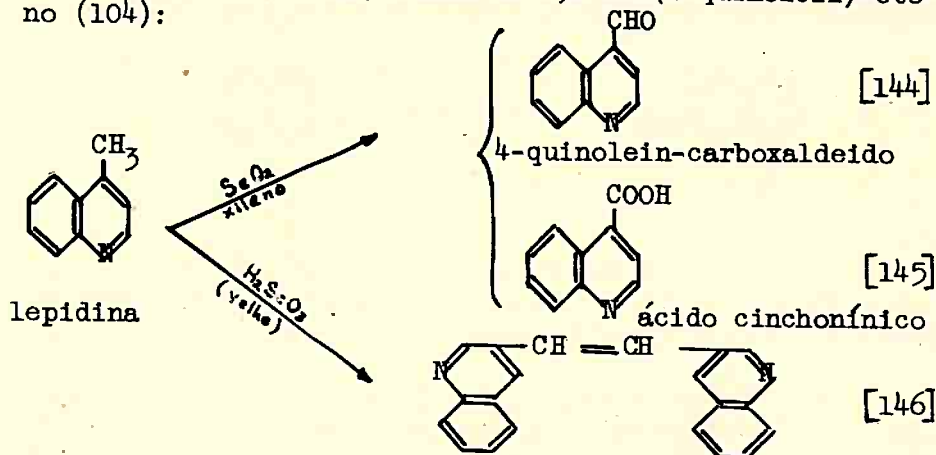
A 2,3-lutidina dá ácido nicotínico, havendo descarboxilação do grupo oxidado na posição 2 (99). A 2,6-lutidina, com xileno como solvente, é oxidada pelo dióxido de selênio fornecendo o ácido dipicolínico (96):



A quinoleína tratada pelo dióxido de selênio, com ácido sulfúrico, é transformada em ácido nicotínico, com 75% de rendimento (101). Reage também com o oxiclreto de selênio e ácido sulfúrico, a 300°C, durante 6 horas, dan-

do ácido nicotínico (99).

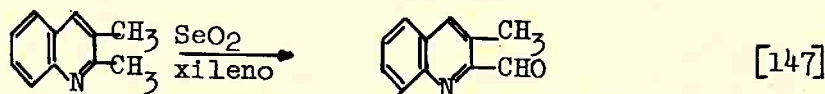
A lepidina com dióxido de selênio, sem solvente fornece o 4-quinolein-carboxaldeído, com fraco rendimento (102). Com xileno como solvente, transforma-se em 4-quinolein-carboxaldeído e ácido cinchonínico (103). Com ácido selenioso antigo, forma-se 1,2-di-(4-quinoleil)-eteno (104):



Em [145] vê-se a influência do núcleo heterocíclico nitrogenado na oxidação do grupo aldeído a ácido. Na reação [146] o ácido selenioso velho talvez tenha perdido sua capacidade oxidante e porisso atacou a lepidina mas sem chegar a grau de oxidação mais enérgico.

As metil-quinoleinas, com a cadeia lateral nas posições 5, 6, 7 e 8, respectivamente, sem solvente, sofrem transformação do grupo metila em grupamento aldeídico, dando os quinolein-carboxaldeídos correspondentes, com rendimentos de 91% para a posição 7 e 70% para a posição 8 (105).

Segundo Muvaffak, a 2,3-dimetil-quinoleína com SeO_2 em xileno como solvente reage, a 130°C , dando 50% de 3-metil-2-quinolein-carboxaldeído (106):



A 2,4-dimetil-quinoleína, com SeO_2 não sublimado, a 130°C , fornece 4-metil-quinaldeído (pequena quantidade), 2,4-quinolein-dicarboxaldeído e maior quantidade de ácido 4-metil-quinaldínico (107).

Glenn e Bailey verificaram que a 8-etil-quinaldina, com álcool como solvente, é oxidada pelo dióxido de selênio fornecendo 90% de 8-etil-quinaldeído (108):



A 2,3,8-trimetil-quinoleína, em presença de álcool, reage com o dióxido de selênio produzindo 82% de 3,8-dimetil-quinolein-2-carboxaldeído (109).

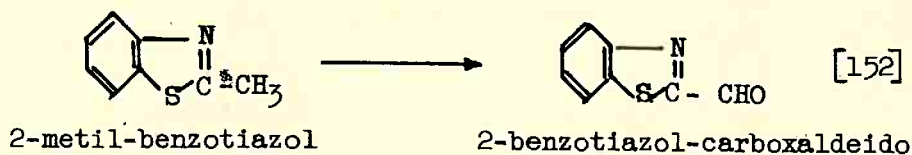
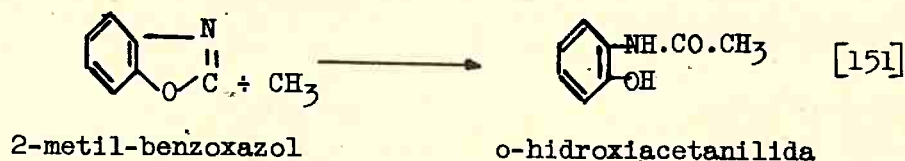
A 8-hidroxi-quinoleína fornece ácido nicotínico (99). A 6,7-dimetoxi-lepidina com SeO_2 e com dioxana, dá 71% de 6,7-dimetoxi-cinchoninaldeído (110). O ácido 8-quinoleinsulfônico transforma-se em ácido nicotínico (99). A isoquinoleína é oxidada a ácido cinchomerônico (99):



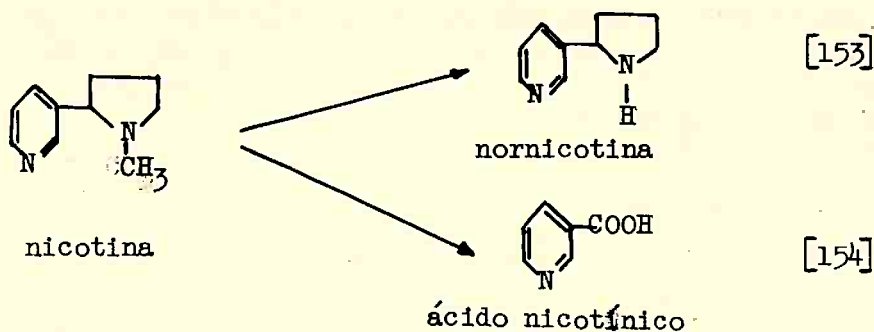
Contrariamente às reações de oxidação, mas talvez devido a reações secundárias, a acridina, em tubo fechado, sem solvente, com dióxido de selênio sofre hidrogenação parcial produzindo dihidro-acridina (45). A 9-benzil-acridina, com SeO_2 e xileno, dá 60% de 9-benzoil-acridina (111):



O 2-metil-benzoxazol com SeO_2 e dioxana fornece a o-hidroxiacetanilida; o 2-metil-benzimidazol com H_2SeO_3 não reage, e o 2-metil-benzotiazol dá o 2-benzotiazol-carboxaldeido (112):

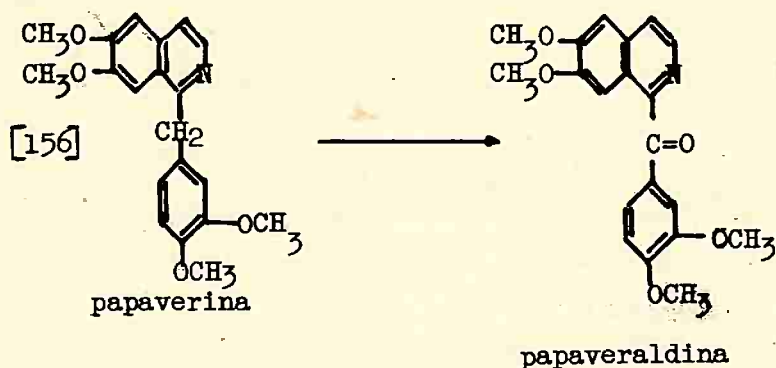
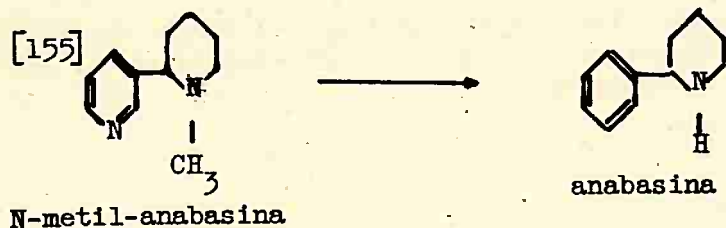


A nicotina com SeO_2 e dioxana, a $140-150^\circ\text{C}$, durante 5 horas, dá gás carbônico, 40.4% de nornicotina e 49.3% de nicotina não transformada (113). Com ácido sulfúrico dá 75% de ácido nicotínico (101):



De acôrdo com Sadykov a N-metil-anabasina com SeO_2 e dioxana como solvente, aquecida durante 4 horas, fornece 48% de anabasina e 33% de N-metil-anabasina não transformada (113):

A papaverina dá papaveraldina (114). Segundo Taylor, a $180^\circ-190^\circ\text{C}$, durante meia hora, fornece 91.6% de papaveraldina (115):



Verifica-se que, em condições brandas, o rendimento é alto em consequência da maior ativação do grupo metilênico. Este se encontra entre um núcleo benzênico e um núcleo isoquinoleínico, estando situado em carbono adjacente ao hétero-átomo de nitrogênio.

1.18 ESTERÓIDES

Diversas são as reações de esteróides com dióxido de selênio e com ácido selenioso. Algumas são empregadas como reações analíticas e outras são utilizadas na preparação de derivados. Os pesquisadores têm submetido um grande número de substâncias à ação desses reagentes, de modo que somente algumas serão apresentadas neste trabalho.

Com o uso de soluções aquosa-alcoólicas são observadas diferenças notáveis na reatividade dos esterói-

des. O selênio é precipitado do ácido selenioso a temperaturas diferentes, de acôrdo com a natureza do esteróide e o tipo de solvente empregado.

Assim, Callow e Rosenheim (116) consideram como substâncias que reagem rapidamente as que provocam o aparecimento de precipitado róseo de selênio dentro de 5 minutos, a frio ou a quente, em meio alcoólico ou em presença de outro solvente. São negativas as reações que após prolongada ebulição, fornecem, quando muito, apenas traços de selênio ou coloração levemente amarelada.

Em meio aquoso-alcoólico (90% de etanol), os resultados são os seguintes (116):

1º - precipitação de selênio a temperatura ambiente:

ergosterol, dihidroergosterol, lumisterol, calciferol e ácido apocólico.

2º - precipitação de selênio a temperatura do banho de água:

a maioria dos derivados do ergosterol: benzoato, peróxido, etc.

Há um terceiro grupo de esteróides que não reagem nas condições acima:

3º - precipitação de selênio, com o emprego de ácido acético ou nitrobenzeno como solvente, a 100°C:

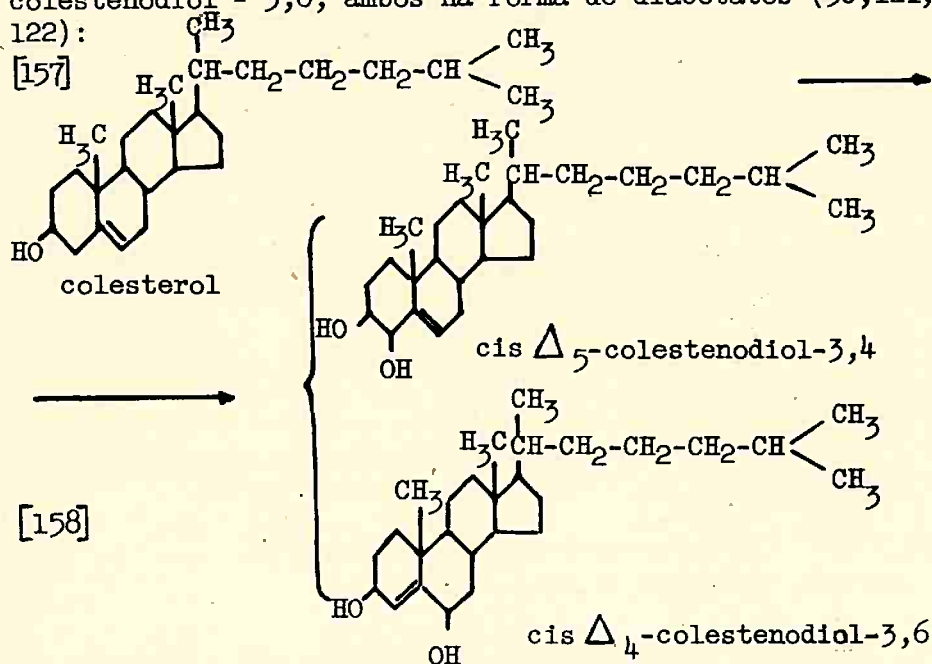
diversos derivados do colesterol.

Não há formação de cetona, como era de se esperar. Em geral, a principal reação ou é uma deshidrogenação parcial ou a formação de um óxido.

Os esteróides que mais resistem à hidrogenação catalítica, estão entre os compostos que reagem mais facilmente com o dióxido de selênio e com o ácido selenioso (116).

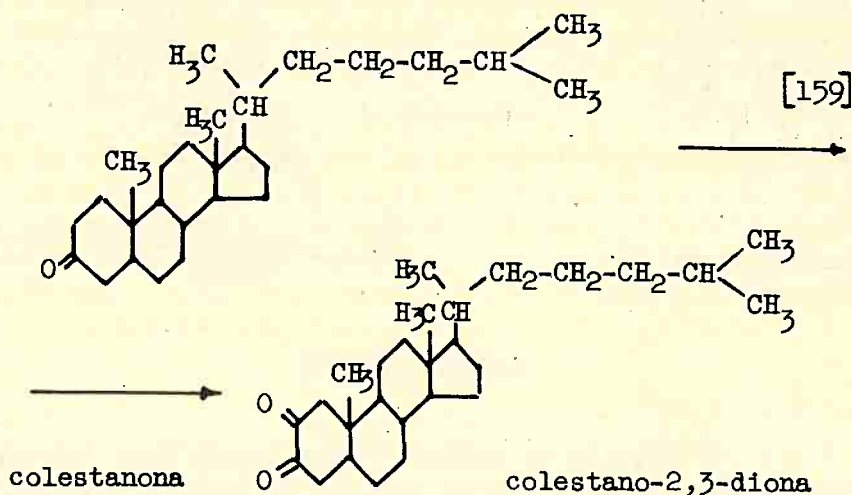
O ácido apocólico, com álcool (80%) reage à temperatura ambiente (116). Na reação forma-se o ácido β - hidroxí-coladiênico, com rendimento de 60% (117, 118).

O colesterol dá reações complexas, cujos produtos dependem das condições em que atua o dióxido de selênio. Com selênio a 230°C forma-se de 30 a 40% de colestanona (119). Pode dar metacolesterol (120). Com o emprego de ácido acético ou anidrido acético como solvente, formam-se o cis Δ_5 - colestenodiol - 3,4 e o cis Δ_4 - colestenodiol - 3,6, ambos na forma de diacetatos (50, 121, 122):

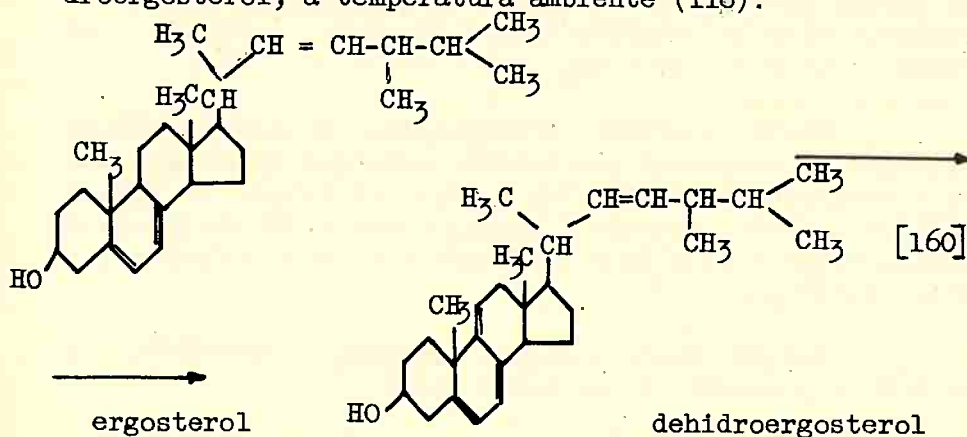


Segundo Fieser, o colesterol e derivados dão reações com o ácido selenioso, em meio acético, a frio ou a quente. A cor amarela aparece entre 1 e 8 minutos, e o selênio vermelho entre 10 e 20 minutos. Se dentro de 1 hora não aparecer a cor amarela, a prova é dada como negativa (123, 124).

A colestanona, com álcool e dióxido de selênio, fornece 30% de colestano - 2,3 - diona (125):

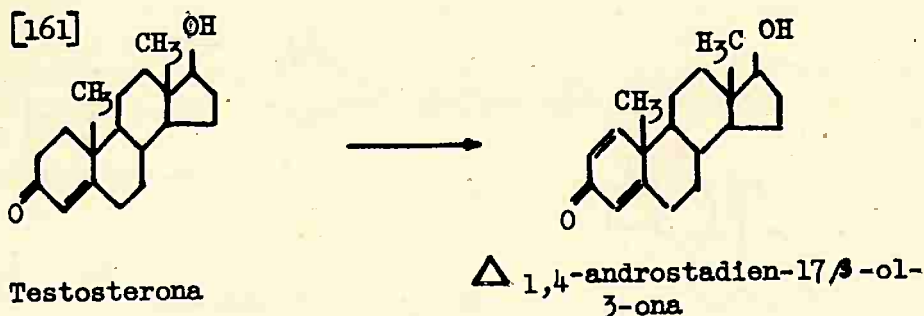


O ergosterol com dióxido de selênio e mistura de álcool e benzeno, como solvente, dá principalmente dehidroergosterol, à temperatura ambiente (116):



A testosterona com dióxido de selênio, água e benzeno, em refluxo durante 64 horas, transforma-se em $\Delta_{1,4}$ - androstadien - 17 β - ol - 3 - ona (126):

Ainda numerosos esteróides têm sido submetidos à ação do dióxido de selênio e do ácido selenioso, sendo que muitas reações com êsses reagentes são empregadas como provas qualitativas.

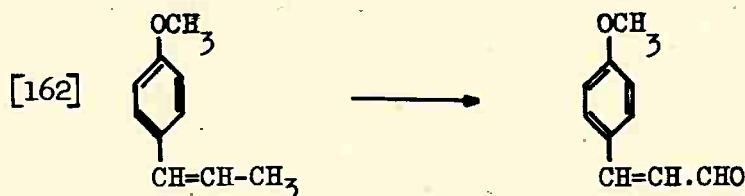


1.19 DIVERSOS

O dióxido de selênio reage também com substâncias pertencentes a outras funções da Química Orgânica. É empregado em reações diversas, como reativo em análise química e, paradoxalmente, como antioxidante ou antioxi-gênio, conforme será exposto adiante. O selênio é usado, às vezes, na forma de compostos em que existem outros elementos além do oxigênio e do hidrogênio, e também na forma de selênio elementar.

Assim, o selênio é empregado como catalisador da oxidação de compostos olefínicos, com água oxigenada, para a obtenção de substâncias polihidroxiladas. O álcool alílico, a 50°C, durante 3 horas, fornece 90% de glicerol quando tratado pela água oxigenada com ácido seleno-tungstíco, $H_7SeW_{12}O_{42}$ (127).

Segundo Monti o anetol com SeO_2 , a 50°-60°C, é oxidado a p-metoxi-cinamaldeído (128):



O isoengenol e seu éter metílico não são oxidados (128).

O ácido acético, com SeO_2 e pouca água, aquecido em atmosfera de nitrogênio, durante 12 horas, a 200°C , produz gás carbônico e pequena quantidade de ácido succínico (129).

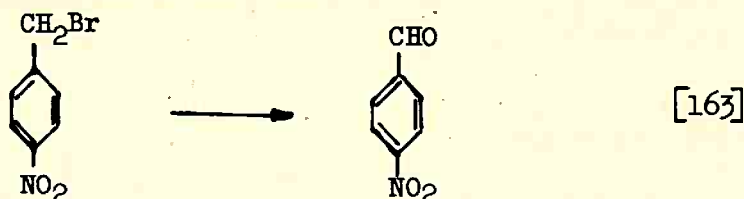
O ácido p-tolúico dá origem ao ácido tereftálico, quando aquecido sob pressão, durante 6 horas a 240°C (130).

O cloreto de benzila, em refluxo, sem solvente, durante 3 horas, é transformado pelo dióxido de selênio em 49% de benzaldeído (42).

Os ésteres fosforosos do glicol propilênico dão produtos de adição, instáveis, que perdem selênio por destilação (131).

O p-nitrofenil-acetaldeído com SeO_2 , em refluxo durante 9 horas, é oxidado a p-nitrofenil-glioxal, como no caso de aldeídos (132):

O brometo de p-nitrobenzila aquecido durante 2 horas, a $140^\circ - 150^\circ\text{C}$, com dióxido de selênio, fornece 56% de p-nitrobenzaldeído (42):



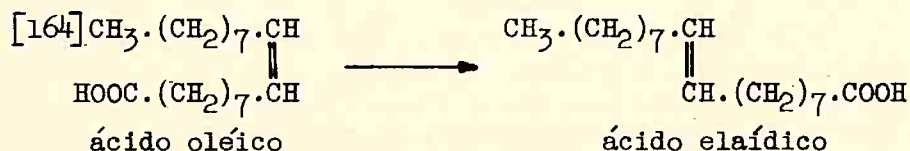
A cloração do benzeno, em presença de luz actínica, dá os hexacloro-ciclohexanos isômeros; em presença de selênio ou de seus derivados clorados, o rendimento em isômero γ sobe a 15 e até a 18%, o que corresponde a um aumento de cerca de 40% relativamente à preparação só com luz actínica (133).

Derivados orgânicos do silício, alguns silanos, têm sido oxidados pelo dióxido de selênio (134).

Os compostos etilênicos por oxidação com dióxido

de selênio dão origem a derivados hidroxilados; estes por desidratação, transformam-se em substâncias com duplas ligações conjugadas (135). O óleo de caroço de algodão fornece óleo com duplas ligações conjugadas (136). Os ácidos graxos e seus ésteres com uma ou mais duplas ligações, e que possuem de 16 a 32 átomos de carbono, aquecidos com oxigênio, dióxido de selênio ou selenitos, a 150°C, dão origem a compostos com oxidrila no carbono situado em α com relação à dupla ligação. O derivado assim formado pode ser empregado na preparação de óleos secativos, óleos sulfatados, substitutos do óleo de rícino, detergentes e resinas alquídicas (137). Os óleos de linhaça, de algodão e de soja, com SeO_2 em álcool de 95%, aquecidos em refluxo durante 3 horas, dão compostos α - hidroxilados com relação à dupla ligação, os quais podem ser sulfatados, utilizados na preparação de mordentes, emulsificantes e resinas artificiais (138).

O ácido oléico é isomerizado, por aquecimento com 1% de selênio, transformando-se em ácido elaidico. O óleo de palma, pelo mesmo tratamento, também é elaidinizado (139). A transformação do ácido oléico em ácido elaidico, com rendimento de 67-68%, pode ser efetuada pelo selênio, dióxido de selênio, ácido selenioso ou ácido selenico (0.1 a 1.0%), entre 150° e 220°C, em atmosfera de gás carbônico (140):



O dióxido de selênio adicionado aos óleos lubrificantes, na proporção de 0.1 a 0.3%, reduz a tendência à oxidação, sendo sua ação inibidora comparável à de certos antioxidantes comerciais (141).

A borracha sob a ação do dióxido de selênio transforma-se em produto semelhante à borracha vulcanizada (142).

O dióxido de selênio acelera o tempo de endurecimento das resinas de condensação de formaldeído e fenol (143, 148).

De acôrdo com Inoue, Nishimoto e Ecchu, o pineno tratado por selênio adquire ação esterilizante na preservação da madeira (144).

Em análise química o selênio e o dióxido de selênio também têm aplicações. O emprego do selênio na determinação do nitrogênio pelo método de Kjeldahl foi preconizado por Lauro (145).

A frutose dá precipitado vermelho de selênio quando fervida com solução ácida de dióxido de selênio; a lactose e a maltose não reagem, e a sacarose necessita de prolongado tempo de ebulição (1).

O ácido ascórbico é oxidado quantitativamente a ácido dehidroascórbico, por aquecimento com SeO_2 e ácido clorídrico. O selênio precipitado é dosado gravimetricamente e o ácido selenioso titulado por tiosulfato de sódio (146).

A tirosina, adrenalina, timolsulfonamida, triptofano, fenois e difenois dão reações de coloração com SeO_2 e ácido sulfúrico (147).

O tiofeno dá coloração azul quando tratado por solução, a 0,5%, de dióxido de selênio em ácido sulfúrico; a reação é sensível até à concentração de 3,3 μ /ml de tiofeno em mistura de hidrocarbonetos (149).

Compostos sulfurados reagem com o dióxido de selênio dando produtos coloridos (87, 88), e os esteróides dão reações empregadas em análise (116, 125).

Arilhidrazinas, arilhidrazonas e osazonas são identificadas, em quantidades mínimas, pelo ácido selenioso (150).

As reações citadas e as aplicações do selênio e do dióxido de selênio vistas neste capítulo dão uma idéia geral do vasto campo de emprego, desses reagentes, na Química Orgânica. Relações de várias substâncias que reagem, também, com o dióxido de selênio são dadas por Rabjohn e por Waitkins e Clark (153, 154). Outras aplicações, por certo, ainda aparecerão, pois que os trabalhos realizados com o selênio e seus compostos, se bem que numerosos, são relativamente recentes.

1.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: FATORES DA REAÇÃO

As reações com dióxido de selênio devem ser feitas em condições bem determinadas, pois que o solvente e a temperatura, principalmente, podem alterar o curso ou o rendimento das mesmas. Ainda podem ter influência o tempo de aquecimento e a qualidade do dióxido de selênio empregado, sublimado ou não.

É conveniente, ao estudar uma reação de composto orgânico com dióxido de selênio, fazer provas preliminares em tubo de ensaio para verificar se a reação se processa e, no caso afirmativo, se a quantidade de selênio precipitado corresponde à redução total deste elemento ou à possível formação de complexo.

A adição do dióxido de selênio pode ser feita antes do início da reação ou em pequenas porções durante o transcurso da mesma. O produto ou produtos finais, assim como o selênio precipitado, podem ser separados por filtração, destilação, cristalização ou sublimação, empregando-se um ou mais desses processos físicos. Se houver excesso de dióxido de selênio, este pode ser removido, principalmente, por acetato de chumbo ou dióxido de enxofre.

Os solventes empregados habitualmente são: água, metanol, etanol, butanois, pentanois, ácido acético, anidrido acético, éter etílico, dioxana, hexano, benzeno, tolueno, xilenos, nitrobenzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila e piridina, além de outros menos usados.

As vezes u^a mistura de solventes é mais eficaz que um sol-
vente puro.

Normalmente, nas condições da experiência, a maior parte das vezes com aquecimento em refluxo, o solvente não é atacado pelo dióxido de selênio. No entanto, em condições mais severas o próprio solvente pode reagir com o SeO_2 . Assim, o metanol dá origem a selenito de metila (46), o etanol fornece glioxal ou selenito de etila sob pressões e temperaturas elevadas (46, 47) e monois acíclicos saturados com 3, 4 e 5 átomos de carbono transformam-se, principalmente, em selenitos de alcoila (46). O ácido acético a 200°C , em atmosfera de nitrogênio, sofre decomposição (129). O anidrido acético pode dar o ácido glioxílico (43, 58). O tolueno é transformado em ácido benzoico a 300°C (39). Os xilenos reagem a 250°C , o o-xileno dando 6% de o-tolualdeído, o m-xileno produzindo m-tolualdeído e ácido m-tolúico, e o p-xileno sendo transformado em 10% de p-tolualdeído e 4,5% de ácido p-tolúico. O ataque é relativamente pequeno e a maior parte destes hidrocarbonetos não é oxidada (152).

O solvente pode reagir com os produtos resultantes do ataque pelo dióxido de selênio impedindo, muitas vezes, que seja atingido um estado mais avançado de oxidação. Os alcoois formados podem originar éteres com o álcool usado como solvente, ou ésteres com o ácido acético ou anidrido acético, não havendo formação de aldeídos ou de cetonas correspondentes (25, 31, 37, 38) - equações [44, 45, 46, 47, 48, 67, 68, 69].

O rendimento das reações varia de acôrdo com a natureza do solvente. A cânfora fornece canfoquinona, com rendimentos compreendidos entre 65% e 90%, pelo emprego de solventes diversos: álcool de 95%, tolueno, xileno, anidrido acético ou ausência de solvente (53, 73) - equação [125].

Pode ainda, a natureza do solvente, influir no curso da reação alterando os produtos finais resultantes do ataque feito pelo dióxido de selênio. O Δ_1 -metil-ciclohexeno, em meio aquoso, fornece mistura de Δ_1 -metil -

-1 ciclohexenol-6 e Δ_1 -metil-1 ciclohexenona-6, predomina esta. Em meio alcoólico ou acético origina-se, de preferência, o álcool referido na forma de éter misto ou acetato (31) equações [47, 48]. O α -pineno em refluxo sem solvente dá mistura de mirtenol, mirtenal, β -pineno e pinadieno - 1,5 (34, 35) - equações [62, 63, 64, 65]; em presença de álcool há formação de 35% de verbenona (36) - equação [66]. A nicotina, com dioxana, fornece nornicotina (113) - equação [153], e com ácido sulfúrico dá ácido nicotínico (101) - equação [154].

A temperatura influe nas reações com dióxido de selênio. Os esteróides podem reagir ou não, conforme a temperatura a que são submetidos com o SeO_2 (116). Também os produtos formados dependem da temperatura de reação. O $\Delta_{9,10}$ - octahidro - naftaleno, com anidrido acético e dióxido de selênio, fornece derivados cuja natureza depende desse fator: a 5°C forma-se o $\Delta_{9,10}$ - octalinol - 1, na forma de acetato; a 30°C, o diacetato do $\Delta_{9,10}$ - octalindiol - 1,5, e, a 120°C, o diacetato do 1, 2, 3, 5, 6, 7 - hexahidro - naftalenodiol - 1,5 (37). Os alcoóis, conforme a temperatura, dão selenitos de alcoila, compostos de fórmula $(\text{CH}_2)_n$, glioxais e óxidos de carbono (46, 47).

A pressão também pode atuar nas reações do dióxido de selênio com compostos orgânicos, fazendo variar os produtos finais da reação. O álcool etílico a 200°C e sob pressão de 30 kg/cm^2 fornece glioxal, e a 150°C e pressão de 11 kg/cm^2 produz selenito de etila (46, 47) - equações [82, 83].

Variando o tempo de reação o rendimento pode ser alterado. O álcool etílico com SeO_2 , durante 2,5 horas a 200°C, sob pressão, fornece 41% de glioxal. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, mas com aquecimento durante 4 horas, o rendimento em glioxal é de apenas 24%, acompanhado de pequena quantidade de um sólido, provavelmente, de fórmula $(\text{CH}_2)_n$ (47).

A qualidade do dióxido de selênio empregado, sublimado ou não, ou mesmo sublimado e armazenado durante muito tempo, influe nas reações com substâncias orgânicas -

cas. Geralmente os melhores resultados são obtidos com o dióxido de selênio recentemente sublimado. A lepidina com SeO_2 sublimado e xileno como solvente fornece 4 - quino - lein-carboxaldeído e ácido cinchonínico (103) - equações [144, 145]; com ácido selenioso preparado há tempo forma-se o 1,2 - di-(4 - quinoleil) - eteno (104) - equação [146].

A proporção dos reagentes tem influência nos produtos formados e nos rendimentos (44, 47).

Pelo exposto, verifica-se que é necessário o emprego de dióxido de selênio recentemente sublimado, com controle de temperatura e escolha de solvente adequado para a obtenção dos melhores resultados nas reações de compostos orgânicos com esse reagente.

1.3 MECANISMO DA REAÇÃO

O dióxido de selênio além de possuir uma atividade característica, oxidação de grupamentos metílicos ou metilênicos influenciados por grupos negativos adjacentes, reage com vários compostos conduzindo aos mais diversos produtos. Para que melhor se compreenda o modo de agir, convém fazer um resumo de seu comportamento nas reações vistas precedentemente. Assim, podem ser destacados os seguintes fatos:

1º - têm sido isolados vários derivados orgânicos do selênio (24, 44, 46, 151) - equações [81, 83];

2º - há frequentemente, deshidrogenações seguidas ou não de oxigenações (40, 44) - equações [72, 73, 79];

3º - o dióxido de selênio é capaz de oxidar grupo metila a carboxaldeído sem oxidar este, na maioria das vezes, a grupo carboxílico;

4º - geralmente o produto inicial aparece entre os produtos finais (25, 44) - equação [107];

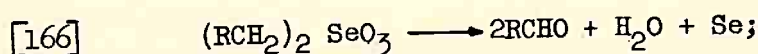
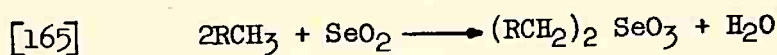
5º - há formação de compostos altamente reativos que não se alteram no meio oxidante em que se formaram (a pesar de serem, geralmente, mais sensíveis à oxidação que os produtos iniciais) (47, 60) - equações [99, 103];

6º - a ação deshidrogenante do selênio pode não se manifestar em casos em que a ação oxidante do SeO_2 provoca deshidrogenações: o succinato de etila em ebulição com selênio, durante 3 dias, não dá traço de éster fumárico e nem há desprendimento de H_2Se . O dióxido de selênio transforma o succinato de etila em éster fumárico (47);

7º - as excepcionais reações de redução do indeno, da acridina e do tartarato de metila (45, 60) - equação [76], são provavelmente, devidas a reações secundárias, sem interferência do dióxido de selênio.

Melnikov e Rokitskaya verificaram a ação do dióxido de selênio sobre diversos compostos orgânicos e publicaram vários trabalhos correlatos, que aqui são resumidos:

a - o SeO_2 ataca alcoois primários para produzir selenitos de alcoila, instáveis, que a 300°C em corrente de nitrogênio dão aldeídos, selênio e água (46):



b - os aldeídos e cetonas dão aldeído-cetonas ou α - dicetonas com ácido selenioso; a oxidação destes compostos carbonilados se realiza através de suas formas enólicas. Obtêm-se ésteres que se decompõem. Os alcenos sofrem adição à dupla ligação e posterior oxidação (155);

c - os derivados alcoilados do mercúrio, R_2Hg , com SeO_2 a $50 - 60^\circ\text{C}$, dão compostos dos tipos $(\text{RHg})_2\text{SeO}_3$, R_2Se e R_2SeO , que se decompõem entre 200 e 250°C (156);

d - o estudo cinético da oxidação de cetonas com

H_2SeO_3 e ácido acético de 75%, entre 20 e 50°C, durante 1 a 6 horas, mostra que a velocidade de oxidação decresce gradualmente com o aumento da massa molecular das cetonas. A reação é mais fácil quando também a enolização se dá mais facilmente (157);

e - o estudo cinético da oxidação de aldeídos conduz às mesmas conclusões do parágrafo anterior (158);

f - na oxidação de cetonas, em soluções alcoólicas, as constantes das velocidades de reação são mais baixas em álcool absoluto do que em ácido acético, em virtude da formação de complexos entre cetonas e o álcool (159);

g - as acetofenonas substituídas são também oxidadas através de suas formas enólicas; a velocidade de oxidação mede a facilidade de enolização (160);

h - na oxidação das metil-amil-cetonas isômeras e também na oxidação das metil-hexil-cetonas isômeras, a velocidade de oxidação depende da estrutura. Cetonas que possuem número par de grupamentos CH_2 entre o grupo CO e radical secundário são menos enolizadas que as cetonas n^o mais ou do que as que contêm número ímpar. Cetonas com radicais secundários ou terciários ligados à carbonila são ainda menos enolizadas (161);

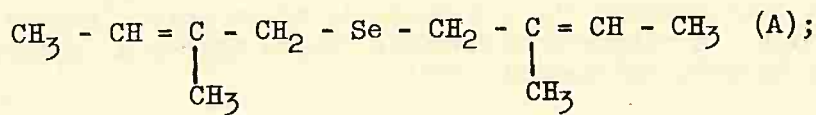
i - o estudo cinético da oxidação do ácido pirúvico e do ácido levulínico pelo dióxido de selênio, a 20°C em ácido acético de 75%, mostra que a facilidade de oxidação está ligada à facilidade de enolização (162).

Baseados nestes trabalhos, Melnikov e Rokitskaya admitem que a oxidação de compostos orgânicos pelo dióxido de selênio se dá pela formação de um produto intermediário contendo selênio.

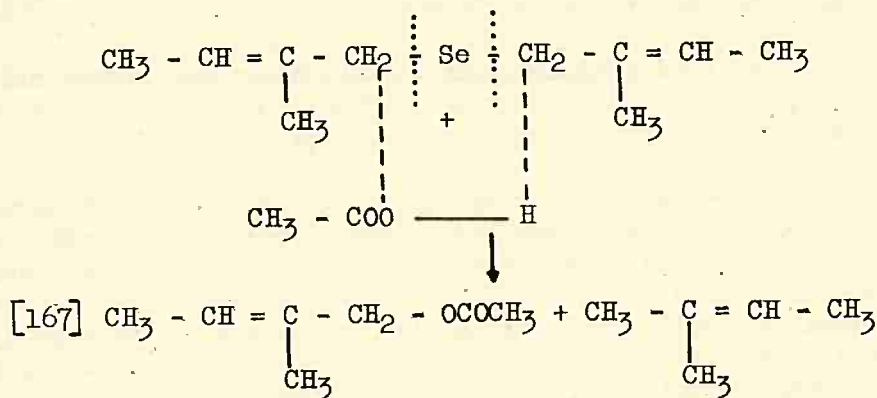
Guillemonat estudou a oxidação do trimetiletileno para estabelecer o mecanismo da oxidação pelo dióxido de selênio. São as seguintes as suas observações (25):

1^a - o trimetiletileno, a frio, em solvente neutro, com o dióxido de selênio dá composto de adição, pro-

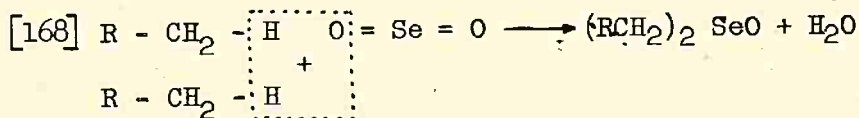
vavelmente, com a seguinte fórmula:



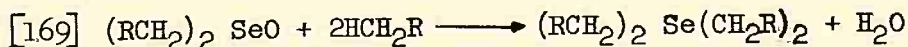
2ª - a pirólise deste selenieto fornece mistura equimolecular de isopreno e de trimetiletileno, mostrando que a ligação C - Se é bastante fragil; esta ligação se rompe pelo ataque prolongado do ácido acético a quente, para dar o acetato de álcool tíglico e trimetiletileno:



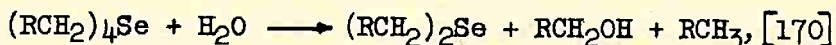
3ª - a formação do selenieto (A) se daria do seguinte modo (R sendo um radical contendo dupla ligação etilênica):



O selenóxido obtido reage com o hidrocarboneto dando complexo do tipo selenônio:

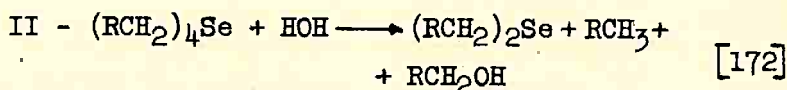
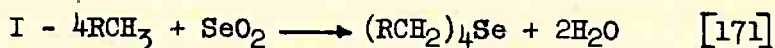


Este complexo, por hidrólise, fornece o selenieto (A), álcool e o hidrocarboneto inicial:

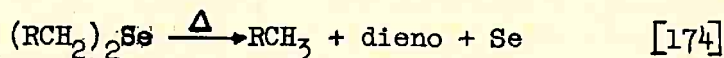


ou, por aquecimento a temperatura em que é estável o álcool tíglico e o selenieto (A), dá origem aos produtos RCH_3 , $(RCH_2)_2Se$ e um dieno de duplas ligações conjugadas obtido por deshidrogenação de RCH_3 .

Guillemonat admite, então, o seguinte mecanismo para a oxidação de alcenos pelo dióxido de selênio:



ou



Este mecanismo explica: o aparecimento do hidrocarboneto inicial, não alterado, entre os produtos da reação; a oxidação dos alcoois formados a aldeídos e cetonas quando se usa a quantidade de dióxido de selênio superior a 0,25 mol por mol de alceno; a obtenção de acetatos ou de éteres-óxidos mistos quando se emprega ácido acético, anidrido acético ou um álcool como solvente, e a formação de dienos com duplas ligações conjugadas.

Riley e colaboradores têm estudado o modo de ação do dióxido de selênio sobre compostos orgânicos. Suas observações podem ser assim resumidas (44):

1º - o SeO_2 é relativamente um vigoroso agente de oxidação, em particular a altas temperaturas. Por outro lado é surpreendente a formação de compostos instáveis, altamente reativos, como o éster mesoxálico e o éster ceto-hidroxi-succínico pelo emprego desse reagente (47,60) - equações [99,103]. A obtenção de complexos in-

intermediários possivelmente toma parte importante em sua reatividade específica e muitos compostos órgão-seleniados instáveis são formados na reação. Para explicar a variada reatividade do dióxido de selênio por esta teoria, é necessário postular a existência de diversos tipos de compostos intermediários instáveis;

2º - se a formação de compostos intermediários é o primeiro passo nesta reação, o segundo deve envolver, em muitos casos, uma muito complicada adição de oxigênio; isto sugere que a formação do composto intermediário não é parte essencial do processo, e que a reatividade do SeO_2 deve se basear em alguma propriedade do próprio átomo de selênio;

3º - um mecanismo comum para as oxidações com dióxido de selênio dificilmente pode ser esperado (163). A ação deshidrogenante do SeO_2 sobre o succinato de etila (47) equações [100, 101] e particularmente suas reações com dibenzila e estilbeno (44) - equações [72, 73, 74] indicam que o primeiro processo em muitas das oxidações deve ser a remoção de átomos de hidrogênio ativados. Este estágio pode ou não ser seguido pela adição de oxigênio em baixo estado de energia, de acordo com a natureza do produto deshidrogenado;

4º - investigação dos espectros de substâncias diversas, orgânicas e minerais, oxidadas pelo vapor de SeO_2 , em altas temperaturas, mostra que os mesmos são idênticos na região visível e não apresentam linhas no ultra-violeta. Quando o selênio se queima em oxigênio o espectro que se obtém é o mesmo. As bandas do espectro são devidas, provavelmente, ao selênio ou possivelmente a moléculas de SeO (164);

5º - este fenômeno indica que, quando se rompe o complexo ativado, a maior parte da energia da reação e a energia de ativação ficam com o selênio; isto sugere que o SeO_2 , no estado de vapor, é capaz de fornecer átomos de oxigênio em muito baixo estado de energia. Se o dióxido de selênio retém esta propriedade à temperaturas mais baixas, isto é, na temperatura em que possui reatividade oxí-

dante específica, então se compreende a formação de compostos instáveis;

6º - a reatividade oxidativa característica do dióxido de selênio, provavelmente, depende desta propriedade eletrônica do selênio, sendo que a natureza do composto orgânico influe na formação do produto intermediário instável ou complexo ativado (163).

*

Em linhas gerais, essas são as investigações experimentais que procuram explicar o mecanismo da oxidação de compostos orgânicos pelo dióxido de selênio, indicando as prováveis fases do processo: formação de complexos com o SeO_2 ; decomposição do complexo com eliminação de hidrogênio, seguida ou não de oxigenação do produto obtido.

*

CAPÍTULO 2

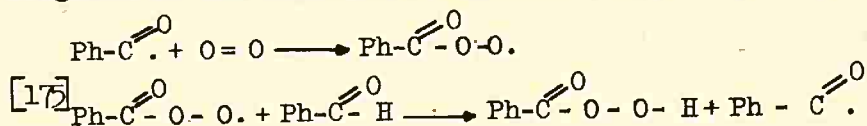
INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA AUTOXIDAÇÃO

DO BENZALDEIDO

Realizamos experiências relativas à influência do dióxido de selênio na autoxidação do benzaldeído, trabalhos que não encontramos publicados. Inicialmente fazemos um estudo de tal reação em circunstâncias diversas.

2.1 AUTOXIDAÇÃO DO BENZALDEIDO

A autoxidação do benzaldeído é uma reação em cadeia, na qual um radical peróxido abstrai um átomo de hidrogênio de uma molécula de aldeído (165, 172, 173, 176):



O estudo da oxidação do benzaldeído tem sido feito por numerosos investigadores desde Wohler e Liebig. A reação entre benzaldeído e oxigênio apresenta as características peculiares das autoxidações (166). Assim:

1º - é foto-sensitiva;

2º - apresenta mecanismo de cadeia, à luz e no escuro, conforme estudos cinéticos;

3º - é rápida e geralmente precedida por um período de indução e subsequentemente a velocidade da reação diminui (174 - 175);

4º - traços de muitos sais metálicos, particularmente de ferro, cobre, níquel, manganês e cromo podem catalisar a reação na ausência de luz, enquanto que sulfi

tos e outros compostos orgânicos, tais como fenóis, aminas e alcoois podem atuar como inibidores, mesmo em baixas concentrações.

Muitas reações de autoxidação indicam que o produto inicial é um peróxido ativo. No caso do benzaldeído forma-se ácido perbenzóico, o qual pode ser isolado facilmente como produto de autoxidação do benzaldeído, e que se decompõe dando ácido benzóico (178, 179).

Almquist e Branch (178) dão para esta reação as características acima referidas, acrescentando que:

a - a velocidade diminui constantemente à medida que o tempo prossegue;

b - as paredes do recipiente onde se processa a reação parecem tomar parte na mesma, apesar de isto não ser ponto pacífico entre os pesquisadores;

c - a reação é, presumivelmente, um excelente exemplo de reações consecutivas, a primeira fase sendo a formação de um peróxido intermediário e a segunda, a interação do peróxido com benzaldeído para formar o ácido benzóico.

Em geral, a influência dos inibidores desaparece depois de um período de tempo durante o qual eles são oxidados, ainda que, no estado puro, não sejam afetados sensivelmente pelo oxigênio.

O trabalho desses pesquisadores se orientou no sentido de verificar a distribuição de oxigênio absorvido entre o peróxido e o ácido benzóico formados, durante a reação, sob pressão constante de oxigênio.

Verificaram os autores que a quantidade de peróxido formado inicialmente é maior do que a de ácido benzóico. À medida que prossegue a reação, aumenta a velocidade de reação entre o peróxido formado e o benzaldeído; comprovaram que a oxidação deste pelo peróxido é muito mais rápida na presença de ácido benzóico que na sua ausência.

Os resultados de absorção de oxigênio pelo benzaldeído puro são dados pelo gráfico da figura 10:

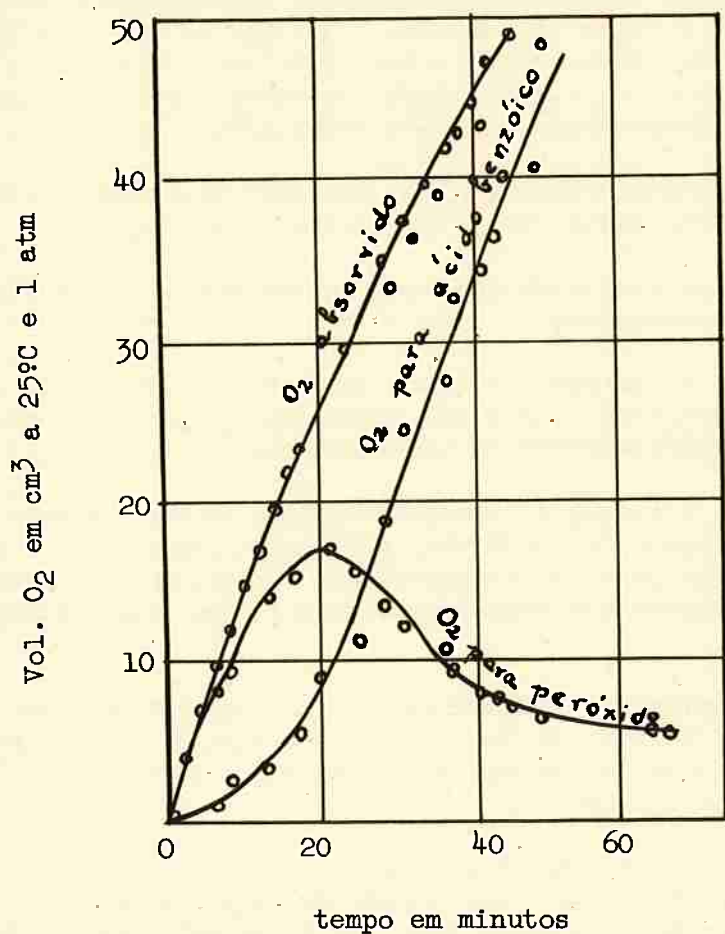


Fig. 10 - Absorção de oxigênio pelo benzaldeído.

Os resultados que mostram a influência do ácido benzóico adicionado inicialmente ao benzaldeído, na proporção de 1:30 do primeiro para o segundo, aproximadamente, na autoxidação do benzaldeído são dados pelo gráfico da figura 11:

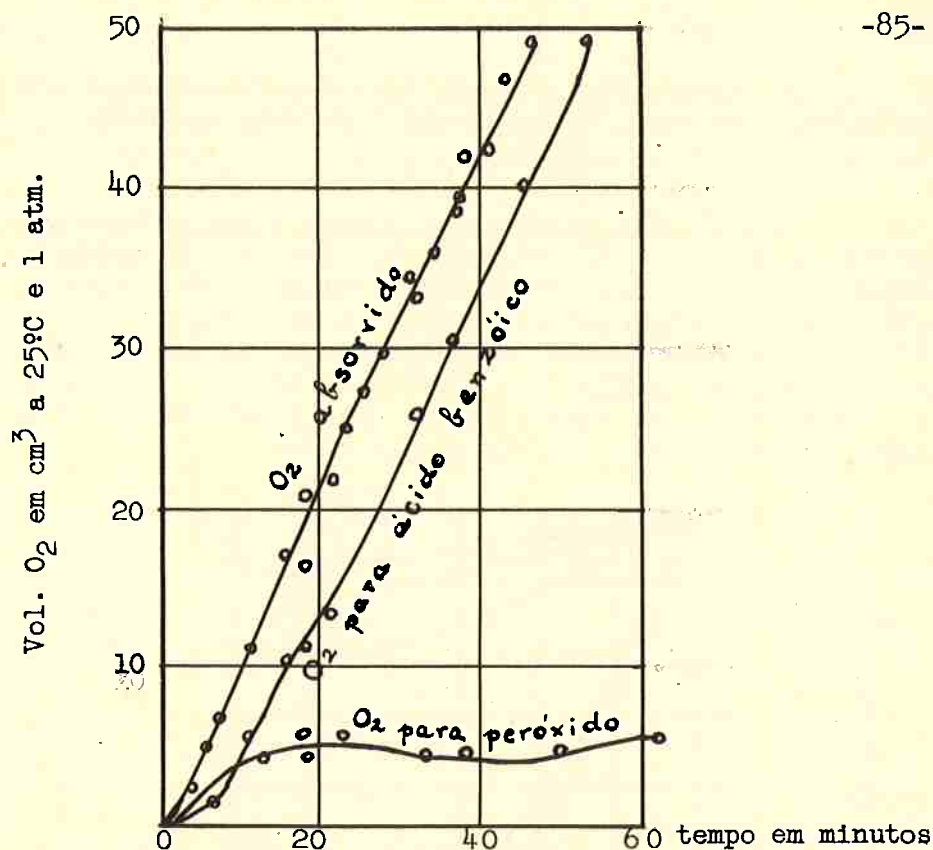


Fig. 11 - Influência do ácido benzóico adicionado ao benzaldeído na autooxidação dêste.

2.11 INFLUÊNCIAS DIVERSAS

Pequenas quantidades de várias substâncias podem funcionar como catalisadores positivos ou negativos na autooxidação do benzaldeído. Sua oxidabilidade pode ser influenciada pelos agentes seguintes: luz, poeiras, ferro, superfície ativa, água, etc. (180, 181).

Bächström (182) verificou que, de modo geral, as reações de autooxidação à luz apresentam o mesmo grau de catalise negativa que a reação no escuro, de modo que um inibidor atua do mesmo modo nos dois meios. No entanto,

no caso do benzaldeído a reação no escuro é mais sensível ao inibidor do que a reação à luz. Christiansen(183) admite para a catálise negativa o tipo de reação em cadeia.

Reiff (180) afirma que, quando o benzaldeído permanece em atmosfera de oxigênio, a velocidade de oxidação depende da velocidade de difusão do oxigênio em superfície ativa na parede do recipiente. A formação de superfície ativa pela adsorção de camada polar de água, na parede do vaso de reação, é o principal fator da oxidação do benzaldeído. Os resultados de suas investigações são dados pelos gráficos das figuras 12 e 13:

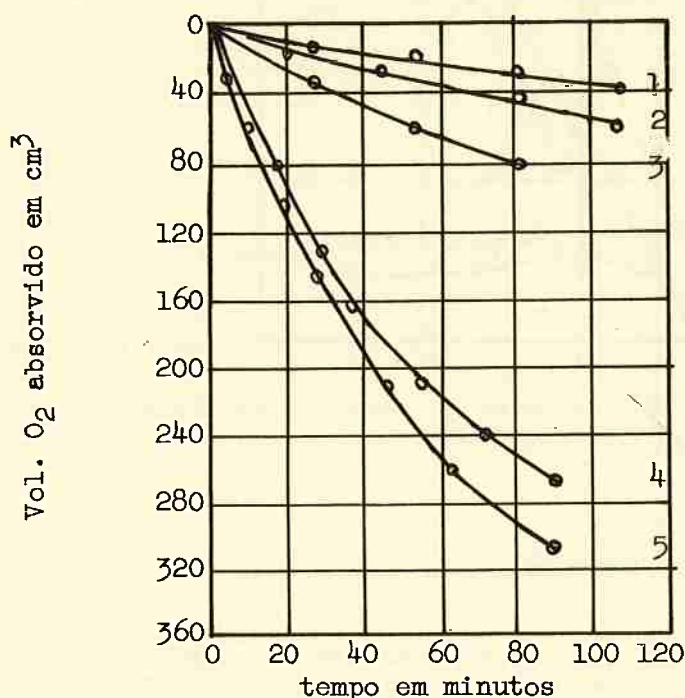


Fig. 12 - Absorção de oxigênio pelo benzaldeído

As curvas da figura 12 representam a absorção de oxigênio pelo benzaldeído nas condições seguintes:

- 1 - 10 cm³ de benzaldeído, sem agitação;
- 2 - 5 cm³ de benzaldeído e 5 cm³ de areia silicosa, sem agitação;

3 - 2 cm³ de benzaldeído e 5 cm³ de areia, sem agitação;

4 - 10 cm³ de benzaldeído em vaso com paredes pa-
rafinadas, com agitação;

5 - 10 cm³ de benzaldeído em vaso com paredes de
vidro, com agitação.

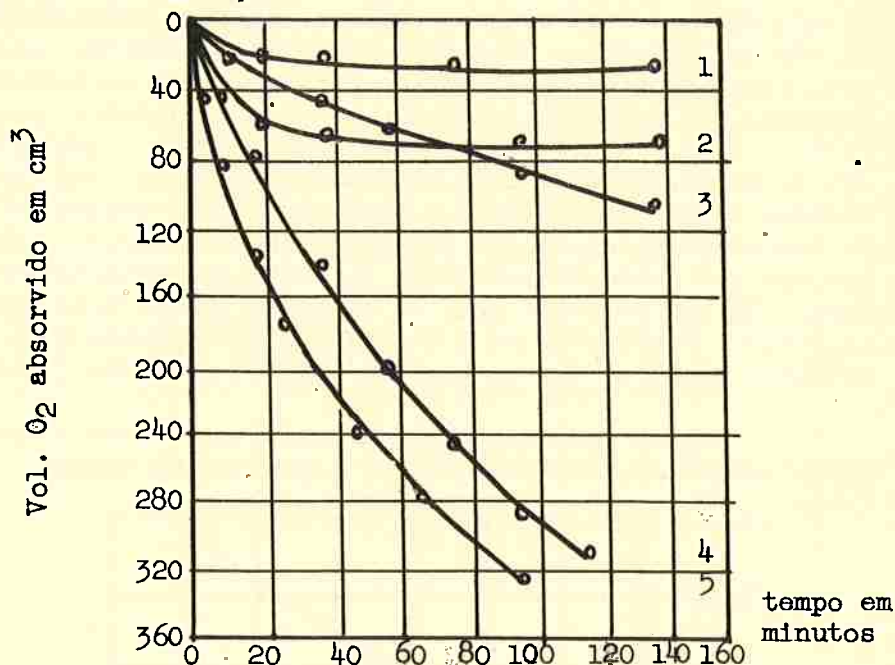


Fig. 13 - Absorção de oxigênio pelo benzaldeído com substâncias secas e úmidas.

As curvas da figura 13 indicam a absorção de oxigênio pelo benzaldeído com substâncias secas e com substâncias úmidas:

1 - benzaldeído secado com sulfato de cobre anidro;

2 - O₂ seco passando sobre benzaldeído destilado recentemente, sem precauções especiais para secá-lo;

3 - O₂ úmido passando diretamente sobre benzal-

deido sêco;

4 - benzaldeido sêco transferido para tubo úmido;

5 - O_2 úmido passando sôbre benzaldeido destilado recentemente mas que não foi secado previamente.

Moureu, Dufraisse e colaboradores têm estudado a influência de diversas substâncias sôbre a autoxidação de vários compostos. Algumas podem, inicialmente, atuar como catalisadores positivos de oxidação, mas os produtos formados por oxidação funcionam como catalisadores negativos. Assim, a ação do fósforo branco sôbre o benzaldeido, na proporção de 1/100, em frasco ordinário, sem precauções especiais, durante 4 anos, provoca o ataque de 10% de benzaldeido, sendo 1/4 dos produtos de oxidação constituído por ácido benzóico e o restante por material viscoso. Há uma primeira fase de oxidação em que toma parte saliente o fósforo branco, seguida de uma segunda fase de catálise negativa devida aos produtos da oxidação (184).

Certas fosfinas têm ação inibidora, como a etil-difenil-fosfina, conforme mostra o gráfico da figura 14 (185):

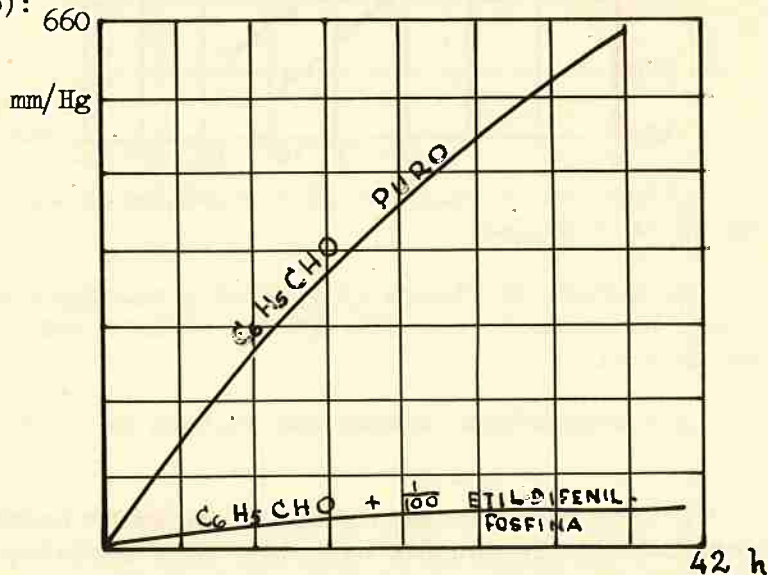


Fig. 14 - Ação inibidora da etil-difenil-fosfina

Os tempos, em horas, são colocados em abscissas, e como ordenadas as colunas de mercúrio em mm/Hg resultantes da absorção, pelo benzaldeído, de oxigênio colocado em tubo barométrico. Quando este está cheio inicialmente de O_2 , à pressão atmosférica, o nível de mercúrio é zero, e à medida que o oxigênio é consumido sobe a coluna de mercúrio.

A hidroquinona e o enxofre retardam a autooxidação do benzaldeído, efeito êsse mais sensível para quantidades maiores de agentes antioxiênio. Os resultados obtidos pelos pesquisadores acima referidos, são dados pelos gráficos das figuras 15 e 16 (170):

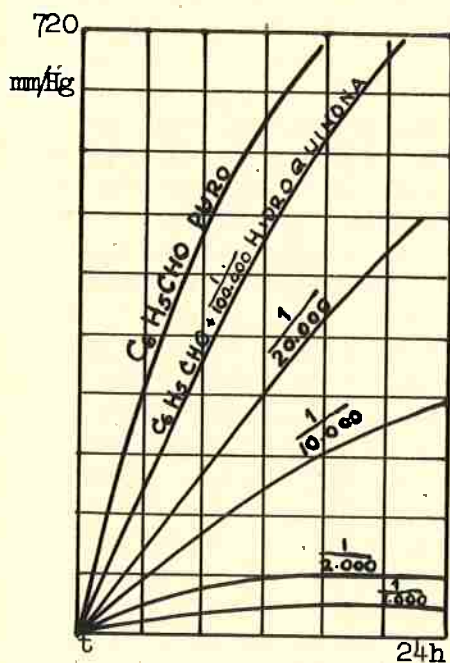


Fig. 15 - Ação inibidora da hidroquinona

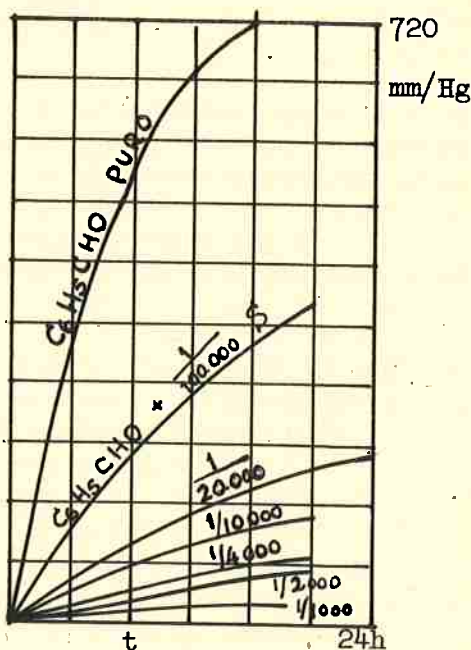


Fig. 16 - Ação inibidora do enxofre

Vê-se claramente nos gráficos das figuras 15 e 16 que quantidades porcentualmente crescentes de inibidor retardam, cada vez mais, as reações de oxidação do benzaldeído.

É difícil afirmar, com exatidão, quais os fatores preponderantes na autooxidação do benzaldeído, mesmo porque quando se deseja eliminar um fator, água, por exemplo, a operação de purificação pode permitir a entrada de outras substâncias, em quantidades mínimas, que irão atuar como catalisadores positivos ou negativos da mesma reação.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA AUTOXIDAÇÃO DO BENZALDEÍDO

Nas experiências relatadas neste capítulo verificamos a influência do dióxido de selênio, em várias circunstâncias, na absorção de oxigênio pelo benzaldeído. Empregamos aldeído benzoico recentemente destilado e outro destilado e guardado durante sessenta dias. Verificamos a influência do ácido acético só, do dióxido de selênio só, do SeO_2 com ácido acético e do ácido selenioso, nas proporções de 1/100 e 1/10, em peso de SeO_2 com relação ao peso do benzaldeído, para o dióxido de selênio só, e na proporção de 1/10 para os dois últimos. Empregamos tubos manométricos à temperatura ambiente e à temperatura de 97.8°C . Fizemos também experiências utilizando o aparelho de Warburg, nas temperaturas de 22°C e 50°C , em termostato, com a mistura de solução de dióxido de selênio em ácido acético e de benzaldeído no mesmo ácido, comparando a absorção de oxigênio por essa mistura com a absorção de O_2 pela solução de aldeído benzoico em ácido acético sem dióxido de selênio.

As experiências são expostas em seguida.

2.21 OXIDAÇÃO DO BENZALDEIDO EM TUBOS

MANOMÉTRICOS COM OXIGÊNIO

APARELHAMENTO

As experiências foram realizadas em tubos manométricos de vidro, de 100 cm de comprimento e de capacidade de 68.0 cm³. A parte superior de cada tubo foi ligada a um reservatório de vidro, com capacidade aproximada de 1 cm³, por meio de uma curva também de vidro, de 18,2 cm de comprimento e com capacidade de 12.4 cm³. Assim, a capacidade total do tubo e curva, descontando a porção do tubo mergulhada na cuba de mercúrio, é de 77.0 cm³. Fig. 25.

OPERAÇÃO

Empregaram-se vários tubos, em série, colocados dentro de u'a mesma cuba de mercúrio.

Os reservatórios foram carregados com 0.5 g de benzaldeido (marca "Bush") recentemente destilado ou, conforme o caso, com aldeido armazenado em frasco escuro, dentro de caixa ao abrigo da luz, durante sessenta dias. A alguns reservatórios foram adicionadas as substâncias cujas influências sobre a autooxidação do benzaldeido foram estudadas. Os reservatórios, inicialmente, foram isolados dos tubos manométricos. Estes, previamente cheios de mercúrio, foram carregados com oxigênio até que o nível do mercúrio fosse o mesmo na cuba e internamente no tubo manométrico. O oxigênio estava, pois, à pressão atmosférica ambiente (70.0 cm) e ocupando o volume de 77.0 cm³. Posto em comunicação o aldeido com o oxigênio, começou-se a observar a absorção de O₂ pelo mesmo, em função das alturas das colunas de mercúrio e dos tempos.

A tabela II indica a composição das cargas dos vários reservatórios, todos contendo aldeido benzóico velho (armazenado), as quais serviram para a verificação da

influência do dióxido de selênio na absorção de oxigênio por esse benzaldeído

TABELA II - COMPOSIÇÃO DAS CARGAS DOS RESERVATÓRIOS EM -

PREGANDO-SE BENZALDEÍDO VELHO

RESERV. Nº	C_6H_5CHO cm^3	$AcOH$ cm^3	H_2O cm^3	SeO_2 g	$\frac{p_1}{p_2}$ *
1	0.48	-	-	-	-
2	0.48	0.5	-	-	-
3	0.48	-	-	0.005	1/100
4	0.48	-	-	0.05	1/10
5	0.48	0.5	-	0.05	1/10
6	0.48	-	0.01	0.05	1/10

* $\frac{p_1}{p_2}$ = relação da massa de SeO_2 para a do benzaldeído.

Verificamos o comportamento dessas misturas e o do benzaldeído com oxigênio à temperatura ambiente, em torno de 22°C, durante 180 horas.

Todos os reservatórios, após cada leitura, eram igualmente agitados para a homogeneização das misturas. À medida que o oxigênio era consumido, a velocidade de absorção ia diminuindo, não só em consequência dessa mesma absorção como, também, pelo fato de ir decrescendo a pressão do oxigênio. Todavia, como as experiências foram rea-

lizadas com vários tubos ao mesmo tempo, nas mesmas condições, para uma igual altura h nos tubos, a influência da depressão era a mesma.

A absorção de oxigênio foi verificada pela variação da altura da coluna de mercúrio, em cm, e calculada a por cm^3 de O_2 consumido, como veremos em seguida.

Os resultados das experiências estão relacionados na tabela III.

A determinação do volume de oxigênio foi feita em função da altura h da coluna de mercúrio. Os tubos manométricos foram enchidos com 77.0 cm^3 de oxigênio, correspondendo à altura total livre do tubo de 113.2 cm . Inicialmente esse volume de O_2 equilibra a pressão atmosférica (70.0 cm/Hg) e está à temperatura ambiente, 22°C , que praticamente se mantém constante, durante o transcorrer da experiência, em virtude da particular localização do laboratório, pouco influenciado pelas mudanças externas de temperatura. Assim, podemos calcular o volume de oxigênio consumido, em função da altura h de Hg, do seguinte modo:

fazendo-se:

V = volume inicial de oxigênio, em cm^3 , à pressão P , e à temperatura t (constante durante a experiência)

v = volume do oxigênio absorvido, à pressão P

P = pressão atmosférica, em cm/Hg

h = altura do mercúrio no tubo, acima do seu nível na cuba, em cm

d = diâmetro do tubo em cm .

A medida que o oxigênio é consumido pelo benzaldeído, sua pressão parcial diminui e o mercúrio sobe no tubo a uma altura h ; nestas condições o volume restante do oxigênio é

TABELA III - ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO EM CM³ (22°C e 70.0 cm/Hg)

TEMPO HORAS	O X I G Ê N I O C O N S U M I D O											
	Reserv. 1		Reserv. 2		Reserv. 3		Reserv. 4		Reserv. 5		Reserv. 6	
	h	cm ³	h	cm ³	h	cm ³	h	cm ³	h	cm ³	h	cm ³
10	3.7	6.5	1.9	3.4	0.9	1.6	0.4	0.7	0.9	1.6	0.2	0.4
20	5.3	9.1	3.4	6.0	1.4	2.5	0.7	1.2	1.2	2.1	0.3	0.5
30	7.2	12.3	4.8	8.3	1.9	3.4	1.2	2.1	1.5	2.7	0.4	0.7
40	8.4	14.3	6.0	10.4	2.5	4.4	1.5	2.7	2.0	3.6	0.5	0.9
50	9.4	15.8	6.9	11.8	2.7	4.7	1.8	3.2	2.2	3.9	0.7	1.2
60	10.5	17.6	8.0	13.6	3.1	5.4	2.0	3.6	2.5	4.4	0.8	1.4
70	11.0	18.4	9.0	15.2	3.7	6.5	2.5	4.4	2.7	4.7	0.9	1.6
80	12.4	20.6	9.5	16.0	4.0	6.9	2.8	4.9	3.0	5.2	1.0	1.8
90	12.9	21.4	10.3	17.3	4.3	7.5	3.0	5.2	3.2	5.6	1.2	2.1
100	14.0	23.0	10.7	17.9	4.5	7.8	3.4	6.0	3.5	6.1	1.2	2.1
110	14.3	23.5	11.0	18.4	4.8	8.3	3.5	6.1	3.8	6.7	1.4	2.5
120	14.7	24.1	11.2	18.7	5.3	9.1	3.7	6.5	4.0	6.9	1.5	2.7
130	15.5	25.3	11.4	19.0	5.5	9.5	3.9	6.8	4.2	7.3	1.5	2.7
140	15.8	25.7	11.5	19.2	5.8	10.0	4.2	7.3	4.3	7.5	1.7	3.0
150	16.0	25.9	11.8	19.6	6.0	10.4	4.4	7.6	4.5	7.8	1.8	3.2
160	16.3	26.4	12.0	20.0	6.2	10.6	4.5	7.8	4.7	8.2	1.9	3.4
170	16.5	26.7	12.1	20.1	6.4	11.0	4.6	8.0	4.8	8.3	1.9	3.4
180	16.6	26.8	12.3	20.4	6.5	11.2	4.8	8.3	5.0	8.7	2.0	3.6

$$(V - \frac{\pi d^2}{4} \cdot h) \text{ à pressão } (P-h)$$

sendo constante a temperatura.

À pressão P, êsse volume é V-v. Portanto:

$$(V - v) P = (V - \frac{\pi d^2}{4} \cdot h) (P - h)$$

donde:

$$v = (\frac{V}{P} + \frac{\pi d^2}{4}) h - \frac{\pi d^2}{4 P} \cdot h^2,$$

expressão que dá o volume v do oxigênio absorvido, à pressão P e à temperatura da experiência, em função da altura da coluna de mercúrio. Referida a eixos de coordenadas retangulares e tomando h em abscissas, a equação representa uma parábola que passa pela origem e tem o seu eixo paralelo às ordenadas v.

Pelo valor de h que corresponde ao máximo matemático de v, calculam-se facilmente as coordenadas do vértice da parábola:

$$h' = \frac{2V}{\pi d^2} + \frac{P}{2}$$

$$v' = \frac{(V + \frac{\pi d^2}{4} \cdot P)^2}{\pi d^2 P}$$

E por uma conveniente mudança de eixos, calcula-se o seu parâmetro

$$p = \frac{2P}{\pi d^2}$$

Substituindo, nessas fórmulas, P, V e d pelos seus valores nas experiências, isto é, respectivamente, 70.0 cm, 77.0 cm³ e 0.93 cm, tem-se:

$$h' = 91.6$$

$$v' = 81.5$$

e ainda

$$p = 51.5$$

Traçada a parábola, com esses valores, na escala de 1:2, calcularam-se com ela, graficamente, os valores de v de todas as experiências, em função dos respectivos valores de h . O arco da parábola que interessa, neste caso particular, é o que corresponde ao intervalo entre os valores $h = 0$ e $h = 70$ (valor da pressão atmosférica). Todos os pontos da parábola que correspondem a valores de h fora desses limites não têm aqui significação.

A figura 17 reproduz, na escala de 1:10, a parábola que serviu para os cálculos de v em função de h .

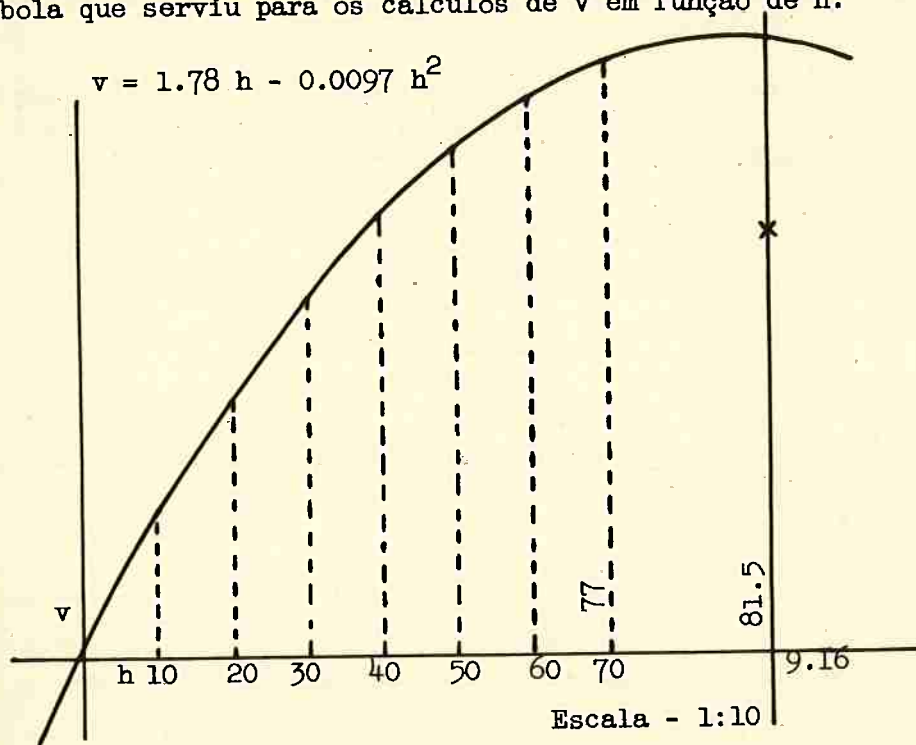


Fig. 17

Os resultados podem ser melhor visualizados pelo gráfico da figura 18:

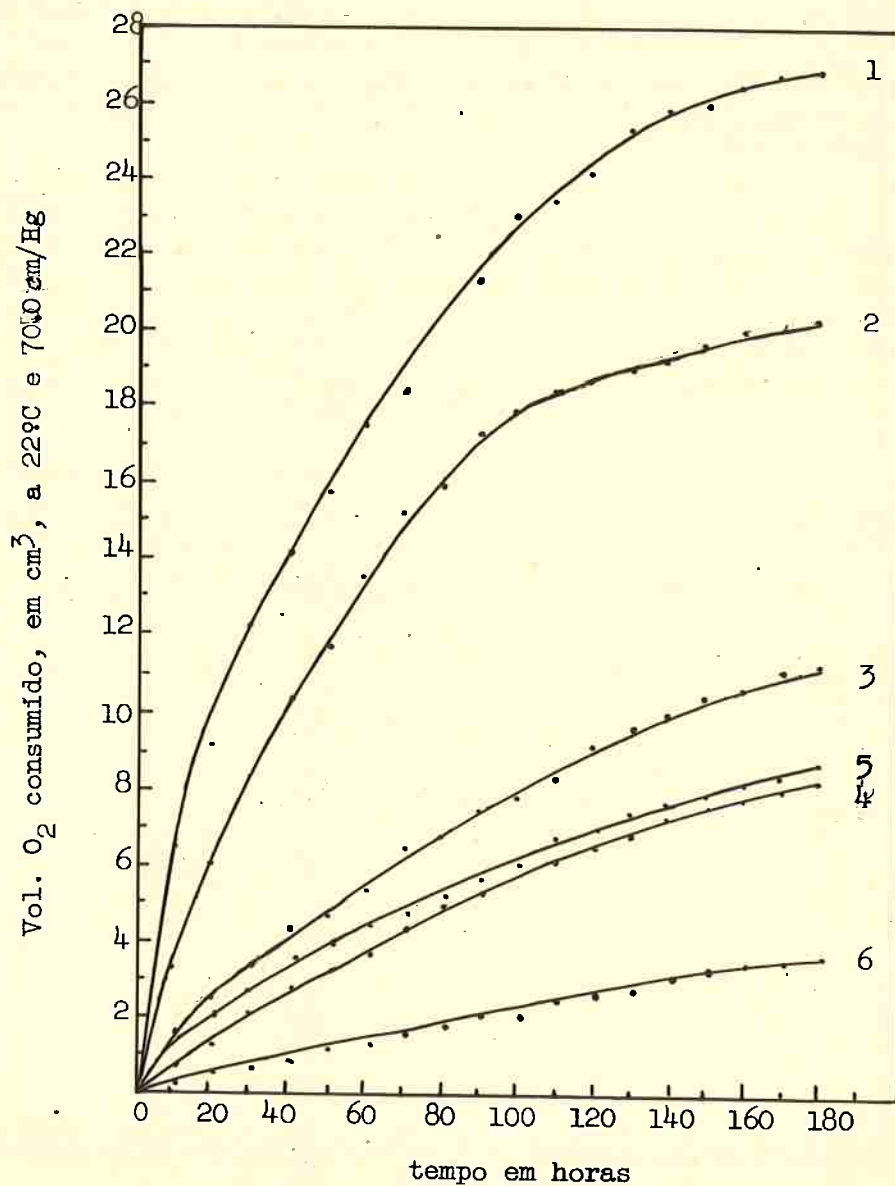


Fig. 18 - Oxigênio consumido pelo benzaldeído velho.

Verifica-se pelas curvas dêsse gráfico que o dióxido de selênio e o ácido selenioso retardam a absorção de oxigênio pelo benzaldeído. A ação antioxi-gênio do ácido selenioso é mais intensa que a do dióxido de selênio, e este, empregado na proporção de 1/10, com relação ao benzaldeído, retarda a oxidação de modo mais eficaz que quando usado na proporção de 1/100.

Com benzaldeído empregado logo após sua destilação, verificamos também a influência do ácido acético só, do dióxido de selênio só, do SeO_2 com ácido acético e do ácido selenioso, na proporção, em peso, de 1/10 de SeO_2 em relação ao benzaldeído, na absorção de oxigênio.

A tabela IV dá a composição das cargas dos reservatórios:

TABELA IV. - COMPOSIÇÃO DAS CARGAS DOS RESERVATÓRIOS EMPREGANDO-SE BENZALDEÍDO RECENTEMENTE DESTILADO

RESERV. Nº	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ cm^3	AcOH cm^3	H_2O cm^3	SeO_2 g	$\frac{p_1}{p_2}$
1	0.48	-	-	-	-
2	0.48	0.5	-	-	-
3	0.48	0.5	-	0.05	1/10
4	0.48	-	-	0.05	1/10
5	0.48	-	0.01	0.05	1/10

As experiências foram conduzidas nas mesmas condições das realizadas com benzaldeído velho.

A tabela V reúne os resultados obtidos para os 5 reservatórios.

TABELA V - ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO EM cm^3 (22°C e 70.0 cm/Hg)

TEMPO HORAS	O X I G Ê N I O C O N S U M I D O									
	Reserv. 1		Reserv. 2		Reserv. 3		Reserv. 4		Reserv. 5	
	h	cm^3	h	cm^3	h	cm^3	h	cm^3	h	cm^3
10	2.0	3.6	0.7	1.2	0.7	1.2	0.5	0.9	0.3	0.5
20	3.2	5.6	1.7	3.0	1.4	2.5	0.8	1.4	0.7	1.2
30	4.1	7.1	3.0	5.2	2.2	3.9	1.3	2.3	1.0	1.8
40	5.6	9.7	4.0	6.9	2.7	4.7	1.7	3.0	1.3	2.3
50	6.5	11.2	5.1	8.8	3.4	6.0	2.0	3.6	1.8	3.2
60	7.4	12.7	5.9	10.2	3.9	6.8	2.5	4.4	2.1	3.7
70	8.6	14.6	6.7	11.5	4.7	8.2	2.7	4.7	2.3	4.0
80	9.4	15.8	7.2	12.3	5.3	9.1	3.0	5.2	2.7	4.7
90	10.1	17.0	7.5	12.9	5.5	9.5	3.5	6.1	2.9	5.1
100	10.6	17.8	8.0	13.6	6.0	10.4	3.7	6.5	3.3	5.8
110	11.0	18.4	8.4	14.2	6.7	11.5	4.0	6.9	3.5	6.1
120	11.4	19.0	8.9	15.0	7.0	12.0	4.2	7.3	3.8	6.7
130	11.7	19.5	9.2	15.6	7.5	12.9	4.4	7.6	4.0	6.9
140	11.9	19.8	9.4	15.8	7.7	13.1	4.7	8.2	4.1	7.1
150	12.1	20.1	9.7	16.4	8.0	13.6	4.7	8.2	4.5	7.8
160	12.2	20.3	10.2	17.2	8.2	13.9	4.9	8.5	4.5	7.8
170	12.3	20.4	10.5	17.6	8.4	14.3	5.0	8.7	4.6	8.0
180	12.3	20.4	10.7	17.9	8.5	14.4	5.0	8.7	4.8	8.3

Colocando-se os tempos (horas) em abscissas e os volumes de oxigênio consumido (cm^3) em ordenadas, obtém-se o gráfico da figura 19:

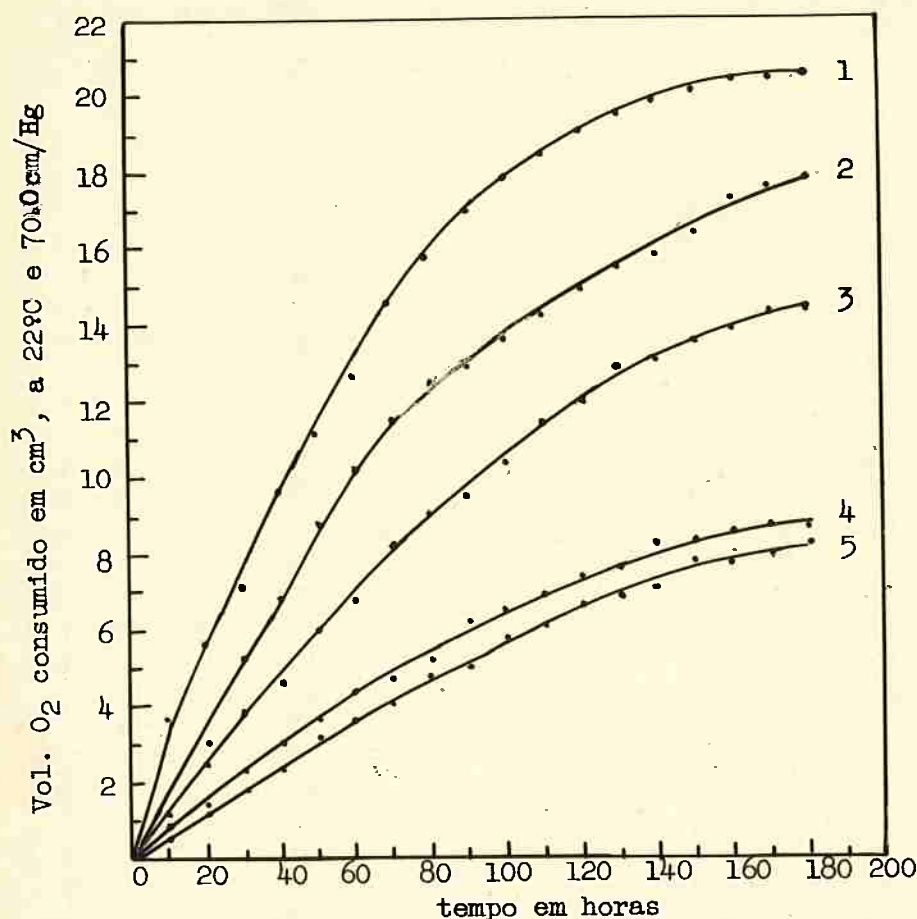


Fig. 19 - Oxigênio consumido pelo benzaldeído recentemente destilado.

As influências do dióxido de selênio só, do dióxido de selênio com ácido acético e do ácido selenioso, na proporção, em peso, de 1/10 de SeO_2 em relação ao benzaldeído, na absorção de oxigênio pelo aldeído benzóico, se fazem sentir por retardar tal absorção. Aqui, também, a ação antioxigênio é mais eficaz para o ácido selenioso e menos para o dióxido de selênio em presença de ácido acético.

Trabalhando com os reservatórios imersos em água à temperatura de 97.8°C verificamos que, após 6 horas, a absorção de oxigênio foi maior para o benzaldeído com dióxido de selênio, do que para o benzaldeído sem esse óxido. Isso nos leva a concluir que para essa temperatura não há mais ação antioxi-gênio do SeO_2 , o qual, pelo contrário, favorece a absorção de O_2 pelo benzaldeído.

2.22 OXIDAÇÃO DO BENZALDEÍDO EM APARELHO DE WARBURG

O aparelho de Warburg tem por finalidade medir determinado volume de gases absorvidos ou desprendidos em uma reação química.

APARELHAMENTO

O aparelhamento de Warburg consta essencialmente de um frasco de vidro, com capacidade de 14 a 15 ml, ligado a um dos ramos de um manômetro de vidro, recurvado, e que tem o outro ramo aberto e em contacto com o ar. É servido por uma torneira de três vias que pode pôr em comunicação o frasco com o manômetro, ou o frasco com o manômetro e o exterior ou ainda o frasco com o manômetro e com um tubo lateral, eventualmente ligado a outro recipiente qualquer, fornecedor de um gás, por exemplo. As figuras 20 e 26 dão uma idéia desse aparelho.

Na figura 20, as letras representam respectivamente:

T = torneira de 3 vias

F = frasco de Warburg

M = manômetro

R = reservatório do líquido manométrico

O frasco é destacável e sua parte superior, esmerilhada, é introduzida na extremidade do manômetro, também esmerilhada, e presos ambos, externamente, por mola metálica ou anel de borracha.

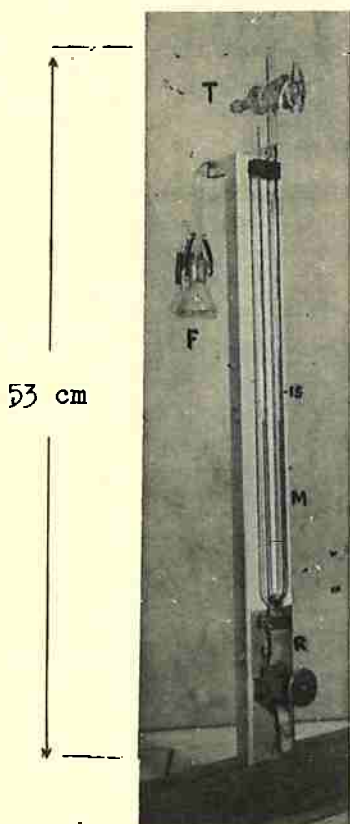
O manômetro é dividido em centímetros com subdivisões de milímetros, tendo cada ramo 30 divisões. O líquido manométrico, líquido de Brodie, contido em reservatório (tubo de borracha) ligado à parte inferior da curva do manômetro, pode ser nivelado nos dois ramos por meio de pinça de parafuso, capaz de diminuir, por compressão, a capacidade do reservatório de borracha, fazendo subir o líquido nos dois ramos até a altura desejada.

Pode-se colocar um conjunto desses frascos, até 8, em termostato com dispositivo para agitação do banho, ficando os manômetros do lado de fora. O conjunto, por meio de dispositivo mecânico, pode receber um movimento de translação horizontal, mais ou menos rápido, com um percurso de ida e volta.

FUNCIONAMENTO

No frasco de Warburg coloca-se o benzaldeído que vai absorver o oxigênio do ar contido no mesmo frasco e no ramo do tubo manométrico (ligado ao frasco) até a divisão 15. O frasco fica em comunicação com o exterior apenas o tempo necessário para haver equilíbrio com a pressão atmosférica. Regula-se o manômetro de modo que o líquido manométrico fique no mesmo nível nos dois ramos e ao nível de um determinado traço (no nosso caso, traço 15 cm).

Por meio da torneira de três vias corta-se a comunicação do frasco com o exterior, ficando ligado somente ao manômetro que vai acusar a variação da pressão interna. Em instantes determinados lê-se a variação da pressão, proveniente da absorção de oxigênio pelo benzaldeído. Para isso leva-se o nível do líquido manométrico ao traço 15 do ramo ligado ao frasco, traço esse tomado como origem, e lê-se a altura do líquido no outro ramo. A diferença h , entre a origem 15 e a leitura feita (menor



Nesta figura o aparelho de Warburg está apoiado em suporte, fora do termostato.

O traço 15, tomado como origem nos nossos trabalhos, indica a altura, em cm, do líquido manométrico nos 2 ramos do manômetro.

Uma série de seis aparelhos colocados em termostato é dada pela figura 26.

Fig. 20 - Aparelho de Warburg

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

150 N. Dearborn St., Chicago, Ill. 60610-5075

Telephone: (312) 837-3000

Telex: 245500

Cable: 50300

Internet: <http://www.uchicago.edu>

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

For a complete list of titles published by the University of Chicago Press, please contact your local bookseller or write to the nearest office of the University of Chicago Press.

que 15, no nosso caso) dá a diminuição da pressão no frasco. Em função dessa altura h calcula-se o volume de gás absorvido nas condições normais de pressão e temperatura.

CÁLCULO DO VOLUME GASOSO ABSORVIDO

O volume de oxigênio absorvido é dado pela fórmula que se acha na obra "Manometric Techniques and Related Methods for the Study of Tissue Metabolism" (167):

$$x = h \left[\frac{1}{P_0} \left(V_g \cdot \frac{T_0}{T} + \alpha \cdot V_f \right) \right]$$

Nessa fórmula os símbolos representam:

x = volume de gás absorvido em μl , nas condições normais de pressão e temperatura

h = variação da altura da coluna manométrica

P_0 = pressão normal

T_0 = temperatura normal absoluta

T = temperatura absoluta (do frasco)

V_g = volume ocupado pela fase gasosa até o traço 15 do manômetro

V_f = volume dos líquidos introduzidos

αV_f = volume de gás, medido a 0°C, dissolvido em V_f à temperatura T , na pressão da experiência.

*

Sendo αV_f muito pequeno em comparação com $V_g \cdot \frac{T}{T_0}$, no nosso caso, pode ser desprezado.

As nossas experiências foram feitas às temperaturas de 22°C e 50°C, em termostato, com o emprêgo dos frascos e manômetros já calibrados. Nessas condições o valor de x , para cada frasco com seu manômetro e para uma determinada temperatura, pode ser expresso por:

$$x = h.k,$$

e o valor de k pode ser calculado do seguinte modo:

Sejam

P_0 = pressão normal = 10 000 mm de líquido de Brodie

T_0 = 273°K normal = 10 000 mm de líquido de B

T_1 = 295°K para t = 22°C

T_2 = 323°K para t = 50°C

V_f = 1,0 ml, volume de solução empregada

Portanto

$$x_{22^\circ\text{C}} = \left[\frac{1}{10\,000} \times \frac{273}{295} \right] V_g \cdot h = 0.92542 \cdot V_g \cdot h \times 10^{-4}$$

$$x_{50^\circ\text{C}} = \left[\frac{1}{10\,000} \times \frac{273}{323} \right] V_g \cdot h = 0.84520 \cdot V_g \cdot h \times 10^{-4}$$

Os valores de K para os diversos frascos com os respectivos manômetros são dados pela tabela VI.

TABELA VI - VALORES DE K A 22°C E A 50°C

FRASCO Nº	MANÔMETRO Nº	V_g μl	K ($\mu\text{l}/\text{mm}$)	
			22°C	50°C
250	250	14 557	1.347	1.230
15	165	13 811	1.278	1.167
208	208	14 333	1.326	1.211
175	175	14 340	1.327	1.212

Esses valores são válidos para o traço 15 cm.

DETERMINAÇÕES

As nossas experiências com o aparelho de Warburg foram feitas com soluções de aldeído benzóico em ácido acético só, e com soluções de benzaldeído em ácido acético contendo dióxido de selênio nas proporções, em peso, de 1/10 e 1/100 de SeO_2 com relação ao benzaldeído. O oxigênio foi fornecido pelo próprio ar contido no frasco de Warburg.

Empregamos quantidades relativamente pequenas dos reagentes, aldeído e óxido, para que a absorção do oxigênio se desse em tempo suficiente para as medidas da mesma.

A quantidade de solução empregada em cada determinação foi de 1 ml. Fizemos experiências com solução de benzaldeído em ácido acético tomando alíquotas com a quantidade desejada do aldeído. Sendo muito pequena essa quantidade (0.00168 g), foi-nos impossível usar benzaldeído só.

As soluções de benzaldeído em ácido acético foram feitas por dissolução de 0.16 ml do aldeído ($d=1.05$) na quantidade de ácido necessária para completar o volume de 100 ml. Assim 1 ml dessa solução continha 0.00168g de aldeído, e foi o volume empregado para a verificação do

consumo de oxigênio pelo benzaldeído na ausência de dióxido de selênio.

As soluções de benzaldeído com ácido acético contendo dióxido de selênio, na proporção de 1/10, foram preparadas do seguinte modo: a quantidade de 0.042 g de SeO_2 foi dissolvida em ácido acético suficiente para completar 100 ml de solução. A 40 ml desta, contendo 0.0168g de SeO_2 , foram adicionados 0.16 ml de benzaldeído (0.168g) e o conjunto elevado a 100 ml com ácido acético. Portanto, 1 ml desta solução continha 0.000168g de SeO_2 e 0.00168g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, na proporção de 1/10.

As soluções de benzaldeído em ácido acético com dióxido de selênio, na proporção de 1/100, foram preparadas com 4 ml de solução de SeO_2 em ácido acético, contendo 0.00168g de SeO_2 , 0.16 ml de benzaldeído e ácido acético suficiente para completar 100 ml. Assim, 1 ml desta solução continha 0.0000168g de SeO_2 e 0.00168g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ na proporção de 1/100.

Com soluções de benzaldeído em ácido acético só, e benzaldeído em ácido acético com dióxido de selênio, nas proporções de 1/10 e 1/100, foram feitas experiências no aparelho de Warburg, em termostato, com soluções recentes, à temperatura de 22°C.

Com soluções de benzaldeído em ácido acético com SeO_2 , nas proporções de 1/10 e 1/100 foram feitas, também, determinações com soluções de 30 dias de idade nas temperaturas de 22°C e 50°C.

A 50°C também foram realizadas experiências com soluções recentes de benzaldeído em ácido acético ~~seco~~ com dióxido de selênio, na proporção de 1:10.

Para maior clareza, chamamos a solução recente de benzaldeído em ácido acético só (1 ml contendo 0.00168g do aldeído), de nº1. A solução nº2 contém, por ml, 0.00168g de benzaldeído e 0.000168g de SeO_2 (solução recente). A solução nº3 contém, por ml, 0.00168g de benzaldeído também recente e 0.0000168g de SeO_2 (1/100).

As soluções antigas de benzaldeído em ácido acético com dióxido de selênio, nas proporções de 1/10 e 1/100, respectivamente, são chamadas de nº 2A e nº 3A.

As temperaturas são indicadas para cada caso.

Os volumes, em μl , medidos a 0°C e a 76cm/Hg, de oxigênio absorvido pelas soluções recentes de benzaldeído em ácido acético só, e de benzaldeído em ácido acético com dióxido de selênio, nas proporções de 1/10 e ... 1/100, a 22°C, são dados na tabela VII

TABELA VII - OXIGÊNIO CONSUMIDO POR SOLUÇÕES RECENTES DE
BENZALDEÍDO, A 22°C

TEMPO MINUTOS	SOLUÇÃO 1		SOLUÇÃO 2		SOLUÇÃO 3	
	h (mm)	1.327 h μl	h (mm)	1.326 h μl	h (mm)	1.327 h μl
1	54	71.7	26	34.5	44	58.4
2	73	96.9	44	58.3	61	80.9
3	88	116.8	51	67.6	72	95.5
4	95	126.1	55	72.9	76	100.9
5	100	132.7	59	78.2	79	104.8
6	103	136.7	61	80.9	81	107.5
7	105	139.3	62	82.2	82	108.8
8	107	142.0	64	84.9	83	110.1
9	109	144.6	64	84.9	85	112.8
10	110	146.0	65	86.2	86	114.1
11	112	148.6	67	88.8	88	116.8
12	113	150.0	69	91.5	89	118.1
13	115	152.6	70	92.8	90	119.4
14	115	152.6	71	94.1	90	119.4
15	115	152.6	71	94.1	90	119.4

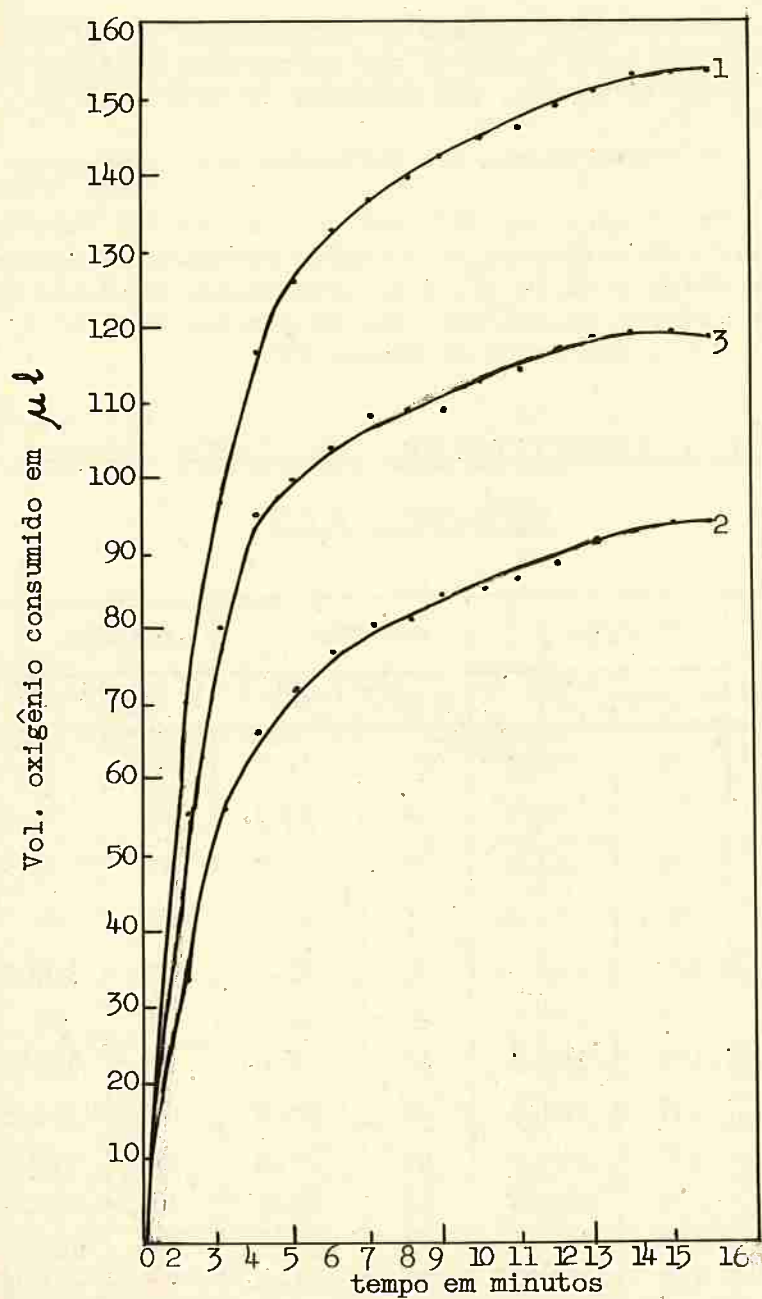


Fig. 21 - Oxigênio consumido por soluções recentes de benzaldeído a 22°C

A figura 21 dá o gráfico dos resultados dessa tabela, mostrando a ação inibidora do dióxido de selênio na absorção de oxigênio pelo benzaldeído, em solução acética, nas proporções de 1/10 e de 1/100, a 22°C.

A tabela VIII dá os resultados das experiências com soluções recentes de benzaldeído em ácido acético só, e de benzaldeído com ácido acético e dióxido de selênio, na proporção de 1/10, a 50°C.

TABELA VIII - OXIGÊNIO CONSUMIDO POR SOLUÇÕES RECENTES DE
BENZALDEÍDO, A 50°C

TEMPO MINUTOS	SOLUÇÃO 1		SOLUÇÃO 2	
	h (mm)	1.212 h μl	h (mm)	1.167 h μl
5	20	24.2	20	23.3
6	40	48.5	40	46.7
7	65	78.8	64	74.7
8	90	109.1	87	101.5
9	116	141.6	109	127.2
10	138	167.0	134	156.4
11	150	181.8	150	175.0

a 50°C a influência do dióxido de selênio como agente antioxigênio é muito pequena.

O gráfico respectivo é o da figura 22.

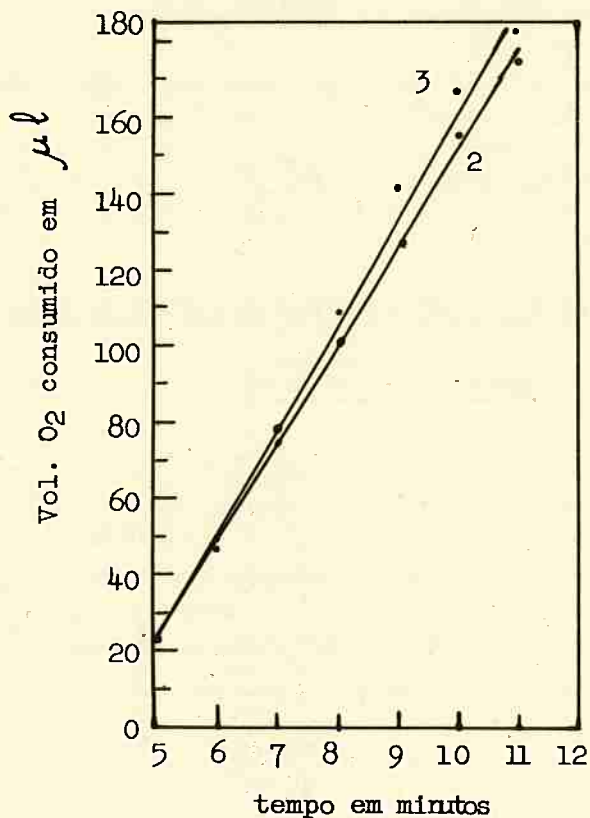


Fig. 22 - Oxigênio consumido por soluções recentes de benzaldeído a 50°C

Com soluções de 30 dias de idade, de benzaldeído em ácido acético, nas proporções de 1/10 e 1/100, chamadas de soluções 2A e 3A, respectivamente, os resultados da absorção de oxigênio estão na tabela IX.

Esses resultados mostram que o dióxido de selênio inibe a absorção de oxigênio, também, pela solução antiga de benzaldeído, a 22°C. E a 50°C, como no caso da solução recente, essa ação diminui consideravelmente.

Os gráficos correspondentes encontram-se nas figuras 23 e 24.

TABELA IX - OXIGÊNIO CONSUMIDO POR SOLUÇÕES ANTIGAS DE BENZALDEIDO COM ÁCIDO ACÉTICO

CO E DIÓXIDO DE SELÊNIO (1/10 e 1/100) A 22°C E A 50°C

TEMPO MINUTOS	O ₂ CONSUMIDO A 22°C			O ₂ CONSUMIDO A 50°C		
	SOLUÇÃO 2 A		SOLUÇÃO 3 A	SOLUÇÃO 2 A		SOLUÇÃO 3 A
	h (mm)	1.326 h μ l		h (mm)	1.167 h μ l	
1	2	2.7	33.2	-	-	-
2	7	9.3	53.1	-	-	-
3	13	17.2	66.4	-	-	-
4	19	25.2	74.3	12	14.0	17.2
5	20	26.5	79.6	20	23.3	33.2
6	21	27.8	82.3	42	49.0	52.9
7	22	29.2	82.3	60	70.0	73.8
8	22	29.2	83.6	82	95.7	97.2
9	23	30.5	83.6	92	107.4	110.7
10	23	30.5	84.9	114	133.0	136.5
11	24	31.8	84.9	122	142.4	147.6
12	24	31.8	84.9	141	164.5	174.7

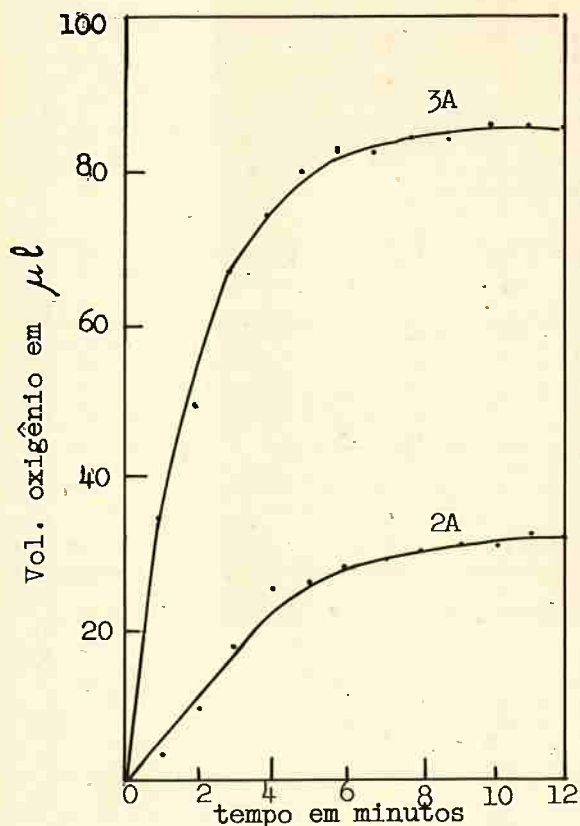


Fig. 23 - O₂ consumido por soluções antigas de benzaldeído a 22°C

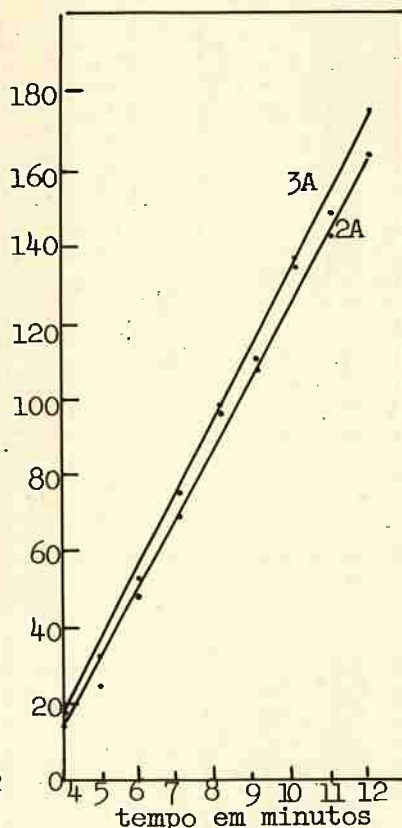


Fig. 24 - O₂ consumido por soluções antigas de benzaldeído a 50°C

Pelo exposto, verifica-se que o dióxido de selênio, que é um valioso agente de oxidação em numerosas reações da Química Orgânica, possui também, à temperatura ambiente (22°C) ação inibidora da absorção de oxigênio pelo benzaldeído, ação praticamente inexistente a 50°C. A 97,8°C, pelo contrário, o dióxido de selênio facilita a absorção de oxigênio, conforme vimos anteriormente. Aliás, essa ação inibidora já foi verificada no caso de óleos lubrificantes.

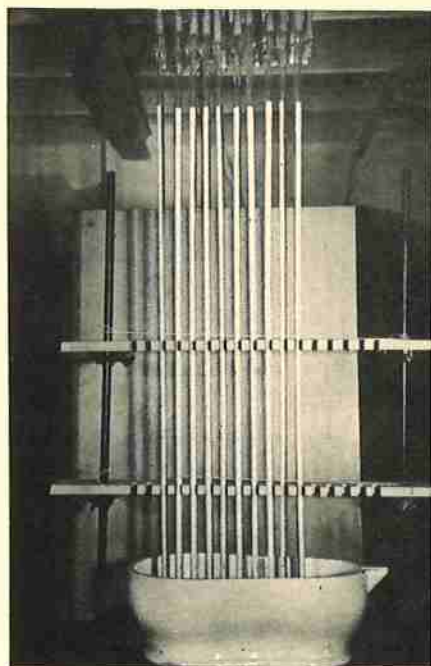
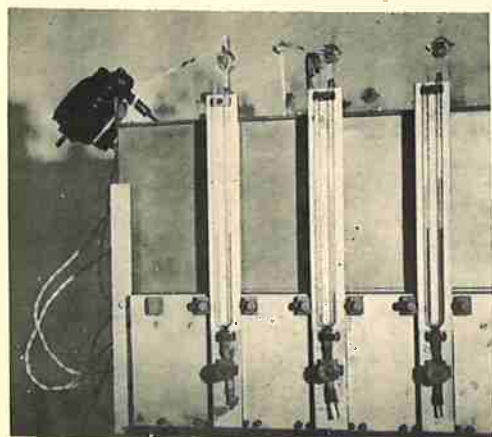
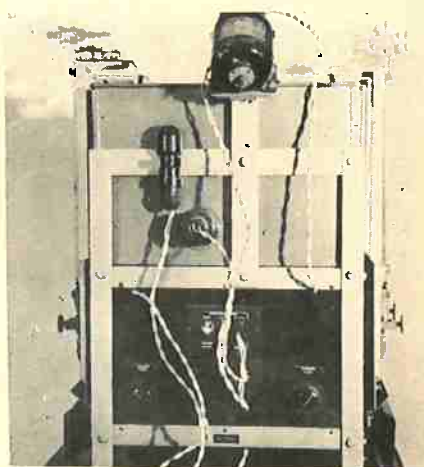


FIG. 25 - TUBOS MANOMÉTRICOS



A - VISTO DE FRENTE



B - VISTO DE LADO

FIG. 26 - APARELHO DE WARBURG

CAPÍTULO 3

OXIDAÇÃO DO ANTRACENO

A oxidação do antraceno com dióxido de selênio já foi feita por Riley e colaboradores (44), pelo tratamento do hidrocarboneto por dióxido de selênio, usando-se nitrobenzeno como solvente, a 160°C durante 3 horas, com o rendimento de 73% de antraquinona sublimada; também Badger (40) conseguiu 76% de antraquinona recristalizada, tratando o antraceno em tubo selado com dióxido de selênio e água, a 220-230°C durante 3 horas.

Retomamos o trabalho de oxidação do antraceno empregando mistura de bicromato de sódio e ácido sulfúrico, com selênio, e oxidamos o antraceno, usando ácido acético glacial como solvente, com dióxido de selênio antigo e também com o sublimado recentemente. Outrossim, preparamos a antraquinona pelo ataque do antraceno com clorato de sódio usando o dióxido de selênio como catalisador.

OXIDAÇÃO DO ANTRACENO COM BICROMATO DE SÓDIO, ÁCIDO SUL -

FÚRICO E SELÊNIO

Fizemos experiências com 1 g de antraceno p.a. em 10 ml de ácido acético glacial, adicionando a essa mistura 3 ml de ácido sulfúrico concentrado e 4 g de bicromato de sódio dissolvido em 5 ml de água; de outro lado, para comparação, fizemos experiências com essa mistura contendo 0.03 g de selênio pulverizado; repetimos essas experiências com os mesmos reagentes em quantidades cinco vezes maiores.

Em dois balões de fundo redondo e colo longo, de 50 ml de capacidade, colocamos, respectivamente, 1 g de

antraceno pulverizado e 10 ml de ácido acético. Aquecida a mistura até ebulição, cortamos o aquecimento externo e adicionamos 3 ml de ácido sulfúrico concentrado e solução de 4 g de bicromato de sódio em 5 ml de água a um dos balões (nº1). Ao outro (nº2), além dessa mistura, adicionamos 0.030g de selênio em pó (0.5%, aproximadamente, em peso, com relação ao ácido sulfúrico empregado). Quando juntamos a solução de bicromato ao balão 2, já com antraceno, ácido acético, ácido sulfúrico e selênio, a reação foi mais violenta que a verificada no balão 1 (sem selênio). Terminadas as reações nos dois balões, aquecemos as misturas durante 5 minutos. Em seguida, após resfriamento, adicionamos 180 ml de água, a cada balão, para precipitar em flocos a antraquinona formada.

Após filtração, os precipitados foram lavados com água, secados e dissolvidos em ácido acético fervente e as soluções filtradas a quente e colocadas em cristalizador. Os cristais formados, depois de secos, foram sublimados. O antraceno oxidado sem selênio forneceu o total de 0.830 g de antraquinona (P.F. 284-285°C), e o submetido à oxidação em presença de selênio forneceu 0.875 g de antraquinona sublimada (P.F. 285-286°C).

Repetidas as experiências, mas agora com 5 g de antraceno, 50 ml de ácido acético, 20 g de bicromato de sódio em 25 ml de água e 15 ml de ácido sulfúrico (experiência nº3), e com a mesma mistura acrescida de 0.150 g de selênio (experiência nº4), obtivemos 4.250 g de antraquinona sublimada (P.F. 285-286°C) na experiência nº3, e 4.436 g na nº 4 (com selênio).

Esses resultados mostram que mesmo com oxidantes fortes como é o caso do bicromato de sódio, a adição de selênio aumenta o rendimento do produto obtido por oxidação.

OXIDAÇÃO DO ANTRACENO PELO DIÓXIDO DE SELÊNIO EM PRESENÇA DE ÁCIDO ACÉTICO

Fizemos experiências de oxidação do antraceno, dissolvido a quente em ácido acético, com dióxido de selênio

antigo (preparado há tempo) e com dióxido de selênio sublimado recentemente.

Em balão de 500 ml de capacidade, com agitador mecânico, termômetro e refrigerador de refluxo, colocado em banho de óleo, aquecemos 5 g de antraceno p.a., 100 ml de ácido acético glacial e 3.12 g de dióxido de selênio antigo. A temperatura interna foi mantida entre 113-115°C. Após 3 horas de aquecimento o conteúdo foi retirado do balão, com auxílio de mais ácido acético, e filtrado. A solução obtida forneceu, por cristalização, antraquinona que foi recristalizada em ácido acético, e, posteriormente, sublimada. Obtivemos 2.950 g de antraquinona sublimada, correspondentes a 50% de rendimento.

Repetida a experiência, nas mesmas condições, com 5 g de antraceno, 100 ml de ácido e 6.25 g de SeO_2 antigo, com 3 horas de aquecimento, o rendimento foi de 58% (3.395 g de antraquinona).

Fizemos, também, o ataque de 5.0 g de antraceno p.a. com 100 ml de ácido acético e 6.25 g de SeO_2 sublimado, à temperatura de 113-115°C, com agitação mecânica. Inicialmente, a 90°C, após 5 minutos, a mistura adquiriu cor amarelo-clara; a 113°C, após 15 minutos, tornou-se parda, e aos 30 minutos, a 115°C, ficou com tom avermelhado. Após 45 minutos de aquecimento a mistura adquiriu cor castanho-avermelhada, havendo formação de material sólido preto aderente à pá do agitador. Depois de 3 horas de aquecimento a mistura foi retirada do balão com auxílio de pequena quantidade de ácido acético e filtrada, em funil de Buchner, com sucção por trompa de água. Ficou no filtro material sólido, amarelo-esverdeado, com pontos negros, e o filtrado era solução avermelhada.

O precipitado foi dissolvido em ácido acético, a quente, e a mistura obtida foi filtrada novamente, separando-se selênio cinzento e selênio vermelho. A solução forneceu cristais de antraquinona, que novamente dissolvidos em ácido acético, recristalizados e, em seguida, sublimados pesaram 2.150 g (P.F. 284-285°C).

A solução filtrada, avermelhada, por cristalização forneceu material impuro contendo selênio vermelho. Este material foi tratado por ácido acético, a mistura filtrada e o produto obtido por cristalização foi sublimado e ressublimado, dando 2.035 g de antraquinona.

O total de antraquinona sublimada foi de 4.185g, correspondendo a um rendimento de 71.5%.

Por recuperação de antraquinona das águas-mães conseguimos mais 0.180 g de antraquinona sublimada, aumentando, assim, o rendimento de 3.1% e dando um rendimento total de 74.6%.

Observamos durante as dissoluções da antraquinona impura, em ácido acético, que inicialmente a solução ficava amarelo-esverdeada, mas ia adquirindo tom avermelhado com o passar do tempo, provavelmente por liberação de selênio vermelho coloidal de possível complexo intermolecular formado.

Os resultados obtidos nos levam a afirmar que o dióxido de selênio recentemente sublimado dá melhores rendimentos, na oxidação do antraceno a antraquinona, do que o dióxido antigo. Também, no caso do SeO_2 antigo, o emprego dos reagentes na relação 1 mol de SeO_2 para 1 mol de antraceno dá rendimento mais baixo do que quando na relação 2mols de SeO_2 para 1 mol de antraceno.

O ataque dos grupos CH nas posições 9 e 10 (posições meso) do antraceno já era esperado, pois que são grupos bastante reativos.

Na oxidação do antraceno pelo dióxido de selênio, Riley e colaboradores usaram nitrobenzeno como solvente (44) e Badger não usou solvente (40); em nossas experiências empregamos ácido acético glacial, e verificamos que os resultados são, aproximadamente, os mesmos que os daqueles pesquisadores. Mas, de outro lado, fazendo experiências prévias com antraceno, SeO_2 e álcool absoluto, como solvente, verificamos, também, como Riley (44) que é muito mais difícil a redução do dióxido de selênio.

Isso mostra a influência da natureza do solvente na oxidação com o SeO_2 .

Este método de oxidação do antraceno, pelo SeO_2 , para dar antraquinona, no entanto, não apresenta interesse do ponto de vista preparativo, pois que é mais trabalhoso e demorado que o ataque pelo bicromato de sódio e ácido sulfúrico, e os rendimentos são mais baixos, possivelmente pela formação de complexos intermediários selêniados, que por decomposição fornecem não só antraquinona mas também antraceno. Ainda há perdas de antraquinona durante as várias cristalizações e sublimações.

OXIDAÇÃO DO ANTRACENO COM CLORATO DE SÓDIO E DIÓXIDO DE SELÊNIO

A oxidação do antraceno para obtenção da antraquinona tem sido feita pelo clorato de sódio com pentóxido de vanádio como catalisador. Essa mistura constitui um oxidante suave, incapaz de oxidar outros hidrocarbonetos, e no caso do antraceno dá ótimo rendimento, sendo a transformação praticamente quantitativa. No entanto, na ausência de V_2O_5 , o clorato não ataca esse hidrocarboneto.

Fizemos experiências da oxidação do antraceno com clorato de sódio empregando o dióxido de selênio como catalisador no lugar do pentóxido de vanádio. As experiências foram conduzidas do seguinte modo:

Em balão de fundo redondo, com capacidade de ... 250 ml, colocamos 4.5 g de antraceno pulverizado, 0,03 g de dióxido de selênio, 3.8 g de clorato de sódio, 50 ml de ácido acético glacial e 10 ml de ácido sulfúrico a 2%. Colocado um refrigerador em posição de refluxo, aquecemos o balão sobre tela metálica até o início da reação. Esta prosseguiu, sem aquecimento externo, durante cinco minutos. Em seguida, a mistura foi fervida, em refluxo, durante uma hora. Após resfriamento, o precipitado foi se-

parado por filtração e lavado com água. A antraquinona im-
pura foi dissolvida em ácido acético glacial e a mistura
filtrada, a quente, em funil aquecido por água fervente,
sobre algodão de vidro. A antraquinona cristalizada e
recristalizada, pesou 4 g (P.F. 286-287°C).

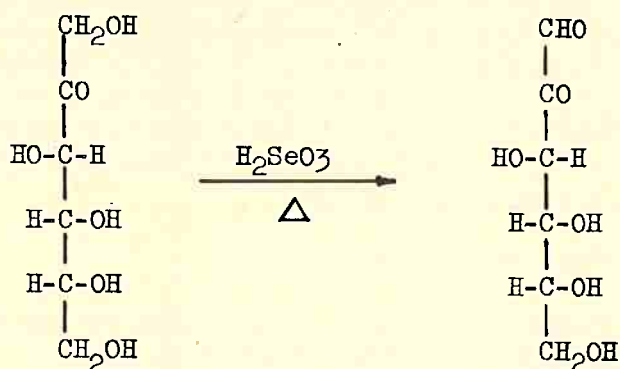
O rendimento obtido é da mesma ordem que o obti-
do quando se emprega o pentóxido de vanádio como cataliza-
dor. Daí a possibilidade de o SeO_2 substituir o V_2O_5 co-
mo catalizador de oxidação com clorato de sódio. Prova-
velmente, o seu emprego poderá ser feito na preparação de
outras quinonas.

*

CAPÍTULO 4

OXIDAÇÃO DA GLICOSE COM DIÓXIDO DE SELÊNIO

Riley, Morley e Friend afirmam que a glicose não reduz o ácido selenioso a quente, enquanto que a frutose é capaz de tal ação (1). Não investigaram, no entanto, os produtos formados pela oxidação da frutose. Esta pesquisa foi feita por Dixon e Harrison (168), que assim conseguiram preparar a d - glicosona, uma osna cujos átomos de carbono 3,4 e 5 têm a mesma configuração que os correspondentes da d - glicose e da d - frutose:



d - frutose

d - frutosona

(fórmula acíclica)

ou d - glicosona

No entanto, em provas por nós realizadas, a glicose reduz o ácido selenioso a quente, como também reduz o dióxido de selênio, em solução com ácido acético, por aquecimento. O tempo necessário para essa redução é maior que o necessário, para a mesma, pela frutose. Assim, conseguimos a redução do SeO_2 por aquecimento, em refluxo, em meio acético ou aquoso. Em meio acético a redução é mais rápida que em meio aquoso; neste, a solução torna-se completamente avermelhada após 4 horas de aquecimento, em refluxo, enquanto que no primeiro fica avermelhada após aquecimento durante 1 hora. É de se esperar que a oxidação da glicose conduza à mesma osna obtida a partir da frutose.

A d - glicosona é um xarope incristalizável, solúvel em água e no álcool fervente, mas insolúvel no éster. Reduz o licôr de Fehling a frio e é sensível aos álcalis.

Entre os processos de obtenção da d - glicosona citamos o de Fisher (169) a partir da fenil-glicosazona com ácido clorídrico, e mais recentemente o de Dixon e Harrison (168), pela oxidação da frutose com ácido selenioso, a quente.

Em linhas gerais, a preparação da d - glicosona a partir da d - frutose é feita aquecendo, em refluxo, esse açúcar com ácido selenioso. O selênio precipitado é removido por filtração e o ácido selenioso é retirado sob a forma de selenito de chumbo. A osona é separada em meio alcalino, obtido pela adição de hidróxido de bário, na forma de composto de chumbo. O precipitado é decomposto por ácido sulfúrico e a glicosona purificada por dissolução em álcool e evaporação deste.

PARTE EXPERIMENTAL

Fizemos a oxidação da d - glicose por ácido selenioso, aquecendo em refluxo durante 30 horas.

Em um balão de vidro, de fundo redondo, com refrigerador de refluxo, foram colocados 50 g de glicose, 150 ml de água e 16,5 g de dióxido de selênio sublimado. Inicialmente, após aquecimento, a solução tomou cor amarelada, para 30 minutos depois, a 98°C, ficar cor de laranja. No fim de 1 hora de aquecimento já havia substância vermelha em suspensão no líquido alaranjado.

No fim de 8 horas, após resfriamento, havia bastante selênio vermelho depositado no fundo do balão, ficando clara a solução na parte superior.

Após 30 horas de aquecimento, em refluxo, a mistura, depois de fria, foi separada em funil de Buchner dando precipitado cinzento de selênio e solução amarelada. O peso de selênio seco foi de 3.620 g, correspondendo a 5.08 g de SeO_2 .

Ao filtrado adicionamos 70 g de acetato de chumbo em 150 ml de água, e a mistura foi resfriada, externamente, com gelo e filtrada para separar o selenito de chumbo. A solução obtida juntamos água de barita gelada até reação fortemente alcalina, e o precipitado do composto da glicosona com chumbo foi lavado várias vezes com água gelada, para eliminação completa de glicose, até que as águas de lavagem não deram mais reação positiva com reativo de Fehling, a quente.

O precipitado foi decomposto por ácido sulfúrico a 20%, cujo excesso foi neutralizado por carbonato de bário (processo de Fisher). Filtramos, e a solução aquosa, 250 ml, foi destilada sob pressão de 30 mm/Hg, a 29°C, para separar a água. O remanescente do balão era líquido xaroposo, redutor do reativo de Fehling a frio, solúvel em água e no álcool, precipitando, em flócos, da solução alcoólica pelo éter, e pesando 11 g. Sua osazona fundiu a 193-194°C.

O rendimento de 22% é relativamente baixo, mas não temos dados suficientes para saber qual o rendimento obtido pela oxidação da frutose a glicosona.

Em experiências realizadas com a glicose e dióxido de selênio, por aquecimento durante 15, 18 e 30 horas, e após separação do selênio precipitado, verificamos que as soluções obtidas, concentradas em dessecador, forneciam selênio vermelho depois de alguns dias. Depois de nova separação do selênio precipitado, a solução amarelada e límpida, ainda continuava a dar precipitado de selênio. Isso pode ser devido à redução, a frio, do H_2SeO_3 existente na solução, pela glicose, ou devido à decomposição de possível complexo intermediário, instável, de glicose e selênio.

A oxidação da glicose, dando o mesmo produto que a frutose, em tempo mais longo, pode ser explicada pela pequena enolização da glicose em meio ácido, transformando-se parcialmente em frutose.

CAPÍTULO 5

EMPREGO DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA SÍNTESE DA QUINOLEINA

Preparamos a quinoleína pelo método de Skraup usando dióxido de selênio como catalisador de oxidação e ácido sulfúrico de 75% em peso.

Em balão de fundo redondo, de 2 l de capacidade, colocamos 37.0 g de anilina destilada, 20 g de nitrobenzeno, 100 g de glicerina anidra, 1.80 g de dióxido de selênio (2/100 em peso com relação ao do ácido sulfúrico em pregado) e 70 ml de ácido sulfúrico de 75% em peso.

Iniciado o aquecimento, a 50°C a mistura tornou-se pardo-avermelhada e a 75°C ficou castanha.

A ebulição foi tranquila, ao contrário do que se dá quando se usa H_2SO_4 concentrado, e a temperatura se manteve a 130°C, durante duas horas e meia, e a 125°C durante as outras duas horas e meia de aquecimento, o que deu para este um tempo total de cinco horas. A condensação do material destilado se deu nas três primeiras bolas do refrigerador. O líquido do balão era bastante escuro, mas sem substância viscosa de condensação.

Por resfriamento obtivemos líquido escuro avermelhado. Fizemos o arrastamento, com vapor, do nitrobenzeno inalterado, em solução ácida, o qual pesou 8 g. Em seguida adicionamos solução a 30% de hidróxido de sódio e fizemos o arrastamento, com vapor, da quinoleína e da anilina não atacada. A mistura foi extraída com éter e este destilado.

A mistura de anilina e quinoleína foi tratada por 250 ml de ácido clorídrico (1:4), aquecida a solução a 60°C e, em seguida, adicionados 45 g de cloreto de zinco dissolvidos em 75 ml de ácido clorídrico 2N. Por resfriamento com água gelada precipitou o complexo cloro-zínico da quinoleína, que foi separado por filtração, com

trompa de água, lavado com solução de ácido clorídrico 2N, resfriada externamente com água gelada, secado e decomposto por solução de hidróxido de sódio de 10%. Separou-se a quinoleína, que foi arrastada por vapor de água. A mistura foi tratada por éter, duas vezes, para separação da quinoleína, em ampola de decantação. A solução etérea foi seca com hidróxido de potássio sólido. A solução obtida foi destilada para eliminar o éter e o resíduo foi destilado à temperatura de 117-120°C, à pressão de 20 mm/Hg, dando 40,0 g de quinoleína (pícrato: P.F. 202 - 203°C). O rendimento foi de 78% com relação à anilina empregada.

*

O dióxido de selênio apresenta as vantagens de permitir o emprego de ácido sulfúrico de menor concentração, tornando mais tranquila a reação, e de dar rendimento superior.

Fizemos também experiências com selênio no lugar do SeO_2 , com ácido sulfúrico concentrado, mas verificamos que não apresenta vantagens. Com o emprego de selênio e ácido sulfúrico concentrado, sem o uso de nitrobenzeno, os rendimentos são baixos.

Nenhuma referência vimos na literatura científica a respeito da preparação da quinoleína por esse processo, a não ser a notícia de uma patente (171) para a preparação de piperidino-compostos com o emprego de pentóxido de vanádio ou dióxido de selênio e ácido sulfúrico diluído.

*

CAPÍTULO 6

EMPREGO DO SELÊNIO E DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA DOSAGEM DO NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDAHL

É de grande importância a dosagem do nitrogênio, pelo método de Kjeldahl, em alimentos, adubos etc., em análises comerciais. Sendo essa determinação efetuada correntemente, numerosas experiências têm sido feitas com a finalidade de diminuir o tempo de digestão. O uso do selênio foi preconizado por Lauro (145) enquanto que outros pesquisadores não o aconselham por acharem que, determinando uma clarificação muito rápida do líquido, não produz a transformação total do nitrogênio em amônia (177). Também em métodos de micro-análise tem sido empregado o selênio (186).

6.1 OS TRABALHOS DE LAURO

Lauro (145) diz que o emprego de mercúrio ou óxido de mercúrio obriga o uso de sulfeto de sódio ou de potássio antes da destilação com hidróxido de sódio, o que não acontece quando se usa sulfato de cobre ou selênio.

Empregando o mesmo tipo de aquecimento para diversas amostras Lauro obteve, para a digestão completa de várias substâncias naturais, tempos variáveis entre 15 e 45 minutos para o ataque com selênio, e entre 75 e 160 minutos para o ataque com mercúrio.

Os resultados de suas análises podem ser assim resumidos:

1º - pode-se empregar selênio ou oxiclreto de selênio como catalisador de oxidação na dosagem do nitrogênio;

2º - o tempo de aquecimento necessário para a digestão completa do material analisado, em condições se-

melhantes de aquecimento e quantidade de reagentes, variando somente a qualidade e quantidade de catalisador, é sempre menor quando se emprega selênio ou oxiclreto de selênio;

3º - os resultados das análises indicam que o emprego de sal de cobre dá menores porcentagens de nitrogênio do que quando se emprega o mercúrio como catalisador, enquanto que o selênio dá resultados ora superiores e ora inferiores.

6.2 TRABALHOS POSTERIORES

Davis e Wise (187) dizem que o selênio não é universalmente adaptado às condições gerais de laboratório como o mercúrio, e seu uso em mistura com catalisadores comuns, especialmente mercúrio, não é aconselhável. Snider e Coleman (188) verificaram que o selênio dá valores mais baixos que o mercúrio, e que o oxiclreto de selênio não apresenta vantagens sobre o óxido de mercúrio; afirmam, também, que não há relação entre o clareamento da solução e a digestão completa. Patel e Sreenivasan (189) afirmam que a digestão longa com selênio provoca perdas de nitrogênio após sua conversão a sulfato ácido de amônio. Preconiza o emprego da mistura de selênio e óxido de mercúrio. Badstreet (190) acha preferível o emprego de telúrio só ou com sulfato de cobre no lugar do selênio. Tirouflet (191) diz que o selênio ataca mais rapidamente a substância orgânica que a mistura de selênio e mercúrio. Alves e Alves (192) afirmam que a mistura de $\text{Se} + \text{HgO}$ dá os máximos rendimentos, e as misturas de $\text{Se} + \text{CuSO}_4$ ou $\text{Se} + \text{Hg}$ dão os mais curtos tempos de digestão. Zinnecke (193) emprega uma mistura de Se , CuSO_4 e HgO como catalisador. Osborn e Krasnitz (194, 195) afirmam que o selênio ou o oxiclreto de selênio têm pequena vantagem sobre o sulfato de cobre mas não sobre o óxido de mercúrio e que a mistura de Se e HgO é melhor que os dois separadamente. Janny e Morvay (196) acham que a mistura selênio e sulfato de cobre diminui o tempo de digestão, mas dá resultados mais baixos. Belov e Pakhomova (197) acham vantajoso o empre-

go de selênio. Gonzales (198) acha preferível o emprêgo do sulfato de cobre ao do selênio, e Mazzo (199) recomenda o uso do selênio como catalisador na dosagem do nitrogênio pelo método de Kjeldahl.

Assim, sendo tão contraditórios os resultados do emprêgo do selênio na dosagem do nitrogênio pelo método de Kjeldahl, resolvemos retomar o trabalho e fazer análises de compostos puros, "pro analysi", e de substâncias naturais não puras, para saber quais os resultados que mais se aproximam do valor provável da porcentagem de nitrogênio.

6.3 PARTE EXPERIMENTAL

O método geral, de determinação do nitrogênio, orgânico e amoniacal, de Kjeldahl consiste na oxidação da substância a ser analisada com ácido sulfúrico e um catalisador (HgO , Hg , CuSO_4 , etc.), usando-se, ainda, o sulfato de potássio ou de sódio, ou mistura de ambos, para elevar a temperatura de ebulição do ácido sulfúrico e permitir ataque mais rápido à temperatura mais alta.

Em nossas experiências determinamos, pelo método de Kjeldahl, as porcentagens de nitrogênio no ácido sulfúrico p.a., difenilamina p.a., farelo de soja e farinha de sangue. Para tôdas as substâncias tomamos o pêso de 1 g com exceção da farinha de sangue, da qual tomamos 0.5g, e usamos ácido sulfúrico concentrado para a digestão dessas substâncias, 20 a 30 ml conforme o caso, sulfato de potássio (10 g) e os catalisadores: Hg , Se , SeO_2 , $\text{Se}+\text{Hg}$ e $\text{Se}+\text{CuSO}_4$.

Os tempos de clareamento são dados na tabela X.

Em tôdas as experiências o tempo total de digestão foi determinado de modo a se ter um aquecimento de 20 minutos após o clareamento completo.

Êsses tempos, evidentemente, variam com o modo de aquecimento, mas são válidos, comparativamente, quando se emprega, em tôdas as experiências, o mesmo modo de aquecimento.

TABELA X - TEMPOS DE CLAREAMENTO EM MINUTOS

SUBSTÂNCIA ANALISADA	TEMPO DE CLAREAMENTO PARA OS CA- TALISADORES				
	Hg	Se	SeO ₂	Se/Hg	Se/CuSO ₄
Ácido sulfanílico	55	40	40	40	45
Difenilamina	65	60	55	65	60
Farelo de soja	75	70	40	65	95
Farinha de sangue	60	55	35	50	65

Os resultados médios dessas análises encontram-se na tabela XI.

TABELA XI - PORCENTAGENS DE NITROGÊNIO NAS SUBSTÂNCIAS A-
NALISADAS

SUBSTÂNCIA ANALISADA	% N COM OS CATALISADORES				
	Hg	Se	SeO ₂	Se/Hg	Se/CuSO ₄
Ácido sulfanílico	7.98	7.93	7.98	8.01	7.96
Difenilamina	8.14	7.60	8.12	8.17	7.63
Farelo de soja	8.81	8.83	9.01	8.90	8.83
Farinha de sangue	13.55	13.57	13.99	13.70	13.58

Essas porcentagens são as médias de, pelo menos, seis determinações para cada catalisador.

No caso do ácido sulfanílico p.a. ("Merck", com 0.027%, no máximo, de impurezas) o valor mais provável para a porcentagem de nitrogênio é 8.086. No entanto, não só as médias obtidas como também os valores individuais são tão abaixo de 8.086. Resolvemos fazer, então, análise estatística dos resultados obtidos, nas determinações de nitrogênio do ácido sulfanílico.

Os dados brutos (valores individuais de cada determinação) acham-se na tabela XII.

TABELA XII - DADOS BRUTOS

% N NO ÁCIDO SULFANÍLICO PARA OS CATALISADORES				
Hg	Se	SeO ₂	Se/Hg	Se/CUSO ₄
8.02	7.93	8.04	7.98	8.01
7.96	7.91	7.93	8.04	7.90
8.01	7.93	7.98	7.95	8.09
7.93	7.90	8.02	8.01	7.95
7.98	8.01	7.95	7.99	7.93
8.04	7.93	7.98	8.04	8.06
7.90	7.93	8.00	8.02	7.83
8.01	-	7.93	8.02	7.90
8.01	-	8.01	-	-
-	-	7.98	-	-

Com esses dados calculamos as médias e as variâncias, com seus limites fiduciais (200) e encontramos os resultados que estão na tabela XIII.

TABELA XIII - VARIÂNCIAS E MÉDIAS

		Hg	Se	SeO ₂	Se/Hg	Se/CuSO ₄
Variância	limite fidu- cial inferior	0.00078	0.00053	0.00065	0.00042	0.00340
	melhor esti- mativa	0.00213	0.00126	0.00137	0.00097	0.00778
	limite fidu- cial superior	0.00973	0.00611	0.00458	0.00402	0.03219
Média	limite fidu- cial inferior	7.92	7.90	7.96	7.98	7.88
	melhor esti- mativa	7.98	7.93	7.98	8.01	7.96
	limite fidu- cial superior	7.99	7.97	8.01	8.03	8.03

Isso nos leva a concluir que:

I - Nenhum dos catalisadores empregados apresenta resultados do mesmo valor que a porcentagem teórica de nitrogênio. Basta comparar os limites fiduciais superiores das médias com o valor teórico 8.086.

II - Em ordem decrescente de aproximação do valor teórico, os diversos catalisadores se classificam: 1º : Se/Hg; 2º: SeO₂ e também Hg; 3º: Se/CuSO₄; 4º: Se.

III - Quanto à reprodutividade dos resultados, esses catalisadores se classificam: 1º: Se/Hg; 2º: Se; 3º: SeO₂; 4º: Hg; 5º: Se/CuSO₄.

Pelo exposto verifica-se que, no caso do ácido sulfanílico, a mistura de selênio e mercúrio (0.2 g de selênio e 0.5 g de mercúrio) dá a porcentagem de nitrogênio que mais se aproxima do valor teórico, e também fornece resultados mais concordantes do que os outros catalisadores por nós empregados.

O dióxido de selênio (0.5 g) está colocado logo em seguida a essa mistura, dando porcentagem média de nitrogênio ligeiramente inferior ao valor teórico (cerca de 0.1%). No entanto, na dosagem do nitrogênio no farelo de soja e na farinha de sangue as maiores porcentagens são obtidas com o dióxido de selênio. Também, os tempos de digestão das substâncias foi sempre menor com o SeO_2 do que com os outros catalisadores usados. E ainda, o uso do dióxido de selênio dispensa o emprêgo do sulfeto de sódio antes da destilação com o hidróxido de sódio.

Parece-nos, portanto, aconselhável o uso do dióxido de selênio na dosagem do nitrogênio pelo método de Kjeldahl, pela economia do tempo de digestão e pelos bons resultados obtidos.

CAPÍTULO 7

SUMÁRIO E DISCUSSÃO

Para tornar mais fácil a comparação entre os vários fatos expostos anteriormente, fazemos um resumo dos capítulos precedentes abordando os aspectos mais significativos das reações do selênio e do dióxido de selênio com compostos orgânicos.

7.1 OXIDAÇÕES COM DIÓXIDO DE SELÊNIO (CAPÍTULO 1)

Foram expostas no Capítulo 1 várias reações de oxidação pelo dióxido de selênio abrangendo as seguintes funções da Química Orgânica: hidrocarbonetos, alcoóis e fenóis, ácidos, anidridos e ésteres, aldeídos e cetonas, compostos nitrogenados, compostos sulfurados, compostos heterocíclicos, esteróides e diversos. Demos as condições experimentais e os fatores que influem nas reações. Em seguida, expuzemos os mecanismos propostos para a oxidação de compostos orgânicos pelo dióxido de selênio.

Salientamos a particularidade de o dióxido de selênio atacar grupos metílicos e metilênicos ativados, transformando-os em grupamentos aldeídicos e cetônicos, sem contudo levar a oxidação até ácidos carboxílicos. Este comportamento é notável, primeiro, porque outros oxidantes mais fortes que o dióxido de selênio não são capazes de promover a oxidação de tais grupamentos, e em segundo lugar, porque oxidando êsses grupos, de um modo geral muito mais resistentes à oxidação do que o grupo aldeído, não consegue, o SeO_2 , oxidar o grupamento aldeídico a ácido.

As poucas reações de redução, no ataque de substâncias orgânicas pelo dióxido de selênio, do indeno - equação [76], da acridina (45) e do tartarato de metila (60), são, provavelmente, devidas a reações secundárias.

É interessante notar que a temperatura, o solvente, a proporção dos reagentes e a qualidade do dióxido de

selênio empregado (sublimado ou não) influem não só no rendimento da reação como também na natureza dos produtos formados (pp. 72-75).

Além da formação característica de grupamentos carbonílicos o dióxido de selênio pode oxidar hidrocarbonetos insaturados a alcoois, e provocar deshidrogenações criando duplas ligações conjugadas.

7.2 INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA AUTOXIDAÇÃO DO BENZALDEIDO (CAPÍTULO 2)

No Capítulo 2 iniciamos a exposição da parte experimental por nós realizada.

Relatamos a influência do dióxido de selênio na autoxidação do benzaldeido. Empregamos benzaldeido velho e o recentemente destilado, sós, ou com ácido acético, ou com dióxido de selênio, ou com estas duas substâncias. As proporções, em peso, do SeO_2 com relação ao $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ foram de 1/10 e 1/100. Fizemos experiências em tubos manométricos nas temperaturas de 22°C e de 97.8°C, e no aparelho de Warburg a 22°C e a 50°C.

Verificamos que, paradoxalmente, o dióxido de selênio, à temperatura ambiente, inibe a absorção de oxigênio pelo benzaldeido, enquanto que a 50°C essa ação praticamente não se faz sentir, e a 97.8°C, pelo contrário, favorece a absorção de O_2 pelo benzaldeido.

Esse comportamento anômalo também já foi verificado por Heiks e Croxton na autoxidação de óleos lubrificantes.

7.3 OXIDAÇÃO DO ANTRACENO (CAPÍTULO 3)

Descrevemos as oxidações do antraceno com mistura de bicromato de sódio e ácido sulfúrico só, e com essa

mistura e selênio, e as realizadas com dióxido de selênio e ácido acético, como solvente, e com clorato de sódio com SeO_2 como catalisador.

Verificamos que o selênio parece aumentar o poder de oxidação da mistura bicromato de sódio e ácido sulfúrico, pois que a reação é mais violenta e os rendimentos são ligeiramente melhores que os obtidos na mesma reação mas sem uso de selênio. Provavelmente o selênio catalisa essa reação, como também ativa a oxidação do antraquinona pelo ácido sulfúrico fumante (introdução de grupos fenólicos).

Os rendimentos obtidos na oxidação do antraceno com SeO_2 e CH_3COOH são comparáveis aos obtidos por Riley, com nitrobenzeno no lugar do ácido acético, e por Badger, sem uso de solvente, mas trabalhando com tubos selados. No entanto, esses rendimentos são mais baixos que os obtidos pela oxidação do antraceno com bicromato ou clorato de sódio.

Verificamos que pelo emprêgo de álcool etílico ou álcool isopropílico ou benzeno, como solvente, em ebulição, a redução do SeO_2 é muito mais difícil. Isso mostra a influência do solvente nessa oxidação.

Também verificamos que variando as proporções dos reagentes variam os rendimentos e que estes são mais altos para o dióxido de selênio sublimado recentemente, do que para o SeO_2 antigo. Talvez haja influência da estrutura do SeO_2 na sua reatividade; provavelmente, o número de moléculas associadas no SeO_2 recentemente sublimado é menor do que no antigo.

Na oxidação do antraceno pelo clorato de sódio substituímos o pentóxido de vanádio, que ordinariamente é o catalisador empregado nessa reação, pelo dióxido de selênio. Os rendimentos, em ambos os casos, são da mesma ordem, isto é, a transformação é praticamente total.

7.4 OXIDAÇÃO DA GLICOSE COM DIÓXIDO DE SELÊNIO (CAPÍTULO 4)

Fizemos a oxidação da glicose com ácido selenioso e obtivemos a glicosona correspondente. O ataque durou trinta horas, tempo muito maior que o de três horas necessário para a transformação da frutose, pelo mesmo ácido, também em glicosona.

É provável que o emprêgo de selenitos alcalinos seja mais vantajoso para a transformação da glicose em glicosona, pois que em meio alcalino a enolização dessa hexose é mais fácil e aumenta a quantidade de frutose em equilíbrio. Esta é atacada mais rapidamente. Somos levados a crer que o tempo bastante longo (30 horas) para a oxidação da glicose é devido à fraca enolização da mesma no meio em que se processou a reação. Isso, porquê fizemos ensaios com glicose e selenito de sódio, em meio aquoso, e verificamos uma rápida redução do SeO_2 . Talvez o selenito alcalino seja capaz de oxidar a glicose, em tempo relativamente curto, aumentando ainda a quantidade de glicosona formada, desde que a basicidade do meio não seja capaz de afetar a estabilidade desta.

7.5 EMPRÊGO DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA SÍNTESE DA QUINOLEINA (CAPÍTULO 5)

Empregamos 2% de SeO_2 , com relação ao peso do ácido sulfúrico, na síntese de Skraup da quinoleína, e ácido sulfúrico de 75% em peso.

Verificamos que a reação se processa tranquilamente, ao contrário da efetuada com ácido sulfúrico concentrado que é tumultuosa e às vezes violenta.

O rendimento foi da ordem de 78%, superior ao obtido, nessa síntese, com ácido sulfúrico concentrado e sem o emprêgo desse catalisador.

Parece-nos que a diluição do ácido sulfúrico é contrabalançada pelo emprêgo do dióxido de selênio, com van

tagem de tornar mais calma a reação e de dar rendimentos superiores aos obtidos com ácido sulfúrico concentrado que, provavelmente, facilita a formação de produtos secundários indesejáveis.

7.6 EMPREGO DO SELÊNIO E DO DIÓXIDO DE SELÊNIO NA DOSAGEM

DO NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDAHL (CAPÍTULO 6)

Empregamos na digestão, pelo ácido sulfúrico, de substâncias orgânicas naturais (farelo de soja e farinha de sangue) e de compostos puros (ácido sulfanílico e difenilamina) os seguintes catalisadores: Hg, Se, SeO_2 , Se/Hg e Se/ CuSO_4 , para verificar o tempo de ataque e as porcentagens de nitrogênio, comparando estas, no caso do ácido sulfanílico, com o seu valor teórico.

Verificamos que a mistura Se e Hg dá os melhores resultados, no caso de compostos puros; são mais precisos e aproximam-se mais do valor teórico. O selênio reduz o tempo de digestão, em alguns casos, mas as porcentagens de nitrogênio, geralmente, são inferiores às obtidas com os outros catalisadores.

O dióxido de selênio reduz, consideravelmente, o tempo de digestão. Quanto à reprodutividade dos resultados, é superior ao mercúrio, sendo comparável a este na aproximação do valor teórico de nitrogênio.

Quando se emprega o SeO_2 não há necessidade de adição de sulfeto de sódio antes da destilação em meio alcalino. Há ainda, a possibilidade de recuperação do selênio após a digestão.

Nas análises de farelo de soja e farinha de sangue, as porcentagens de nitrogênio obtidas com o emprego do dióxido de selênio foram mais elevadas do que as obtidas com o uso dos outros catalisadores.

No entanto, nenhum catalisador apresentou, para os compostos puros, porcentagens de nitrogênio iguais aos valores reais, mas deram resultados inferiores.

*

CONCLUSÕES

1. O dióxido de selênio é relativamente um vigoroso agente de oxidação, conseguindo transformar grupamentos metílicos e metilênicos ativados em grupamentos aldeídicos e cetônicos.
 - 1.1. Não consegue, entretanto, oxidar o grupamento aldeídico a carboxilácido.
 - 1.2. Oxida hidrocarbonetos insaturados a alcoois.
 - 1.3. Pode provocar apenas deshidrogenações, muitas vezes criando duplas ligações conjugadas.
2. O dióxido de selênio, à temperatura ambiente, inibe a absorção de oxigênio pelo benzaldeído.
3. O selênio facilita a oxidação do antraceno a antraquinona, e o dióxido de selênio não só facilita como também realiza essa oxidação.
 - 3.1. O selênio aumenta o poder de oxidação da mistura bicromato de sódio e ácido sulfúrico.
 - 3.2. O solvente influe na natureza dos produtos formados e no rendimento dos mesmos.
 - 3.3. As proporções dos reagentes influem nos rendimentos.
 - 3.4. O dióxido de selênio recentemente sublimado dá melhores resultados, em reações de oxidação, que o antigo.
 - 3.5. O dióxido de selênio pode substituir o pentóxido de vanádio como catalisador de oxidação, do antraceno, pelo clorato de sódio.
4. O dióxido de selênio, ou melhor, o ácido selenioso, oxida a glicose a glicosona, após trinta horas de aque-

cimento em solução aquosa, dando rendimento de 22%.

- 4.1. A glicose reduz facilmente o selenito de sódio (meio básico), a quente, talvez pelo seu maior grau de enolização.
5. É vantajoso o emprêgo do dióxido de selênio na síntese de Skraup da quinoleína.
 - 5.1. O ácido sulfúrico usado com dióxido de selênio é menos concentrado (75%) e a reação é mais tranquila.
 - 5.2. O rendimento é mais alto, talvez por causa da menor formação de produtos secundários indesejáveis.
6. Nenhum catalisador por nós estudado (Hg, Se, SeO_2 , Se/Hg , Se/CuSO_4) dá resultado do mesmo valor que a porcentagem teórica de nitrogênio, no caso de compostos puros, na dosagem pelo método de Kjeldahl.
 - 6.1. O dióxido de selênio reduz consideravelmente o tempo de digestão pelo ácido sulfúrico, e os resultados obtidos são satisfatórios.
 - 6.2. A mistura de selênio e mercúrio é superior ao dióxido de selênio quanto à reprodutividade dos resultados, mas o tempo de digestão é mais longo.
 - 6.3. O selênio reduz o tempo de digestão, mas dá os resultados que mais se afastam do valor teórico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Riley, H.L., Morley, J.F. e Friend, N.A.C. - J.Chem. Soc., 1875 (1932).
- 2 - Goddard, A.E. - A Text-Book of Inorganic Chemistry, Charles Griffin & Company, Limited, London, 1937, vol. XI, Part IV, pp. 3 - 165.
- 3 - Partington, J.R. - Química General e Inorgânica, trad. da 4ª. ed., Inst. Edid. Tecnos, S.A. e Edit. Dossat, S.A., Madrid, 1950, p. 221.
- 4 - Mellor, J.W. - A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto, 1947, vol. X, pp. 753 - 754.
- 5 - Op. cit. (ref. 4), pp. 701 - 702.
- 6 - Saunders, A.P. - J. Phys. Chem. 4, 459 (1900), in op. cit. (ref. 4), p. 705.
- 7 - Latimer, W.M. e Hildebrand, J.H. - Reference Book of Inorganic Chemistry, revised ed., The Mac Millan Company, New York, 1940, p. 238.
- 8 - Coninck, F.W.O. e Chauvenet, E. - Compt. rend., 141, 1234 (1905); 142, 571 (1906) - in op. cit. (ref. 4) pp. 813 - 814.
- 9 - Copaux, H. e Perpérot, H. - Chimie Minérale, 5ª ed., Librairie Armand Colin, Paris, 1946, tome 1, p. 129.
- 10 - Sidgwick, N.V. - The Chemical Elements and their Compounds, At the Clarendon Press, 1952, vol, II, p.949.
- 11 - Athanasiadis, G - Ann. Physik, 4, 25, 92 (1908), in op. cit. (ref. 16), p. 312.
- 12 - Op. cit. (ref. 4), p. 726.

- 13 - Hausmann, E. - Scient. Amer. Suppl., 73, 44 (1912) - in op. cit. (ref. 4) - p. 732.
- 14 - Pfund, A.H. - Phys. Rev. 1, 28, 324 (1909), in op. cit. (ref. 4) pp. 728 - 729.
- 15 - Riesenfeld, E.H. - Manuel de Chimie Minérale, Dunod, Paris, 1940, p. 303.
- 16 - Pascal, P. - Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie., Éditeurs, Paris, 1932, t. II, p. 322.
- 17 - Manchot, W. e Ortner, K. - Zeit. Anorg. Chem., 120 , 300 (1920), in op. cit. (ref. 4), p. 813.
- 18 - Jannek, J. e Meyer, J. - Z. Anorg. Chem., 83, 51.. (1913), in op. cit. (ref. 16), pp. 365 e 369.
- 19 - Mc Cullough, J.D. - J. Am. Chem. Soc., 59, 789 (1937).
- 20 - Karve, D.D. - Quarterly Journ. Indian Chem. Soc., 2, 128 (1925) - Chem. Abstr., 19, 3203 (1925).
- 21 - Inorganic Syntheses, 1^a ed., Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1939, vol. I, pp. 117 - 118.
- 22 - Op. cit. (ref. 21), pp. 119 - 120.
- 23 - I.G. Farbenind. A.G. - pat. Ger. 557 249 - Chem. Abstr., 27, 304 (1933).
- 24 - Riley, H.L. e Friend, N.A.C. - J. Chem. Soc. 2342 .. (1932).
- 25 - Guillemonat, A. - Ann. Chim., 11, 143 (1939).
- 26 - Imperial Chem. Industries, Ltd., pat. Fr. 734.537 de 1932 - Chem. Abstr., 27, 999 (1933).
- 27 - Imperial Chemical Industries, Ltd. - pat. Ger. 574.162 - Chem. Abstr., 27, 3486 (1933).

- 28 - Blacet, F.E. e Moulton, R.W. - J. Am. Chem. Soc. ,
63, 868 (1941).
- 29 - Gardner, D. - pat. Amer. 2.366.724 - Chem. Abstr.,
39, 2767 (1945).
- 30 - Truchet, R. - Compt. rend., 196, 706 (1933).
- 31 - Urion, E. - Compt. rend., 199, 363 (1934).
- 32 - Borgwardt, E. e Schwenk, E. - J. Am. Chem. Soc., 56, 1185
(1934).
- 33 - Hirayama, S. - J. Chem. Soc. Japan, 59, 67 (1938) -
Chem. Abstr., 32, 4969 (1938).
- 34 - Dupont, G. e Zacharewicz, W. - Compt. rend., 200, 759
(1935).
- 35 - Dupont, G., Zacharewicz, W. e Dulon, R. - Compt. rend.,
198, 1699 (1934).
- 36 - Schwenk, E. e Borgwardt, E. - Ber., 65, 1601 (1932)
Chem. Abstr., 27, 76 (1933).
- 37 - Campbell, W.B. e Harris, G.C. - J. Am. Chem. Soc. ,
63, 2721 (1941).
- 38 - Alder, K e Stein, G. - Ann., 504, 205 (1933) - Chem.
Abstr., 27, 5310 (1933).
- 39 - Deupree, J.F. e Lyons, R.E. - Proc. Indiana Acad.
Sci., 46, 101 (1937) - Chem. Abstr., 32, 498 (1938).
- 40 - Badger, G.M. - J. Chem. Soc. 764 (1947).
- 41 - Badger, G.M. - J. Chem. Soc., 535 (1941).
- 42 - Fisher, C.H. - J. Am. Chem. Soc., 56, 2056 (1934).
- 43 - Postowsky, I.Y. e Lugowkin, B.P. - Ber., 68, 852 (1935)
- Chem. Abstr., 29, 4756 (1935).

- 44 - Astin, S., Moulds, L.V. e Riley, H.L. - J. Chem.Soc., 901 (1935).
- 45 - Yokoyama, M.-J. Chem. Soc. Japan, 59,262,271 (1938) - Chem. Abstr., 32,9062 (1938).
- 46 - Melnikov, N.N. e Rokitskaya, M.S.- J. Gen.Chem. USSR. 7,1532 (1937) - Chem. Abstr., 31,8502 (1937).
- 47 - Astin, S., Newman, A.C.C., e Riley, H.L.-J. Chem.Soc. 391 (1933).
- 48 - Kautter, C.T. - pat. Ger. 634.501 - Chem. Abstr. , 31,420 (1937).
- 49 - Kautter, C.T. - pat. Amer. 21.171 727 - Chem. Abstr., 34,115 (1940).
- 50 - Butenandt, A. e Haussman, E.-Ber., 70, 1154 (1937) - Chem. Abstr., 31, 5374 (1937).
- 51 - Hirayama, S - J. Chem. Soc. Japan, 59, 683 (1938) - Chem. Abstr., 32, 9072 (1938).
- 52 - Dupont, R. - Ind. Chim. Belge, 11, 3 (1940) - Chem. Abstr., 34, 2353 (1940).
- 53 - Allard, J. - Bull. inst. pin., 127 (1934) - Chem. Abstr., 28, 7255 (1934).
- 54 - Monti, L. - Gazz. Chim. ital., 74, 23 (1944) - Chem. Abstr., 40, 3105 (1946).
- 55 - Takamatsu, M. - J. Pharm. Soc. Japan, 48,450 (1928) (Chem. Abstr. 22, 3400 (1928)).
- 56 - Chakravarti, S.N. e Swaminathan, M. - J. Indian Chem. Soc., 11, 715 (1934) - Chem. Abstr., 29, 1080 (1935).
- 57 - Chakravarti, S.N. e Swaminathan, M. - J. Indian Chem. Soc., 11, 873 (1934) - Chem. Abstr., 29, 2942 (1935).
- 58 - Rappen, L. - J. prakt. Chem., 157, 177 (1941) - Chem. Abstr., 35, 3964 (1941).

- 59 - Cornforth, J.W. e Cornforth, R. H. - J. Chem. Soc., 755 (1946).
- 60 - Astin, S. e Riley, H.L. - J. Chem. Soc., 844 (1934).
- 61 - Yatazawa, M. - Science (Jap) 18, 364 (1948) - Chem. Abstr., 45, 2353 (1951).
- 62 - Müller, R. - Ber. 66 B, 1668 (1933) - Chem Abstr. , 28, 722 (1934).
- 63 - Colonge, J. e Reymermier, M - Bull. soc. chim. France, 1531 (1955) - Chem. Abstr., 50, 10645 (1956).
- 64 - Colonge, J. e Reymermier, M. - Bull. soc. chim. France, 188 (1956) - Chem. Abstr., 50, 13816 (1956).
- 65 - Raymond, S. - J. Am. Chem. Soc., 72, 3296 (1950).
- 66 - Sobotka, H.H. e Rubin, M. J. - pat. Amer. 2.390.335 - Chem. Abstr., 40, 1872 (1946).
- 67 - Torrey, J.V.P., Kuck, J.A., e Elderfield, R.C. - J. Org. Chem., 6, 289 (1941).
- 68 - Marker, R.E. e Rohrmann, E. - J. Am. Chem. Soc., ... 61, 846 (1939).
- 69 - Fuson, R.C., Gray, H. e Gouza, J.J. - J. Am. Chem. Soc., 61, 1937 (1939).
- 70 - Fuson, R. C., Robertson, J.A. - J. Org. Chem., 7, 466 (1942).
- 71 - Godchot, M. e Cauquill, G. - Compt. rend., 202, 326 (1936).
- 72 - Dane, E. e Schmitt, J. - Ann., 536, 196 (1938) - Chem. Abstr., 33, 983 (1939).
- 73 - Vène, J. - Bull. soc. sci. Bretagne, 19, 14 (1943 - 44) - Chem. Abstr., 41, 739 (1947).

- 74 - Musante, C. e Parrini, V. - Gazz. chim. ital., 80 , 868 (1950) - Chem. Abstr., 46, 4 502 (1952).
- 75 - Musante, C e Parrini, V. - Gazz. chim. ital., 81, 451 (1951) - Chem. Abstr., 46, 5549 (1952).
- 76 - Hatt, H. H., Pilgrim, A. e Hurran, W. C. - J. Chem. Soc., 93 (1936).
- 77 - Mahal', H.S., Rai, H.S. e Venkataraman, K.-J. Chem. Soc., 866 (1935).
- 78 - Teeters, W.O. e Shriner, R.L. - J. Am. Chem. Soc. , 55, 3026 (1933).
- 79 - Goldyrev, L.N. e Postovskii, I.Y. - J. Gen. Chem. .. U.S.S.R., 10, 39 (1940) - Chem. Abstr., 34, 4732 .. (1940).
- 80 - Piutti, P. - Gazz. chim. ital. 66, 276 (1936) - Chem. Abstr., 31, 1768 (1937).
- 81 - Armstrong, K. F. e Robinson, R. - J. Chem.Soc., 1650 (1934).
- 82 - Goldberg, M.W. e Müller, P. - Helv. Chim. Acta, 21, 1699 (1938).
- 83 - King, F. E. e Felton, D. G. I. - J. Chem. Soc., 274 (1949).
- 84 - Hinsberg, O. - Ber., 22, 2895 (1889) - in op. cit. (ref. 153).
- 85 - Postovskii, I. Y., Lugovkin, B. P. e Mandryk, G. T.- Ber. 69 B, 1913 (1936) - Chem. Abstr., 30, 6716 (1936).
- 86 - Melnikov, N.N.. e Baskakov, Y.A. - J. Gen. Chem., 21, 694 (1951) - Chem. Abstr., 45, 9019 (1951).
- 87 - Werner, A. E. A. - Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., 22, 387 (1941) - Chem. Abstr., 35, 5415 (1941).

- 88 - Yoe, J. H., e Overholser, L. G. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 435 (1942).
- 89 - Melnikov, N. N. - Uspekhi Khim., 5, 443 (1936) - Chem. Abstr., 30, 5180 (1936).
- 90 - Russel, W. F. - pat. Amer. 2347 128 - Chem. Abstr. , 38, 6301 (1944).
- 91 - Werner, A.E.A. - Analyst, 65, 286 (1940).
- 92 - Hansch, C. e Lindwall, H.G. - J. Org. Chem., 10, 381 (1945).
- 93 - Chovin, P. - Compt. rend., 215, 419 (1942).
- 94 - Chovin, P. - Bull. soc. chim. France, 11, 91 (1944)- Chem. Abstr. 39, 932 (1945).
- 95 - Borsche, W. e Doeller, W. - Ann., 537, 39, 53 (1938) - Chem. Abstr., 33, 1740 (1939).
- 96 - Henze, M. - Ber., 67 B, 750 (1934) - Chem. Abstr. , 28, 4421 (1934).
- 97 - Henze, M. e Henze, C. - pat. Ger. 697, 759 (1940) - Chem. Abstr., 35, 6270 (1941).
- 98 - Borsche, W. e Hartmann, H. - Ber. 73 B, 839 (1940) - Chem. Abstr., 35, 3642 (1941).
- 99 - Mueller, M.B. - pat. Amer. 2.436 660 - Chem. Abstr., 42, 4203 (1948).
- 100 - Mueller, M.B. - pat. Amer. 2.586 555 - Chem. Abstr., 46, 9127 (1952).
- 101 - Woodward, C.F., Badgett, C.O. e Kaufman, J.G. - Ind. Eng. Chem., 36, 544 (1944).
- 102 - Clemo, G.R. e Hoggarth, E. - J. Chem. Soc. 1241 (1939).

- 103 - Kwartler, C.E. e Lindwall, H.G. - J. Am. Chem.Soc., 59, 524 (1937).
- 104 - Kaplan, H. - J. Am. Chem. Soc. 63, 2654 (1941).
- 105 - Rodionov, V.M. e Berkenjeim, M.A. - J. Gen. Chem. U.S.S.R., 14, 330 (1944) - Chem. Abstr., 39, 4076 (1945).
- 106 - Muvaffak, S. - Chem. Ber., 85, 425 (1952) - Chem. Abstr., 47, 1702 (1953).
- 107 - Muvaffak, S. - Rev. faculté sci. uni. Istanbul, 16A, 252 (1951) - Chem. Abstr., 47, 3 312, (1953).
- 108 - Glenn, R.A. e Bailey, J.R. - J. Am. Chem. Soc., 63, 639 (1941).
- 109 - Burger, A. e Modlin, L.R. - J. Am. Chem. Soc., 62, 1079 (1940).
- 110 - Levitz, M. e Bogert, M.T. - J. Org. Chem., 10, 341 (1945).
- 111 - Buu-Hoi, e Lecocq, R. - Rec. trav. chim., 64, 250 (1945) - Chem. Abstr., 40, 4067 (1946).
- 112 - Seyhan, M. e Avan, S. - Rev. faculté sci. univ. Istanbul, 16a, 30 (1951) - Chem. Abstr., 46, 8090 .. (1952).
- 113 - Sadykov, A. - J. Gen. Chem. U.S.S.R., 17, 1710 (1947) - Chem. Abstr., 42, 2610 (1948).
- 114 - Menon, K.N. - Proc. Indian Acad. Sci., 19A, 21(1944) - Chem. Abstr., 39, 390 (1945).
- 115 - Taylor, E.P. - J. Pharm. Pharmacol., 2, 324 (1950) - Chem. Abstr., 44, 6582 (1950).
- 116 - Callow, R.K. e Rosenheim, O. - J. Chem. Soc., 387 (1933).

- 117 - Callow, R.K. - J. Chem. Soc. 462 (1936).
- 118 - Plattner, P.A., Ruzicka, L. e Holtermann, S. - Helv. Chim. Acta, 28, 1660 (1945).
- 119 - Doree, C. e Petrov, V.A. - J. Chem. Soc., 1391(1935).
- 120 - Montignie, E. - Bull. soc. chim., 5, 1 290 (1934) - Chem. Abstr., 28, 5466 (1934).
- 121 - Rosenheim, O. e Starling, W.W. - J. Chem. Soc., 377 (1937).
- 122 - Montignie, E. - Bull. soc. chim., 5, 1, 290 (1934) - Chem. Abstr., 28, 4073 (1934).
- 123 - Fieser, L.F. - J. Am. Chem. Soc., 75, 4395 (1953).
- 124 - Fieser, L.F. e Ourisson, G. - J. Am Soc., 75, 4404 (1953).
- 125 - Stiller, E.T. e Rosenheim, G. - J. Chem. Soc., 353 (1938).
- 126 - Ringold, H. J., Rosenkranz, G. e Sondheimer, F. - J. Org. Chem., 21, 239 (1956).
- 127 - Smith, C.W. - pat. Amer. 2 754 325 - Chem. Abstr., 50, 14810 (1956).
- 128 - Monti, L. - Gazz. chim. it., 74, 23 (1944) - Chem. Abstr., 40, 3105 (1946).
- 129 - Thompson, R.B., Chenicek, J.A. - J. Am. Chem. Soc., 69, 2563 (1947).
- 130 - Emerson, W.S., Shafer, T.C. e Heimsch, R.A. - pat. Amer. 2 559 147 - Chem. Abstr., 46, 3571 (1952).
- 131 - Arbuzov, A.E. e Razumova, N.A. - Bull. Acad. Sci. , U.S.S.R., Div. Chem. Sci., 179 (1956) - Chem. Abstr., 50, 13735 (1956).

- 132 - Musante, C. e Parrini, V. - Gazz. chim. ital., 81 ,
451 (1953) - Chem. Abstr., 46, 5549 (1952).
- 133 - Kolka, A.J., Orloff, H.D. - pat. Amer. 2 555 889 -
Chem. Abstr., 45, 7 742 (1951).
- 134 - Benkeser, R.A. e Landesman, H. - J. Am. Chem. Soc.,
71, 2493 (1949).
- 135 - Armitage, F. e Cottrell, J.A. - Paint Technol., 13,
353 (1948) - Chem. Abstr., 43, 4025 (1949).
- 136 - Turk, A., Dawson, J.W. e Soloway, S. - Am. Paint J.,
28, N°9, 16, 18, 20 (1943) - Chem. Abstr., 38, 547
(1944).
- 137 - Turk, A., Boone, P.D. - pat. Amer. 2 530 923 - Chem.
Abstr., 45, 3414 (1951).
- 138 - Turk, A. - pat. Amer. 2 469 059 - Chem. Abstr., 43,
5792 (1949).
- 139 - Gordon, E. e Pailleux, O. - Bull. mens. Iterg, 8
(1948) - Chem. Abstr., 43, 1582 (1949).
- 140 - Rankov, G. - Annuaire Univ. Sofia, Faculté phys.
math., 38, livre 2, 133, Bulgaria - Chem. Abstr., 42,
2453 (1948).
- 141 - Heiks, R.E. e Croxton F.C. - Ind. Eng. Chem., 39 ,
1466 (1947).
- 142 - Fisher, H.L. - Ind. Eng. Chem., 31, 1381 (1939).
- 143 - Pat. Hol. 65 789 - Chem. Abstr., 44, 7587 (1950).
- 144 - Inoue, Y., Nishimoto, K. e Ecchu, K. - Mokuzai Kenkyu,
6, 319 (1951) - Chem. Abstr., 45, 9789 (1951).
- 145 - Lauro, M.F. - Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 4, 401
(1931).

- 146 - Deshmukh, G.S. e Bapat, M.G. - Chem. Ber., 88, 1121 (1955) - Chem. Abstr., 50, 13743 (1956).
- 147 - Giral, J. - Ciencia, 9, 127 (1948) - Chem. Abstr., 43, 7538 (1949).
- 148 - Taat, W.J. e Korndorffer, R.W.H. - pat. Amer. 2 591 634 - Chem. Abstr., 46, 5886 (1952).
- 149 - Giral, J. e Jaimes, E. - Ciencia (Mex.), 13, 75 ... (1953) - Chem. Abstr., 48, 3851 (1954).
- 150 - Feigl, F. - Spot Tests, 4ª ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York, 1954, vol. II, pp. 214 - 216.
- 151 - Zacharewicz, W. - Roczniki Chem., 16, 290 (1936) - Chem. Abstr., 30, 8191 (1936).
- 152 - Sultanov, A.S., Rodionov, V.M. e Shemyakin, M.M. - J. Gen. Chem. U.S.S.R., 16, 2072 (1946) - Chem. Abstr., 42, 880 (1948).
- 153 - Adams, R. - Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949, vol. V. p. 331.
- 154 - Waitkins, G.R. e Clark, C.W. - Chem. Rev., 36, 235 (1945).
- 155 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 7, 2738 (1937) - Chem. Abstr., 32, 2903, (1938).
- 156 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 8, 834 (1938) - Chem. Abstr., 33, 1267 .. (1939).
- 157 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 8, 1369 (1938) - Chem. Abstr., 33, 4 194 (1939).

- 158 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 9, 1158 (1939) - Chem. Abstr., 34, 1233 (1940).
- 159 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 9, 1808 (1939) - Chem. Abstr., 34, 3676 (1940).
- 160 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 10, 1439 (1940) - Chem. Abstr., 35, 2400 (1941).
- 161 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 10, 1713 (1940) - Chem. Abstr., 35, 3226 (1941).
- 162 - Melnikov, N.M. e Rokitskaya, M.S. - J. Gen. Chem., U.S.S.R., 15, 657 (1945) - Chem. Abstr., 40, 5702 (1946).
- 163 - Riley, H.L. - Nature, 159, 571 (1947).
- 164 - Emelus, H.J. e Riley, H.L. - Proc. Roy. Soc., A, 140 (1933) in op. cit. (ref. 163).
- 165 - Waters, W.A. - Physical Aspects of Organic Chemistry, 2^a ed., D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1937, pp. 150 - 151.
- 166 - Waters, W.A. - The Chemistry of Free Radicals, At Clarendon Press, Oxford, 1946, p. 237.
- 167 - Umbreit, W.W., Burris, R.H. e Stauffer, Y.F. - Manometric Techniques and Related Methods for the ... Study of Tissue Metabolism, Burgess Publishing, Minneapolis.
- 168 - Dixon, K.C. e Harrison, K. - Biochem. J., 26, II, 1954 (1932).
- 169 - Beilstein, F. - Handbuch der Organischen Chemie, Dritte Auflage, Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig, 1893, Band I, p. 1050.

- 170 - Moureu, C. e Dufraisse, C. - Compt, rend., 174, 258 (1922).
- 171 - Kunz, M.A., Kochenderfer, G. e Koeberle, K. - pat. Amer. 2 001 201 - Chem. Abstr., 29, 4377 (1935).
- 172 - Hinshelwood, C.N. - The Kinetics of Chemical Change, At the Clarendon Press, Oxford, 1942, pp. 161 - 162.
- 173 - Kirrmann, A., - Chimie Organique, Librairie Armand Colin, 1947, t. I, p. 159.
- 174 - Hammett, L.P. - Physical Organic Chemistry, 1^a ed., Mc Graw - Hill Book Company, Inc., New York, 1940, p. 369.
- 175 - Semenov, N. - Z. physikal. chem., B, 11, 464 (1931).
- 176 - Waters, W.A. - Trans. Faraday Soc., vol. XLII, 184 (1946).
- 177 - Kolthoff, J.M. e Stenger, V.A. - Volumetric Analysis, Titrations Methods, 2^a ed., Interscience Publishers, Inc. New York, 1947, vol. II, p. 174.
- 178 - Almquist, H.J. e Branch, G.E.K. - J. Am. Chem Soc., 54, 2293 (1932).
- 179 - Berry, A.J. - Modern Chemistry, At the University Press, Cambridge, 1946, p. 218.
- 180 - Reiff, O.M. - J. Am. Chem. Soc., 48, 2893 (1926).
- 181 - Bell, R.F. - Acid - Base Catalysis, At the Clarendon Press, Oxford, 1941, p. 95
- 182 - Bäckström, H. L. J. - J. Am. Chem. Soc., 49, 1460 (1927).
- 183 - Christiansen, J.A. - J. Phys. Chem. 28, 148 (1924).
- 184 - Moureu, C., Dufraisse, C. e Badoche, M. - Compt . rend., 186, I, 1673 (1928).

- 185 - Moureu, C., Dufraise, C. e Badoche, M. - Compt.rend., II, 157 (1928).
- 186 - Hartley, O. - Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 4, 249 (1934).
- 187 - Davis, C.F. e Wise, M. - Cereal Chem., 10, 488 (1933) - Chem. Abstr., 28, 219 (1934).
- 188 - Snider, S.R. e Coleman, D.A. - Cereal Chem., 11, 414 (1934) - Chem. Abstr., 28, 6487 (1934).
- 189 - Patel, S.M. e Sreenivasan, A. - Anal. Chem., 20, 63 (1948) - Chem. Abstr., 42, 2204 (1948).
- 190 - Bradstreet, R.B. - Anal. Chem., 21, 1012 (1947) - Chem. Abstr., 43, 8961 (1949).
- 191 - Tirouflet, J. - Bull. soc. sci. Bretagne, 23, 129 (1948) - Chem. Abstr., 44, 4370 (1950).
- 192 - Alves, J.A. e Alves E.L.N. - Melhoramento, 4, 135 (1951) - Chem. Abstr., 46, 7470 (1952).
- 193 - Zinnecke, F. - Angew. Chem., 64, 220 (1952) - Chem. Abstr., 46, 6547 (1952).
- 194 - Osborn, R.A. e Krasnitz, A. - J. Assoc. Official Agr. Chem., 16, 107 (1933) - Chem. Abstr., 27, 2110 (1933).
- 195 - Osborn, R.A. e Krasnitz, A. - J. Assoc. Official Agr. Chem., 17, 339 (1934) - Chem. Abstr., 28, 5002 (1934).
- 196 - Jany, J. e Morvay, A. - Z. anal. Chem., 114, 120 (1938) - Chem. Abstr., 33, 80 (1939).
- 197 - Belov, N. e Packhomova, O. - Kozhevenno - Obuvnaya Prom., SSSR., 12, 371 (1933); Chimie e Industrie 31, 300 - Chem. Abstr., 28, 3336 (1934).
- 198 - Gonzalez, A.B. - Anales facultad vet. Univ. Madrid y inst. invest. vet., 2, 177 (1950) - Chem. Abstr. 45, 8 164 (1951).
- 199 - Mazzo, A.A. - Gigena i Sanit., 10, 30 (1950) - Chem. Abstr., 45, 1462 (1951).
- 200 - Silva Leme, R.A. - Curso de Estatística, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, S. Paulo, 1955, vol. I, pp. 91, 96, 165, 172, 174.