

# Síntese de Novo Heterociclo Fotoativo Através de Reação de Duff

Ricardo F. Affeldt\* (PG), Diogo S. Corrêa (IC), Dennis Russowsky (PQ), Fabiano S. Rodembusch (PQ)  
(r.affeldt@gmail.com)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970. Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: Benzoxazol, ESIPT, Formilação, Fluorescência.

## Introdução

O 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO), é uma molécula com a síntese já descrita, que apresenta intensa emissão de fluorescência,<sup>1</sup> e de grande interesse para a obtenção de novos materiais fotoativos.<sup>2</sup> A funcionalização desta molécula permite a obtenção de derivados com diferentes propriedades e reatividades, sendo que poucos compostos benzazólicos funcionalizados com o grupo aldeído são reportados ou estão disponíveis comercialmente.

A síntese de Duff para a introdução do grupo funcional aldeído no ácido salicílico consiste na reação deste com hexametilenotetramina (HMTA) sob refluxo por muitas horas utilizando água como solvente, com posterior tratamento complexo e dispendioso.<sup>3</sup>

Neste trabalho, é apresentada a síntese do HBO formilado através da metodologia de Duff adaptada, partindo de insumos baratos e de fácil obtenção.

## Resultados e Discussão

Foram utilizadas duas rotas sintéticas (A e B) para a obtenção do produto desejado (Figura 1).

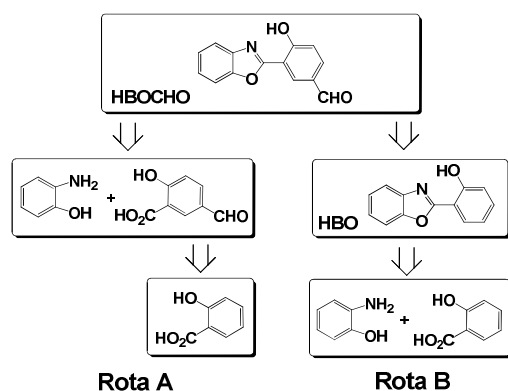


Figura 1. Esquema retrosintético para obtenção do 2-(5'-formil-2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBOCHO).

**Rota A.** Formilação de Duff do ácido salicílico (Tabela 1). Após o tempo indicado, a solução foi tratada com  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  para hidrólise do íon imínio formado. Obteve-se uma mistura dos ácidos 5 e 3-formilsalicílico (ents. 2a e 3a) ou apenas o ácido 5-formilsalicílico (ents. 4a e 5a).

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Formilação do ácido salicílico.

Ent.	Solv.	t (h)	T (°C)	Prod.
1a	H <sub>2</sub> O	16	100	NR
2a	AcOH	7	100	Mist. (40%)
3a	AcOH	7	115	Mist. (40%)
4a	AcOH	8	118	16%
5a	AcOH	10	130	14%

O ácido 5-formilsalicílico foi então reagido com 2-aminofenol,<sup>2</sup> obtendo-se o produto desejado, purificado por cromatografia em coluna (30%).

**Rota B.** Síntese do HBO a partir da reação do 2-aminofenol com ácido salicílico nas mesmas condições da Rota A.<sup>2</sup> O produto foi purificado por cromatografia em coluna (50%). Em uma segunda etapa o HBO foi submetido à formilação de Duff em diferentes condições (Tabela 2). Para todas as reações, obteve-se uma mistura dos produtos 3 e 5-HBOCHO. Os rendimentos estão expressos para o derivado formilado na posição 5 após cromatografia em coluna.

Tabela 2. Formilação do HBO.

Ent.	Solv.	t (h)	T (°C)	Rend.
1b	AcOH	6	118	8%
2b	CF <sub>3</sub> COOH	6	72	15%
3b	Acido Polifosfórico	4	100	34%

## Conclusões

A reação de formilação clássica de Duff demonstrou-se viável uma vez que possibilitou a síntese de um novo heterociclo benzoxazólico formilado através da exploração de duas rotas sintéticas distintas. Apesar dos baixos rendimentos, a versatilidade sintética deste derivado justifica a sua obtenção por estas rotas.

## Agradecimentos

CNPq, Instituto Nacional de Inovação em Diagnósticos para Saúde Pública (INDI-Saúde).

<sup>1</sup> Doroshenko, A.O. *et al. J. Phys. Org. Chem* **2000**, *13*, 253.

<sup>2</sup> Rodembusch, F.S. *et al. J. Lumin.* **2007**, *126*, 728. (e referências citadas).

<sup>3</sup> Duff, J.C.; Bills, E.J. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987.