

# Cianoacetato de Etila (CAS No. 105-56-6)

por Lucas Villas Bôas Hoelz

Data de publicação na Web: 16 de Agosto de 2011

Recebido em 15 de Junho de 2011

Aceito para publicação em 28 de Julho de 2011

DOI: [10.5935/1984-6835.20110025](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110025)

Cianoacetato de etila (**1**, Figura 1) é um líquido incolor, irritante, lacrimogêneo, combustível, disponível comercialmente, de fórmula  $C_5H_7NO_2$  e peso molecular 113,11, que apresenta pontos de ebulição (P.E.<sub>760mmHg</sub>) e inflamação em  $206^\circ C^{1,2}$  e  $110^\circ C^3$ , respectivamente, densidade ( $d_4^{25}$ ) 1,0560 e índice de refração ( $n_D^{20,5}$ ) 1,41793. **1** é miscível em etanol, éter etílico e em soluções aquosas básicas.<sup>1,2</sup> Este reagente é muito versátil, pois contém três centros reativos: o grupo nitrila (**A**), o grupo carbonila (**B**) da função éster, cuja reatividade frente à nucleófilos é aumentada pelo efeito indutivo retirador de elétrons do grupo nitrila, e os átomos de hidrogênio (**C**) vizinhos à carbonila (chamada posição  $\alpha$ )<sup>2</sup> e ao grupo nitrila, simultaneamente,

que tem caráter ácido aumentado pelo efeito indutivo

retirador de

elétrons dos grupos nitrila e carbonila (Figura 1). Por ser um composto polifuncional, **1** tem muitas aplicações na síntese de cianoamidas,<sup>4</sup> tiofenos,<sup>5</sup> pirazolopiridinas,<sup>6</sup> pirimidinonas,<sup>7</sup> furanonas,<sup>8</sup> quinolinas,<sup>9</sup> assim como nas reações de formação de ligação carbono-carbono,<sup>10,11</sup> incluindo as reações de adição de Michael<sup>12</sup> e de condensação de Knoevenagel.<sup>13</sup> No entanto, a sua maior aplicação é na produção de adesivos de cianoacrilatos utilizados em veículos

automotores e na indústria eletrônica.<sup>2</sup>

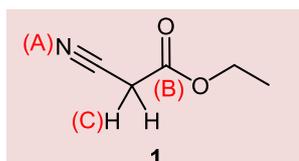
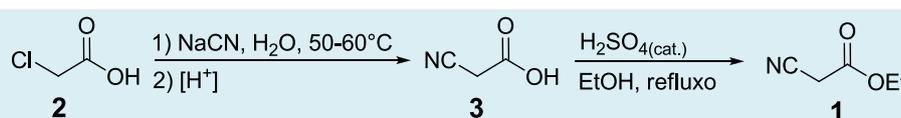


Figura 1. Fórmula estrutural do cianoacetato de etila

O cianoacetato de etila é produzido industrialmente, em uma quantidade anual estimada em 10.000 toneladas métricas, pelas empresas Lonza (Suíça), Hüls (Estados Unidos), Juzen e Tateyama (Japão).<sup>2</sup>

Na síntese industrial de **1** a partir de ácido cloro-acético (**2**) (CAS No. 143-33-9) (Esquema 1), a primeira etapa consiste na reação entre cianeto de sódio e o sal sódico de (**2**), em meio aquoso e



Esquema 1. Síntese industrial do cianoacetato de etila (**1**) a partir do ácido cloro-acético (**2**)

sob aquecimento ( $50-60^\circ C$ ), formando cianoacetato de sódio. Nesta etapa, o gás cianeto de hidrogênio (CAS No. 74-90-8), altamente venenoso, deve ser capturado e neutralizado de forma adequada.<sup>2</sup> Na segunda etapa, a acidificação da solução aquosa do cianoacetato de sódio, seguida de extração com solvente orgânico e evaporação, forma o ácido cianoacético (**3**) (CAS No. 79-11-8). Na última etapa, **1** é produzido a partir da esterificação ácida de (**3**), utilizando uma mistura de etanol

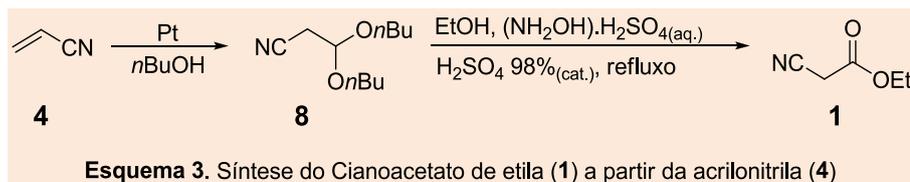
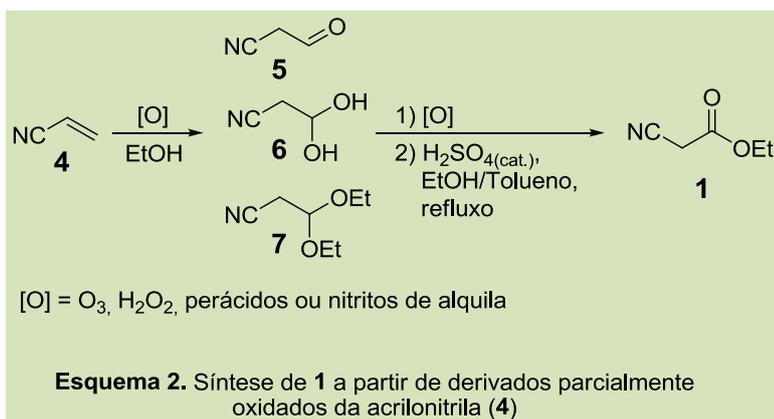
(EtOH) absoluto e ácido sulfúrico concentrado, sob refluxo, gerando água como subproduto, que é retirada do meio reacional por destilação.<sup>2,14</sup>

A molécula-alvo também pode ser sintetizada a partir de derivados parcialmente oxidados da acrilonitrila (**4**) (CAS No. 107-13-1) (Esquema 2), como o cianoacetaldeído (**5**) (CAS No. 6162-76-1) e seus respectivos diol geminal (**6**) e dietil-acetal (**7**), que são oxidados à (**3**), que por sua vez é submetido a reação de esterificação ácida, produzindo **1**<sup>15</sup> (Esquema 2).

Além disso, a síntese de **1** pode ser feita através de um intermediário chave (**8**),<sup>16</sup> produzido também a partir da acrilonitrila (**4**). Nesse processo, o acetal (**8**) reage com EtOH para formar o

composto-alvo, na presença de uma solução aquosa de  $NH_2OH \cdot H_2SO_4$  (CAS No. 10039-54-0), quantidades catalíticas de  $H_2SO_4$  98% e sob refluxo<sup>16</sup> (Esquema 3).

Cianoacetato de etila deve ser manuseado com as devidas precauções, visto que esta substância é classificada como agente irritante quando em contato com pele, olhos e mucosas nasais. Este composto é venenoso por ingestão e moderadamente tóxico pelas vias intraperitoneal e subcutânea. Além disso, este reagente entra em combustão



quando exposto ao aquecimento e à chama, pode reagir com materiais oxidantes e produz vapores tóxicos e inflamáveis quando em contato com água. A decomposição deste composto por aquecimento ou por contato com ácidos emite vapores de cianeto de hidrogênio altamente tóxicos.<sup>17</sup>

### Referências bibliográficas

<sup>1</sup> O'Neil, M.J.; Heckelman, P. E., Koch, C. B.; Roman, K. J.; Kenny, C. M.; D'Arecca, M. R. *The Merck Index* 14<sup>th</sup> Ed.; Merck Research Laboratories: New York, **2006**, 648.

<sup>2</sup> Pollak, P.; Romeder, G. Malonic acid and derivatives. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Wiley-Interscience: Online Library, **2000**. [CrossRef]

<sup>3</sup> Sítio do Chem YQ. Disponível em: <<http://www.chemyq.com/en/xz/xz1/8313xplcr.htm>>. Acesso em: 27 julho 2011.

<sup>4</sup> Price, K. E.; Larrive'e-Aboussafy, C.; Lillie, B. M.; McLaughlin, R. W.; Mustakis, J.; Hettenbach, K. W.; Hawkins, J. M.; Vaidyanathan, R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2003. [CrossRef] [PubMed]

<sup>5</sup> Balamurugan, K.; Perumal, S.; Reddy, A. S. K.; Yogeewari, P.; Sriram, D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6191. [CrossRef]

<sup>6</sup> Zhang, X. Y.; Li, X. Y.; Fan, X. S.; Wang, X.; Wang, J. J.; Qu, G. R. *Chinese Chem. Lett.* **2008**, *19*, 153. [CrossRef]

<sup>7</sup> Sheibani, H.; Seifi, M.; Bazgir, A. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 1055. [CrossRef]

<sup>8</sup> Wu, Z.; Huang, X. *Synthesis* **2007**, 45. [CrossRef]

<sup>9</sup> Devi, I.; Baruah, B.; Bhuyan, P. J.; *Synlett* **2006**, 2593. [CrossRef]

<sup>10</sup> Wang, X.; Guram, A.; Bunel, E.; Cao, G.-Q.; Allen, J. R.; Faul, M. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *73*, 1643. [CrossRef] [PubMed]

<sup>11</sup> Takaya, H.; Ito, M.; Murahashi, S. -I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10824. [CrossRef] [PubMed]

<sup>12</sup> Gu, C. -L.; Liu, L.; Sui, Y.; Zhao, J. -L.; Wang, D.; Chen, Y. -J. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2007**, *18*, 455. [CrossRef]

<sup>13</sup> Gawande, M. B.; Jayaram, R. V. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 931. [CrossRef]

<sup>14</sup> Inglis, J. K. H. *Org. Synth.* **1941**, *1*, 254. [Link]

<sup>15</sup> Bulls, R.; Fellmann, J. S.; Periana, R. A.; WO 9,212,962 **1992**. [Link]

<sup>16</sup> Matsui, K.; Uchiumi, S.; *US Patent* 4,438,041 **1984**. [Link]

<sup>17</sup> Lewis, R. J.; *SAX'S Dangerous Properties of Industrial Materials*, 9<sup>th</sup> Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, **1996**.

**Ethyl cyanoacetate (CAS No. 105-56-6)**

**Abstract:** Ethyl cyanoacetate (ECA) is a colorless, irritating, lachrymatory, flammable and commercially available reagent, with boiling point of 206 °C, density 1.0560 and refractive index 1.41793. This reagent is highly versatile and is widely used in organic synthesis. However, its main application is in the production of cyanoacrylate adhesives used in the automobile and electronics industry. ECA is industrially produced by reaction between the chloroacetic acid and sodium cyanide, followed by an acid esterification step. ECA should be handled with appropriate precautions, since it is classified as irritant in contact with skin, eyes and nasal mucosa. In addition, ECA is poisonous when ingested and is moderately toxic by intraperitoneal and subcutaneous ways.

**Keywords:** ethyl cyanoacetate; ECA; cyanoester.

**Resumo:** Cianacetato de etila (CAE) é um líquido incolor, irritante, lacrimogêneo, combustível, disponível comercialmente, apresenta ponto de ebulição 206°C, densidade 1,0560 e índice de refração 1,41793. Este reagente é muito versátil, tendo uma ampla aplicação na síntese orgânica. No entanto, a sua maior aplicação é na produção de adesivos de cianoacrilatos utilizados em veículos automotores e na indústria eletrônica. CAE é produzido industrialmente a partir da reação entre o ácido cloro-acético e cianeto de sódio, seguida por uma etapa de esterificação ácida. CAE deve ser manuseado com as devidas precauções, visto que esta substância é classificada como agente irritante quando em contato com pele, olhos e mucosas nasais. Além disso, CAE é venenoso por ingestão e moderadamente tóxico pelas vias intraperitoneal e subcutânea.

**palavras-chave:** cianoacetato de etila; CAE; cianoéster.



✉ lucashoelz@yahoo.com

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

*Lucas Villas Bôas Hoelz é bolsista de doutorado do programa de pós-graduação em química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Possui graduação em farmácia pela UFRJ (2009). Obteve seu título de mestre em Química pela UFRJ em 2007. Tem experiência na área de síntese orgânica e modelagem molecular, atuando principalmente nos seguintes temas:  $\beta$ -bloqueadores, receptor  $\beta_1$ -adrenérgico, GPCRs, antioxidantes, QSAR, modelagem comparativa e dinâmica molecular. Teve ingresso no curso de doutorado em química pelo Instituto de Química da UFRJ, onde desenvolve sua tese na área de Modelagem Molecular no Laboratório de Modelagem Molecular (LabMMol) sob orientação dos professores Dr. Ricardo Bicca de Alencastro e Dr. Joaquim Fernando Mendes da Silva.*