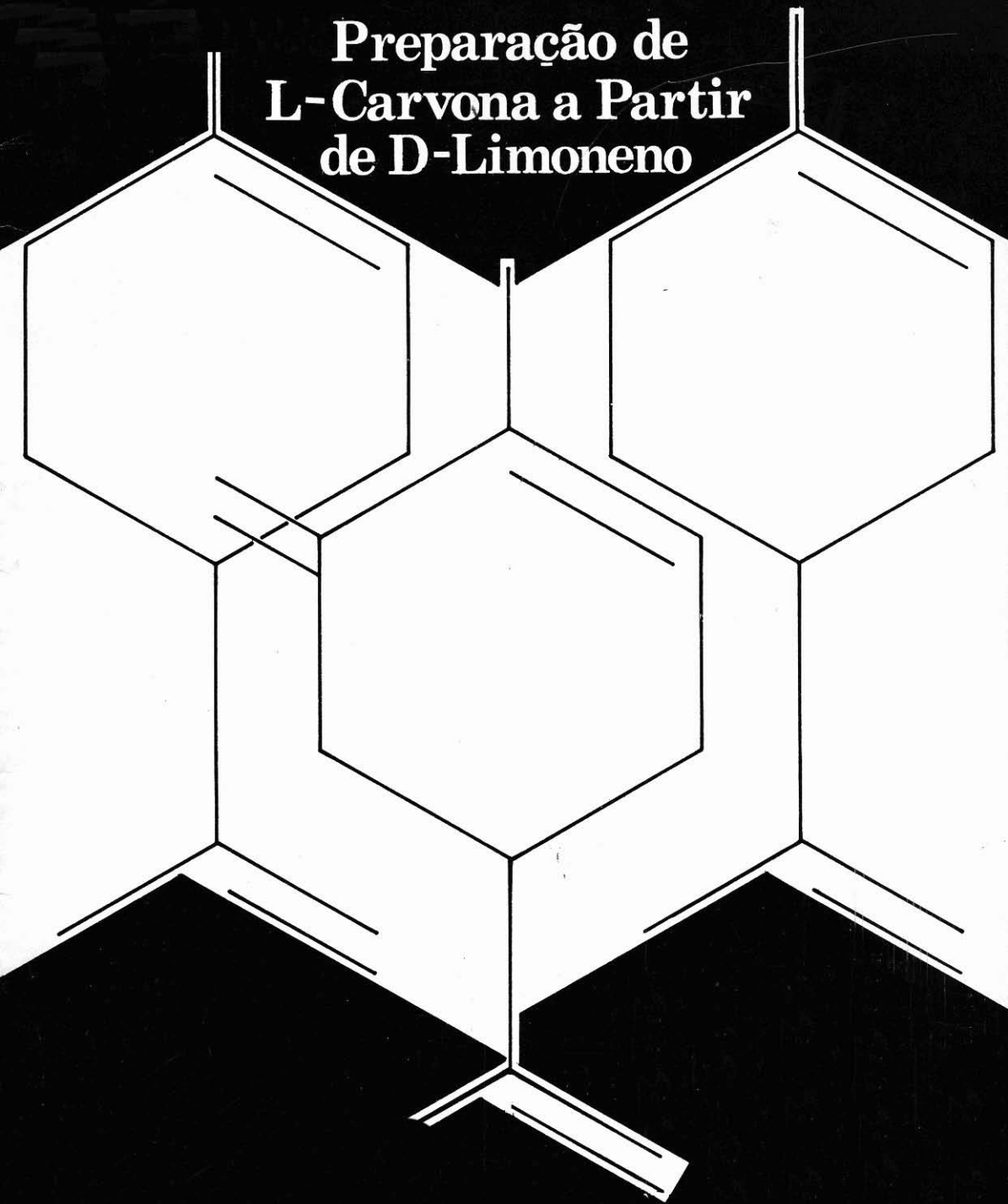


Preparação de L-Carvona a Partir de D-Limoneno



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Presidente: José Sarney

Ministro da Agricultura: Irís Rezende Machado

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

Presidente: Ormuz Freitas Rivaldo

Diretores: Ali Aldersi Saab

Derli Chaves Machado da Silva

Francisco Ferrer Bezerra

PREPARAÇÃO DE L-CARVONA A PARTIR DE d-LIMONENO

Midori Koketsu
Mauro T. Magalhães
Viktor C. Wilberg



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA
Vinculada ao Ministério da Agricultura
Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial
de Alimentos - CTAA
Rio de Janeiro, RJ.

Copyright © EMBRAPA - 1987

Exemplares desta publicação podem ser solicitados ao

CTAA

Av. das Américas, 29.501 - Guaratiba

Telefone: (021) 310.1353

Telex: (021) 33267-EBPA-BR

Caixa Postal 23020 Rio de Janeiro, RJ

Tiragem: 500 exemplares

Comitê de Publicações: Esdras Sundfeld (Presidente)

Dalva Alves Pereira

Ismênia S. de S. Guimarães

Maria Ruth Martins Leão

Mauro Taveira Magalhães

Regina Celi Araújo Lago

Regina Celia Della Modesta

Rejane Gontow Maron

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

Preparação de l-carvona a partir de d-limoneno, por Midori Koketsu e outros. Rio de Janeiro, 1987.

16p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 15)

1. l-carvona. 2. d-limoneno. 3. Nitrosocloreto de d-limoneno. 4. l-carvoxima. 5. Óleo de laranja. I. Magalhães, Mauro T., colab. II. Wilberg, Viktor C., colab. III. Título. IV. Série.

CDD 661.806

SUMÁRIO

	Pág.
Introdução	6
Material e métodos	7
Resultados e discussão	11
Conclusões	15
Referências	15

PREPARAÇÃO DE L-CARVONA A PARTIR DE d-LIMONENO

Midori Koketsu¹
Mauro T. Magalhães²
Viktor C. Wilberg³

RESUMO - A l-carvona foi obtida a partir de d-limoneno, utilizando-se reação em três etapas: transformação do d-limoneno e nitrosocloreto de d-limoneno; conversão do nitrosocloreto de d-limoneno em l-carvoxima; hidrólise da l-carvoxima em l-carvona e purificação de l-carvona por destilação a vácuo. A contribuição mais significativa do presente processo em relação aos existentes é ter sido feita a deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno sem o uso de bases, procedendo-se a um aquecimento controlado (52 a 56°C) do composto em solvente adequado, preferivelmente etanol. O rendimento líquido da transformação do d-limoneno foi de 38 a 49% e o produto final satisfaz as especificações para o uso comercial, inclusive quanto às características de odor e sabor.

Termos para indexação: l-carvona, d-limoneno, nitrosocloreto de d-limoneno, l-carvoxima, óleo de laranja.

SYNTHESIS OF L-CARVONE FROM d-LIMONENE

ABSTRACT - l-carvone from d-limonene was obtained through a three steps reaction (transformation of d-limonene to d-limonene nitrosochloride; conversion of d-limonene nitrosochloride to l-carvoxime; hydrolysis of l-carvoxime to l-carvone), followed by vacuum distillation of the l-carvone. The most significant contribution of this work over others already done is the fact that the dehydrochlorination of the d-limonene nitrosochloride is carried out without the use of bases. The procedure consists of a controlled heating (52 to 56°C) of the compound in a suitable solvent (preferably ethanol). The net yield of the conversion of d-limonene to l-carvone was 38 to 49%. The l-carvone thus obtained conforms to the commercial standards, including flavor and odor characteristics.

¹ Farm. - Quim., M.Sc., EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA), Av. das Américas, 29.501

² Eng. - Quim., Ph.D., EMBRAPA/CTAA.

³ Farm. - Bioq., EMBRAPA/CTAA.

Index terms: l-carvone, d-limonene, d-limonene nitrosochloride, l-carvoxime, orange oil.

INTRODUÇÃO

A carvona é uma cetona terpênica, encontrada na natureza em diversos óleos essenciais. Pode ocorrer na forma racêmica e nas duas formas opticamente ativas: a dl-carvona ocorre no óleo de *Cymbopogon martini* Stapf. var. *sofia*; a d-carvona ocorre no óleo de sementes de *Carum carvi* L. (alcaravia) e de *Anethum graveolens* L. (endro) e a l-carvona é o principal constituinte do óleo de *Mentha spicata* Huds., sendo a principal fonte da l-carvona natural (Guenther 1949). Tem largo emprego em perfumaria e cosmética devido ao seu odor e também é usada como aditivo de alimentos pelo seu sabor. De fonte natural restrita e preço relativamente alto a l-carvona tem sido objeto de inúmeros estudos, que visam novos processos para sua síntese.

Além do α -pineno, com baixos rendimentos (Délepine 1937; Estados Unidos 1957 e Alemanha 1973), a matéria-prima mais empregada para a síntese da l-carvona tem sido o d-limoneno. Este hidrocarboneto terpênico mostra-se particularmente vantajoso como material de partida por seu baixo custo e sua fácil disponibilidade como subproduto da indústria de suco de laranja, da qual o Brasil se tornou hoje o maior produtor.

O d-limoneno pode ser transformado em l-carvona mediante dois processos gerais.

O primeiro envolve a transformação inicial do d-limoneno em nitrosocloreto de d-limoneno. Subseqüente deidrocloração leva à formação de l-carvoxima e finalmente pela hidrólise desta obtém-se a l-carvona (Royals & Horne 1951; Reitsemá 1958; Estados Unidos 1966 e Japão 1970a).

O segundo processo envolve a obtenção de carvona a partir do d-limoneno, através dos intermediários monóxido de d-limoneno, d-limoneno glicol, l-hidroxiidrocarvona e l-hidroxicarvona semicarbazona (Estados Unidos 1958). A l-hidroxiidrocarvona pode ser preparada ainda a partir do d-limoneno, através dos intermediários nitrossulfato de d-limoneno e l-hidroxióxima correspondente (Grã-Bretanha 1979).

Para o primeiro processo, a partir dos trabalhos de Tilden &

Shenstone (1877) e de Wallach (1888) citado por Guenther (1949), diferentes procedimentos, envolvendo basicamente tratamento do d-limoneno com cloreto de nitrosila, foram adotados para a obtenção do nitrosocloreto de d-limoneno. Assim, Royals & Horne (1951) fizeram passar nitrito de etila gasoso através de solução alcoólica de d-limoneno passando em seguida ácido clorídrico gasoso úmido. Reitsema (1958) adicionou, simultaneamente, solução de ácido clorídrico em isopropanol e solução aquosa concentrada de nitrito de sódio em solução de d-limoneno em isopropanol.

A ocorrência da reação de deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno para a formação da l-carvoxima se mostrou sempre dependente da presença de bases. Desde Wallach (1982), citado por Simonsen (1953) que utilizou hidróxido de sódio alcoólico, a literatura vem registrando o emprego de bases tais como o metóxido de sódio (Hahn 1909), a piridina (Wallach 1918) e a dimetilformamida (Reitsema 1958). Mais recentemente, Japão (1970b) e Rothbaecher & Suteu (1975) conduziram a deidrocloração com o emprego de uréia.

Para a transformação da l-carvoxima em l-carvona a hidrólise em meio ácido da primeira tem sido conduzida normalmente com o emprego de ácidos minerais em diferentes condições. Reitsema (1958) fez uso de ácido sulfúrico em pH 0,8. Estados Unidos (1966) utilizaram isopropanol e quantidade estequiométrica de um composto carbonílico em presença de ácido fosfórico. Japão (1970b) realizou a hidrólise com ácido sulfúrico e glicoxal à temperatura de 90°C e Japão (1970a) efetuou a hidrólise com solução de ácido sulfúrico em presença de sulfato cúprico pentahidratado como catalisador, à temperatura de refluxo. Verificou-se o emprego, mais raramente, de ácido orgânico como o ácido oxálico, por Royals & Horne (1951).

No presente trabalho adotou-se o esquema geral do primeiro processo não tendo sido o segundo processo objeto de experimentação. A principal contribuição apresentada refere-se à segunda etapa da síntese em que a deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno é realizada em ausência de bases e somente em presença de um solvente adequado, à temperatura controlada.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A matéria-prima utilizada foi o d-limoneno com as seguintes características: n_D^{25} 1,4720; d_{25}^{25} 0,8404 e $\alpha_D^{25} + 93,94^\circ$ e pureza de 88,7% determinada por CGL.

Os reagentes e solventes utilizados são mencionados no decorrer da descrição dos métodos.

Os produtos nitrosocloreto de d-limoneno e l-carvoxima foram utilizados na etapa seguinte após secagem em dessecador com cloreto de cálcio, à temperatura ambiente.

Métodos

Para obtenção do nitrosocloreto de d-limoneno foram utilizados dois métodos.

Método descrito por Royals & Horne (1951): em balão tritubulado de 1 litro de capacidade equipado com agitador mecânico, termômetro e tubo condutor de gás, foram adicionados 68 g (0,5 moles) de d-limoneno e 85 ml de etanol 96°GL e resfriados a -8°C com banho de gelo e sal. Nitrito de etila gasoso foi gerado da seguinte maneira: através de uma ampola de decantação foi gotejada solução contendo 39 ml de ácido sulfúrico concentrado e 33,5 g (0,7 moles) de álcool 96°GL e água em quantidade suficiente para 390 ml sobre uma mistura de 95 g (1,38 moles) de nitrito de sódio, 33,5 g (0,7 moles) de álcool 96°GL e água em quantidade suficiente para 390 ml. O frasco gerador foi aquecido levemente em banho-maria. Depois de todo nitrito ter sido passado através da solução de d-limoneno, adicionaram-se 10 ml de água e a seguir foi passado ácido clorídrico gasoso umedecido, mantendo-se a temperatura do balão reacional entre 0 e -10°C. O ácido clorídrico gasoso foi gerado gotejando-se 114 ml de ácido clorídrico concentrado (1,5 moles) sobre quantidade suficiente de ácido sulfúrico concentrado e passando-se o gás gerado através de frasco lavador contendo ácido clorídrico concentrado. Após se ter completado a adição de ácido clorídrico gasoso, a mistura reacional foi agitada por 30 minutos. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado com etanol 96°GL e secado, obtendo-se 45 g (44,7% de rendimento) de nitrosocloreto de d-limoneno.

Método descrito por Reitsema (1958): em frasco de reação tetratubulado de 3 litros de capacidade, equipado com agitador mecânico e termômetro, foram introduzidos 136 g (1 mol) de d-limoneno dissolvidos em 130 ml de etanol 96°GL. Resfriou-se a 0°C mediante banho de gelo e sal. A seguir, adicionaram-se lenta e simultaneamente, 86,25 g (1,25 moles) de nitrito de sódio dissolvidos em 115 ml de água e 400 ml (4,65 moles) de ácido clorídrico concentrado 36% p/p, dissolvidos em 265 ml de etanol 96°GL. Controlaram-se as adições de tal forma que a temperatura fosse mantida entre 0 e 2°C. A operação durou 4 horas após o que o precipitado obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com

500 ml de etanol 96°GL gelado. Em seguida, o produto foi suspenso em água para remover o cloreto de sódio, filtrado, lavado com 300 ml de álcool gelado e secado, obtendo-se 152 g (75,4% de rendimento) de nitrosocloreto de d-limoneno.

Para a obtenção da l-carvoxima foram utilizados três métodos.

Processo descrito por Wallach (1918): em becher de 400 ml de capacidade foram colocados 100,8 g (0,5 moles) de nitrosocloreto de d-limoneno, 43 ml de piridina e 45 ml de acetona, que foram aquecidos em banho-maria até a solubilização. A seguir o produto foi vertido sobre água gelada, precipitando a l-carvoxima que, depois de filtração e secagem, pesou 66,9 g (81,09% de rendimento).

Processo descrito por Rothbaecher & Suteu (1975): em balão de 2 litros de capacidade, equipado com condensador e agitador magnético, foram introduzidos 78 g (1,3 moles) de uréia e 500 ml de metanol. Adicionaram-se 100,8 g (0,5 moles) de nitrosocloreto de d-limoneno, mantendo-se aquecimento, sob refluxo, de 1 hora. A seguir, o produto foi vertido sobre água gelada, precipitando-se a l-carvoxima, que depois de filtração a vácuo e secagem pesou 50,8 g (61,6% de rendimento).

O método desenvolvido no presente trabalho não faz uso de bases como nos demais procedimentos descritos e a obtenção da l-carvoxima a partir do nitrosocloreto de d-limoneno foi realizada com a utilização apenas do solvente e com um controle rigoroso de temperatura.

Em balão bitubulado de 1 litro de capacidade, equipado com agitador mecânico e termômetro, foram introduzidos 400 ml de etanol 90°GL e a seguir aqueceu-se em banho-maria até 50°C. Adicionaram-se aos poucos 302,25 g (1,5 moles) de nitrosocloreto de d-limoneno, de tal forma que a temperatura interna não ultrapassasse a 60°C. Após o término da adição de todo o sólido, que durou cerca de 3 horas, manteve-se o aquecimento à temperatura controlada por mais 10 minutos e a seguir o produto líquido foi vertido sobre água gelada, agitado, e o precipitado filtrado a vácuo e secado, fornecendo 187 g (75,5% de rendimento) de l-carvoxima.

Alternativamente, com melhores resultados, esta etapa foi realizada tomando-se 201,5 g (1mol) de nitrosocloreto de d-limoneno e suspendendo-se em 400 ml de etanol 96°GL, em balão bitubulado de 1 litro, equipado com agitador mecânico e termômetro. Em seguida, aqueceu-se a mistura controlando o banho-maria até que a temperatura atingisse 50°C, quando se iniciou a reação, observada por mudança de coloração de branco para verde pálido. Controlando-se a tempe-

ratura do banho-maria prosseguiu-se a reação na temperatura de 52-58°C até o desaparecimento total de todo sólido, quando o meio reacional adquiriu coloração amarelo esverdeado. Manteve-se o aquecimento até o desaparecimento da tonalidade verde. O tempo total de reação foi de 3 horas, não se deixando a temperatura interna ultrapassar 60°C. Em seguida, o produto foi vertido sobre água gelada, e o precipitado filtrado a vácuo e secado obtendo-se 162 g (98,2% de rendimento) de l-carvoxima.

Para a obtenção de l-carvona foram utilizados três processos:

Processo descrito por Reitsema (1958): em balão tritubulado de 2 litros de capacidade, equipado com ampola de decantação e aparelho de Clevenger, foram colocados 500 ml de água e 20 ml de ácido sulfúrico 3N. Aqueceu-se com manta aquecedora até a ebulição. Foram adicionados a seguir 60 g (0,36 moles) de l-carvoxima fundida à razão de 2 ml por minuto. O arraste da carvona formada foi mantido a uma velocidade de 8 ml por minuto. A reação durou cerca de 3 horas e para manter o pH entre 0 e 1 foram feitas, de tempos em tempos, um total de 10 adições de 12 ml cada de ácido sulfúrico 3N. Obtiveram-se 40,4 g (74,8% de rendimento) de l-carvona bruta.

Processo de Rothbaecner & Suteu (1975): em balão de 1 litro de capacidade, equipado com condensador e agitador magnético foram introduzidos 10 g (0,06 moles) de l-carvoxima e 30 g de uma solução de ácido sulfúrico a 2% e 2 g de dióxido de chumbo que foram submetidos a aquecimento sob refluxo por 3 horas. A seguir destilou-se com arraste a vapor, obtendo-se 5,75 g (63,2% de rendimento) de l-carvona bruta.

Alternativamente, procedendo-se de forma idêntica à descrita por Reitsema (1958), foram adicionados 22,75 g (0,09 moles) de sulfato cúprico pentaidratado ao balão reacional, obtendo-se, ao final de 3 horas de reação, 45,36 g (83,2% de rendimento) de l-carvona bruta.

A l-carvona bruta foi destilada em aparelho de destilação fracionada a vácuo, recolhendo-se a fração entre 95 e 96°C (12 mm Hg).

O poder rotatório do d-limoneno e da l-carvona foram determinados em polarímetro de limbo Zeiss Winkel 0,01°, equipado com lâmpada de sódio de 589,3 nm, a 25°C, em tubo de 100 mm de comprimento. O índice de refração foi determinado em refratômetro tipo Abbe da Carl Zeiss, a 25°C. A densidade foi determinada em picnômetro Kimble Exax de 10 ml, a 25°C. Os pontos de fusão do nitrosocloreto e da l-carvoxima foram determinados em bloco de Kofler da Reichert. A análise por cromatografia de gás dos produtos intermediários e do produto

final foi realizada em cromatógrafo de gás modelo 2440 da Varian Indústria e Comércio, equipado com programador de temperatura e detector de ionização de chama. Operou-se com coluna de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro x 4 m de comprimento e fase de SE 30 a 5% sobre Chromossorb W na temperatura de 200°C. A temperatura do detector foi de 290°C e o gás de arraste foi o nitrogênio, com vazão de 30 ml/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na preparação do nitrosocloreto de d-limoneno segundo o processo de Royals & Horne (1951), que envolveu geração tanto de nitrito de etila como de ácido clorídrico gasoso, tornou-se necessário um controle preciso na regulação de passagem dos gases, principalmente durante a adição de ácido clorídrico (reação exotérmica). Além da necessidade de manter-se a temperatura dentro dos limites estabelecidos, em torno de -5°C, cuidados tiveram que ser observados para evitar a formação de óxidos de nitrogênio e excesso de ácido clorídrico, que impede a formação do nitrosocloreto sólido (Guenther 1949), o que tornou a reação bastante demorada. Em cinco experiências conduzidas trabalhando-se em escala de 0,5 moles de d-limoneno, a reação teve duração média de 6 horas e os rendimentos de nitrosocloreto obtidos variaram de 43 a 52%.

A transformação de d-limoneno em nitrosocloreto de d-limoneno decorreu satisfatoriamente como descrito por Reitsema (1958). O controle de temperatura não é tão crítico como no processo anterior e a reação pode ser conduzida em menor tempo. Para a operação em escala de 2 moles de d-limoneno, a duração média foi de 4 horas. As experiências foram realizadas com variação de temperatura nas faixas de 0 a 2°C, 2 a 5°C e 5 a 7°C, não se tendo verificado grandes diferenças, observando-se apenas rendimentos um pouco melhores para temperaturas mais baixas. Foram empregadas proporções de d-limoneno e nitrito de sódio de 1:1, 1:1,25 e 1:5 moles, com isopropanol e etanol 96°GL. Com relação a esses solventes, pode-se concluir como proporção ideal a de 1:1,25. n-Propanol e n-butanol foram ainda utilizados como solventes. Os resultados das experiências constam na Tabela 1.

Reitsema (1958) utilizou o isopropanol, entretanto, o etanol 96°GL pode ser empregado com igual resultado, tendo a vantagem de ser mais barato.

TABELA 1. Rendimentos de nitrosocloreto de d-limoneno em função do solvente e da proporção entre os reagentes*.

Solvente	Mol		Rendimento (%)
	Limoneno:NaNO ₂ :HCl		
Isopropanol	1,00	1,00:4,65	56,81 - 63,07
Isopropanol	1,00	1,25:4,65	73,60 - 80,13
Isopropanol	1,00	1,50:4,65	61,36 - 72,00
Etanol 96°GL	1,00	1,00:4,65	49,40 - 55,30
Etanol 96°GL	1,00	1,25:4,65	70,17 - 84,50
Etanol 96°GL	1,00	1,50:4,65	55,39 - 62,70
Etanol 92°GL	1,00	1,25:4,65	39,04 - 57,30
Etanol anidro	1,00	1,25:4,65	69,73 - 78,06
n-Propanol	1,00	1,25:4,65	63,51 - 71,01
n-Butanol	1,00	1,25:4,65	48,46 - 55,77

* Experiências realizadas com 1 e 2 moles de nitrosocloreto de d-limoneno.

Os procedimentos para deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno levando à obtenção de l-carvoxima, como descrito por Wallach (1918) com a utilização de piridina e acetona, resultaram em baixos rendimentos, só decorrendo satisfatoriamente em pequenas escalas. Das experiências de deidrocloração, com 0,02 a 0,5 moles de nitrosocloreto, obtiveram-se rendimentos em torno de 80% de carvoxima, observando-se uma queda de cerca de 50% no rendimento com o emprego de 1 mol de nitrosocloreto de d-limoneno. No processo de Rothbaeher & Suteu (1975), em que foram utilizados o metanol e a uréia com aquecimento sob refluxo, os rendimentos também foram baixos, não se verificando neste caso diferenças nítidas. Trabalhou-se em escalas de 0,2 a 1 mol de nitrosocloreto de d-limoneno. Além da carvoxima sólida, formam-se neste processo, quantidades significativas de um óleo, produto de decomposição do nitrosocloreto. O óleo foi submetido à destilação fracionada, obtendo-se 5 frações. O destilado da fração 2 (p.e. 67-71°C, 12 mm Hg), analisado por CGL, continha principalmente um componente caracterizado como carvona por espectrometria no infravermelho e ressonância magnética protônica, tendo apresentado, entretanto, baixa rotação ótica: $\alpha_D^{25} -38,40^\circ$. Os resultados obtidos das experiências com os dois processos se encontram na Tabela 2.

O uso de temperaturas relativamente altas na deidrocloração do nitrosocloreto mostrou ser altamente desvantajoso, porque se formam produtos secundários indesejáveis que tornam os rendimentos baixos.

TABELA 2. Rendimento de l-carvoxima na deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno com emprego de bases.

Nº de moles de nitrosocloreto de d-limoneno	Rendimento (%)	
	Piridina/acetona	Uréia/metanol
0,02	87,31 - 92,34	
0,20	75,80 - 91,22	46,53 - 59,31
0,50	77,83 - 89,52	49,95 - 61,62
1,00	40,52 - 46,50	38,43 - 45,53

Foi constatado que o controle rigoroso de temperatura nesta etapa da reação é fundamental para um bom rendimento, devendo situar-se na faixa de 50 a 60°C. Assim, no processo desenvolvido no presente trabalho, a deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno foi realizada em condições controladas de temperatura e sob vigorosa agitação. A reação foi conduzida em presença apenas de solvente adequado, etanol, isopropanol ou outro solvente de ponto de ebulição 70-85°C, preferivelmente o primeiro, na temperatura de 52 a 58°C (que corresponde a uma estreita faixa de temperatura), logo após o início da reação, não devendo ultrapassar 60°C. Isto se consegue seja por adição ao solvente do nitrosocloreto de d-limoneno em pequenas porções sob agitação, seja suspendendo-se no solvente a quantidade total de nitrosocloreto de d-limoneno de uma só vez, sob forte agitação, resfriando-se e aquecendo-se alternativamente o meio reacional. Nos dois casos a proporção de nitrosocloreto de d-limoneno e solvente deve ser de 1 para 7 moles. A Tabela 3 mostra a influência da temperatura na deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno para o obtenção da l-carvoxima.

TABELA 3. Influência da temperatura na deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno, sem emprego de bases*.

Faixa de temperatura (°C)	Rendimento médio (%)
85 - 80	46,80
76 - 70	56,02
65 - 60	68,98
58 - 52	85,22

* Experiências realizadas com 1,5 moles de nitrosocloreto de d-limoneno e mesma quantidade de solvente.

Agitação eficiente é imprescindível para evitar uma elevação de temperatura brusca e localizada. Tratando-se de reação exotérmica e muito rápida, cuidados são necessários principalmente quando se trabalha com quantidades maiores. Foi observado que excesso de solvente deve ser evitado e a presença de água é prejudicial, necessitando nesses casos, aumentar-se a temperatura, o que não é conveniente.

Os resultados da transformação da l-carvoxima em l-carvona encontram-se na Tabela 4. Nas experiências de hidrólise foi observado no produto final da reação a presença de carvoxima bem como do carvacrol (produto de isomerização da carvona). A presença em quantidades variáveis desses compostos, que resulta em diminuição do rendimento da l-carvona, decorre das condições de reação onde interferem fatores como: velocidade de adição da carvoxima, velocidade de arraste da carvona formada, pH do meio e pureza da carvoxima utilizada. O emprego de ácido sulfúrico no processo de Reitsemá (1958) forneceu rendimentos satisfatórios. Com o emprego de ácido fosfórico verificou-se ligeira queda no rendimento de l-carvona e aumento do teor de carvoxima. A hidrólise com ácido sulfúrico em presença de sulfato de cobre pentaidratado com refluxo da mistura (Japão 1970a) não mostrou melhores resultados, o mesmo ocorrendo com o uso de dióxido de chumbo (Rothbaecher & Suteu 1975). Melhores rendimentos foram observados com o emprego do sulfato de cobre pentaidratado e arraste da carvona formada, ao invés de refluxo, obtendo-se nesse caso, produto isento de carvacrol.

TABELA 4. Hidrólise ácida da l-carvoxima para a obtenção da l-carvona.

Rendimento	Rendimento bruto (%)	Composição do destilado por CGL (%)			Rendimento l-carvona (%)
		Carvona	Carvoxima	Carvacrol	
H ₃ PO ₄ (arraste)	55,2 - 78,1	61,5 - 79,2	19,5 - 38,5	0,0 - 1,4	48,1 - 53,3
H ₃ PO ₄ c/PbO ₂ (arraste)	52,3 - 65,3	60,2 - 83,7	16,3 - 39,8	0,0 - 2,3	41,1 - 51,6
H ₂ SO ₄ (arraste)	55,2 - 82,4	74,3 - 86,6	8,7 - 22,7	0,0 - 9,4	50,7 - 73,1
H ₂ SO ₄ c/PbO ₂ (refluxo)	52,9 - 67,8	81,8 - 87,5	5,3 - 11,1	1,4 - 8,7	50,4 - 68,1
H ₂ SO ₄ c/CuSO ₄ (refluxo)	51,2 - 53,5	93,6 - 98,5	0,0 - 4,2	1,5 - 2,2	55,1 - 55,5
H ₂ SO ₄ c/CuSO ₄ (arraste)	63,9 - 85,9	76,5 - 89,0	11,0 - 23,5	0,0	57,5 - 80,4

A l-carvona destilada (rendimento em relação ao peso da l-carvoxima original 64,0%) apresentou as seguintes características: α_D^{25} - 59,74° e α_D^{25} - 61,84°; n_D^{25} 1,4965; d_{25}^{25} 0,9661. A análise por cromatografia de gás revelou a presença de um só componente.

As seguintes características são relatadas pela literatura (Simonsen 1953) para a l-carvona natural: α_D^{20} -62,46°; n_D^{20} 1,4988; d_{15}^{15} 0,9652.

CONCLUSÕES

A l-carvona pode ser obtida a partir do d-limoneno comercial, com rendimento líquido de 38 a 49%.

A l-carvona obtida no processo satisfaz as condições para sua comercialização, consideradas as suas constantes físico-químicas, grau de pureza e características organolépticas.

No processo desenvolvido, em três etapas, a melhor forma de preparar o nitrosocloreto de d-limoneno é usar proporção entre reagentes de 1,00:1,25:4,65 moles (limoneno: NaNO_2 : HCl) e etanol a 96°GL como solvente, segundo o processo de Reitsema (1958). Na deidrocloração do nitrosocloreto de d-limoneno para a formação da l-carvoxima, a melhor forma de operar é a de realizar aquecimento controlado (52 a 58°) do composto suspenso em etanol, sem utilização de bases. Para a hidrólise da l-carvoxima para a formação da l-carvona, o melhor procedimento é utilizar-se solução de ácido sulfúrico em pH 0,8, com uso de sulfato cúprico pentaidratado, adicionando a l-carvoxima fundida, aos poucos, e removendo a l-carvona por arraste a vapor à medida que esta se forma na reação.

A l-carvona bruta obtida no processo pode ser purificada mediante destilação fracionada a vácuo.

REFERÊNCIAS

- ALEMANHA OCIDENTAL. 2.263.881. *Carvone*, Jul. 1973, apud *Chem. Abstr.*, 79:P78998g, 1973.
- DÉLEPINE, M.M. Nouvel exemple de transformation d'un pinène actif donné en deux combinaisons inverses optiques: les carvones. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4:1669-73, 1937.
- ESTADOS UNIDOS. 2.796.428. *Carvone*. Jun. 1957, apud *Chem. Abstr.*, 51:P13327c, 1957.

- ESTADOS UNIDOS. 2.837.570. **Method of preparing carvone**, Jun. 1958.
- ESTADOS UNIDOS. 3.293.301. **Preparation of carvone**, Dec. 1966.
- GRÃ-BRETANHA. 2.008.573 A. **Preparation of carvone**, Jun. 1979.
- GUENTHER, E. **The Essential oils**. N. York. D. Van Nostrand., 1949. v.2, p.57, 412.
- HAHN, A. Investigation of monoterpenes. A. Elimination of hydrochloric acid from d-limonene nitrosochloride and a new carvoxime. **Liebigs Ann. Chem.**, **369**:60-2, 1909.
- JAPÃO. 24.770. **Carvone from its oxime**, Aug. 1970a.
- JAPÃO. 29.813. **Carvone**, Sep. 1970b.
- REITSEMA, R.H. Nitrosochloride syntheses and preparation of carvone. **J. Org. Chem.**, **23** 2038-9, 1958.
- ROTHBAECHER, H. & SUTEU, F. Zur umwandlung des im kuemmeloel enthaltenen limonens in carvon. **Parfuem. Kosmetik**, **56**(9):258-61, 1975.
- ROYALS, E.E. & HORNE JUNIOR, S.E. Conversion of d-limonene to l-carvone. **J. Am. Chem. Soc.**, **73** 5856-7, 1951.
- SIMONSEN, J.L. **The Terpenes**. 2.ed., Cambridge, 1953. v.1, p.406.
- TILDEN, W.A. & SHENSTONE, W.A. Isomeric nitroso terpenes. **J. Chem. Soc.**, **31**:554-61, 1877.
- WALLACH, O. Uber das verhalten der nitrosochlorid additions - produkts gegen chlorwasserstoff abspaltende Mittel. **Liebigs Ann. Chem.**, **414**:257-70, 1918.

REFERÊNCIAS