

Efeito do solvente na obtenção de 2,4,5-trifenilimidazol e 2,4,5-trifeniloxazol a partir da benzila

Marcelo Volpato Marques¹ (PG), Marcelo Machado Ruthner^{2*} (IC), Luiz Antonio Mazzini Fontoura^{2,3} (PQ) e Dennis Russowsky¹ (PQ).

(1) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

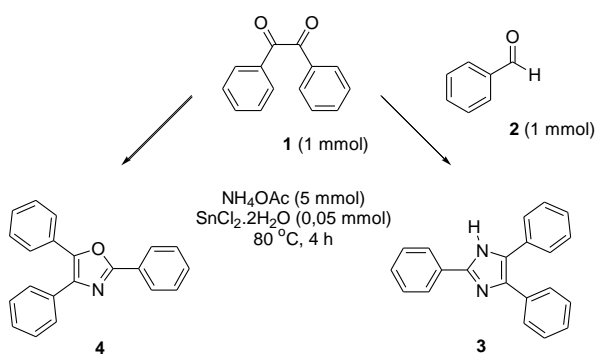
(2) Curso de Química, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA)

(3) Departamento de Engenharia de Processos (DEPROC), Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

Palavras Chave: benzila, 2,4,5-trifenilimidazol, 2,4,5-trifeniloxazol, efeito do solvente

Introdução

Em trabalhos de 1937, Davidson e colaboradores¹ apresentaram um estudo sistemático da síntese de heterociclos nitrogenados por meio da reação da benzila (**1**) com amônia em HOAc. Na presença de benzaldeído (**2**), 2,4,5-trifenilimidazol (**3**) foi obtido como produto majoritário. Na ausência de **2**, 2,4,5-trifeniloxazol (**4**) foi isolado como único produto. Triarilimidazóis são heterociclos bastante estudados devido a suas aplicações tanto na área da saúde quanto em ciência dos materiais. Apesar da semelhança estrutural, triariloxazóis têm sido menos investigados. Nas condições de Davidson, a reação é catalisada pelo ácido usado como solvente. Em nosso grupo de pesquisa, ácidos de Lewis hidratados têm sido utilizados como catalisadores na síntese de heterociclos. Neste trabalho, estudamos o efeito do solvente na obtenção de **3** e **4** a partir da benzila (**1**) na presença de NH₄OAc e SnCl₂·2H₂O. Solventes polares próticos e apróticos foram utilizados. As reações são apresentadas no esquema 1.



Esquema 1. Obtenção do 2,4,5-trifenilimidazol (**3**) e do 2,4,5-trifeniloxazol (**4**) a partir da benzila (**1**).

Resultados e Discussão

As reações foram conduzidas nos seguintes solventes: MeOH, EtOH, *n*-PrOH, MeCN e THF. As condições experimentais estão descritas no Esquema 1. O tempo reacional foi arbitrado em 4 h. Em cada caso, a reação foi interrompida por adição de 4 mL de H₂O sobre a mistura reacional. O sólido obtido foi isolado por filtração à pressão

reduzida e lavado com 10 mL de uma mistura de EtOH/H₂O (1:1). Os solventes usados, suas propriedades e os rendimentos obtidos nas reações são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Efeito do solvente: momento de dipolo (μ), constante dielétrica relativa (ϵ_R)² e rendimento das reações.

solvente	μ (D)	ϵ_R	3	4
MeOH	1,70	32,66	92	44
EtOH	1,69	24,3	78	74
<i>n</i> -PrOH	1,55	20,1	66	73
MeCN	3,92	37,5	87	-
THF	1,75	7,6	81	-

Os solventes testados levaram à obtenção de **3** com rendimentos entre 66 e 92 %. Os solventes com maior constante dielétrica relativa (ϵ_R), MeOH e MeCN, forneceram o produto com rendimentos mais altos. Na série dos álcoois, o rendimento de **3** aumentou também com o valor de ϵ_R . Na ausência do benzaldeído (**2**), o oxazol **4** foi obtido somente quando a reação foi conduzida nos solventes próticos, indicando a necessidade da presença de um ácido de Bronsted no meio reacional. Em MeCN e THF, o material de partida foi recuperado. Ao contrário do que se observou no caso anterior, não parece haver relação entre ϵ_R do álcool e o resultado da reação.

Conclusões

O 2,4,5-trifenilimidazol (**3**) pode ser obtido a partir da benzila (**1**), quando na presença de NH₄OAc, SnCl₂·2H₂O e de benzaldeído (**2**), tanto em solventes polares próticos quanto apróticos. O rendimento da reação aumenta com a constante dielétrica do solvente. A obtenção do 2,4,5-trifeniloxazol (**4**), na ausência do benzaldeído (**2**), por outro lado, é dependente do solvente prótico.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

¹ Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling, M.; J. Org. Chem. **1937**, 2, 319.

² Handbook of Chemistry and Physics, ed. por Lide, D. R., 74 ed; CRC Press: Boca Raton, 1993.