

ANETOLAREN ZENBAIT DERIBATU : SINTESIA ETA ESPEKTROSKOPIAREN BIDEZKO BEREN EGITUREN MUGAPENA

ALBERTO GONZALEZ eta INAKI IRAZABALBEITIA
Kimika Organikoko Departamentua, Kimika-Fakultatea
Euskal Herriko Unibertsitatea
PK-1071. Altza, Donostia, Euskal Herria

(1980.eko Abenduak 3an jasota)

SUMMARY: We have synthesized some Anethole, (E)-1-(4-methoxyphenyl)prop-1-ene, derivatives (See table I) and identified them by NMR and IR spectroscopy. The results of the NMR and IR spectra suit with those which were hoped. (See tables II and III).

Anetola, (E)-1-(4-metoxifenil) prop-1-enoa, oso produktu erabilia da usainemaile gisa sendagai eta elikagai-industrian. Beronen kontsumoak, nahi² eta handia izan, ez ditu produkzio-posibilitateak asetzen; beraz, bere edo, beren deribatuen aplikabide berriak aurkitzeak interes handia izan dezake. Hau dela eta, gure laborategiak anetolaren bromaketan eta ondorengo des-

bromaketan lan egin du. Erreakzio honen bidez jadetsitako emaitzak I. taulan daude eta intsektizida edo nematozida gisa interesa izan lezakete.

Sintesiak ez du oztopo larririk izan lan-metodoari lotzen baxatzaizkio, baina bai sintetizatu tako konposatuak banatzeko eta identifikatzeko. Bromoaren adizioa

eta eliminazioa erdiesteko erabili diren metodoak ohizkoak izan dira.

alderdi esperimental

Geruza fineko kromatografian prestatutako plakek Merch etxeko HF₂₅₄ seg. Stahl delako silize-gela izan dute euskarri gisa. Plaken aktibazioa 105°C-tan 30 minutuz berotuz egin zen (1). Hexano/Bentzeno (1+1) izan zen erabilitako eluitzailea. Errebelaketa ultramore-lanpara baten bidez egin zen.

Kromatografi zutabeak betetze ko Merch etxeko 0,05-0,2 mm silize-gela erabili ziren.

Disolbatzaileak, distilatutako eta lehortutako merkatal disolbatzaileak ziren.

(E)-1-(p-metoxifenil)prop-1-eno (anetol) delako lehengaia DAKSA delako enpresak emandakoa zen. Saiakuntzen arabera, kalitate hutsezkoa, kristaltzeaz lortutakoa, ala kalitate gordinezkoa, distilazioz erdietsitakoa, erabili ziren.

Erabilitako KOH-a, zink-hautsa eta bromoa merkatal erreaktiboak izan ziren.

Urtze-puntua neurtzeko Buchi 3MO tresna erabili zen.

1. Taula

ADIZIO-EMAITZAK	
I	<chem>COc1ccc(CBr)cc1.CBrC</chem>
II	<chem>COc1ccc(CBr)cc1.Br</chem>
III	<chem>COc1ccc(CBr)cc1.BrC</chem>
ELIMINAZIO-EMAITZAK	
IV	<chem>COc1ccc(C=C)cc1.Br</chem>
V	<chem>COc1ccc(C=C)cc1.Br</chem> (E+Z)
VI	<chem>COc1ccc(C=C)cc1.Br</chem> (E+Z)
VII	<chem>COc1ccc(C=C)cc1.Br</chem>
VIII	<chem>COc1ccc(C=C)cc1.Br</chem>
IX	<chem>COc1ccc(C#C)cc1.Br</chem>
X	<chem>COc1ccc(C(=O)C)cc1.Br</chem>
XI	<chem>COc1ccc(C(=O)C)cc1.Br</chem>

Baporaketak Buchi etxeko huts-
-baporagailu birakari baten bi-
dez egin ziren.

Infragorri-espektroak egiteko
bi espektrofotometro-mota erabi-
li ziren: Perkin-Elmer 710-13 de-
lakoa, eta Beckman IR 4250 dela-
koa. Laginak Karbono(IV) kloru-
rotan disolbatu ziren, disolbatza-
learen absortzioa orekatuz, 1 mm
lodierako sodio klorurozko gela-
ka erabili ziren.

Erresonantzia Magnetiko Nukle-
arezko espektroak Varian EH-360
A espektrometroan egin ziren, la-
ginak karbono(IV) klorurotan di-
solbaturik eta tetrametilsilano
(TMS) barnerreferentzia izanik.

*1,2-dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)-
propanoaren sintesia(I)*

50 ml CCl_4 -tan disolbatutako
10 gr (0,0675 mol) anetoli, 0,5
gramo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erasten zaiz-
kio katalisatzaile gisa lehen-
dabizi, ondoren 50 ml CCl_4 -tan
disolbatutako 8 ml (0,01 mol) bro-
mo erasten zaizkio poliki, eragi-
nez eta izotz bainuan. Erasketa
bukatzean disoluzioa bi orduz
berean uzten da. Ondoren $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
-zko disoluzioa ase batez hiru

aldiz ikuzten da, segidan MgSO_4 (s)
-z lehortzeko. Ondoren disolbatza-
lea lurrintzen da baporagailu bi-
rakari batean. Lortutako sirupoa
eterretan birkristaltzen da, 1,2-
dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)
propanoaren eritro eta treo kon-
formeroen 17,9 gr pisatzen duen
nahastea jadetsiz. Etekina 68,6%.
Treo isomeroaren portzentaia, na-
hastean, beti 20% baino txikiagoa
da. Eritro konformeroa eterretako
birkristaltze jarraikiaz banatzen
da. Azken hondakina bi isomeroen
nahastea da. UP 111-112°C (eter/he-
xano 1:1).

*1,2-dibromo-1-(p-metoxifenil)propano-
aren sintesia(II)*

Konposatu hau jadanik deskri-
batuta dago(2) eta gure emaitzak
ados datoz bibliografiaren datue-
kin.

*1,2,2-tribromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)-
propanoaren sintesia(III)*

100 ml CCl_4 -tan disolbatutako
2 gramo ($5,168 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,2 di-
bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)
propanoari 50 ml CCl_4 -tan disol-
batutako 1 ml ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) bro-
mo eta 0,5 gr. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erasten
zaizkio poliki eragipean. Matraze-

ak zilarrezko paperez estalita egon behar du. Erasketa bukatzen denean sistema birfluxuan jartzen da. Honela 35 bat orduz uzten da, 7 orduero 1 ml bromo eta 0,5 gr FeCl_3 erasten zaizkiola (*). Ondoren $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -zko disoluzio ase batez ikuzten da, eta MgSO_4 (s)-z lehortzen. Disolbatzailea baporagailu birakarian lurrintzen da.

Sirupoari geruza fineko kromatografia egiten zaio, fase geldikorra silize-gela eta disolbatzailea Hexano/bentzeno(1:1) nahastea izanik. 1,2 gr 1,2,2-tribromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propano, 55% eta 1 gr 1,2-dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propano, 45% lortzen dira. Etekina 55% UP-96°C (eter).

(E)-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enoaren sintesia(IV)

50 ml eterretan disolbatutako 1,21(3,15 mmol) 1,2-dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propanoari 0,5 gr(7,6 mmol) zink aktibatua erasten zaio poliki eta birfluxuan. Hamar minutu ondoen erreakzioa bukatutzat jotzen da eta nahastea lehendabizi $\text{HCl}(2\text{N})$ -z eta segidan NaHCO_3 -zko disoluzio ase batez ikuzten da. Ondoren disolbatzailea baporatzen da, 0,686

gr. sirupo likido lortuz. Sirupoa (E)-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enoa da. Etekina 96,0%.

(F)-2-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enoaren sintesia(VI)

50 ml eterretan disolbatutako 1 gr (0,0021 mol) 1,2,2-tribromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propanoari 0,5 gr(7,6 mmol) zink aktibatua erasten zaio poliki eta birfluxuan. Erreakzioak sortutako beroaren ondorioz eratzten den birfluxua bukatzen denean, 15 minutuz berotzen da. Ondoren nahastea lehendabizi $\text{HCl}(2\text{N})$ -z eta segidan NaHCO_3 -zko(s)-z disoluzio ase batez ikuzten da. Ondoren disoluzioa MgSO_4 (s)-z lurrintzen da, 0,63 gramo dirupo likidoz lortuaz. Sirupoa (E)-2-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enoa da. Etekina 98%.

(F)-1-bromo-1-(p-metoxifenil)prop-1-enoazko(VII) eta (Z)-2-bromo-1-(p-metoxifenil)prop-1-enoazko(*) (VIII) nahaste bananezinaren sintesia

250 ml amoniako likidotan disolbatutako 0,042 mol(0,3 gr litioaren eta 1 gr sodioaren kasuan) metali 50 ml eterretan disolbatutako $2 \text{ gr}(6,495 \cdot 10^{-3} \text{ mol})$

Elhuyar, 7, 1, 1981

1,2-dibromo-1-(p-metoxifenil)propano erasten zaio poliki. Erasketan bukatu denean nahastea gau osoz lagatzen da, hurrengo egunean 150 gr izotz birrindua eras-teko. Fase organikoa hexano/eter (1:1) nahaste baten bidez erauzi ondoren $MgSO_4(s)$ -z lehortzen da: segidan disolbatzailea distilatzen da, egurats-presiopean lehendabizi eta urponparen hutsean ondoren. Distilazio-hondakina (E)-1-bromo-1-(p-metoxifenil)prop-1-enoa eta (Z)-2-bromo-1-(p-metoxifenil) prop-1-eno konposatuen nahaste bananezinaz osatuta dago. Etekinak 67,8%; lehenengoaren etekin erlatiboa 60% da, bigarrenaren etekin erlatiboa 40%.

1,2-dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propanoaren tratamendua KOH-z

400 ml metanoletan disolbatu tako 10 gr (0,027 mol) 1,2-dibromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propanoari 20 gr (0,34 mol) KOH erasten zaio. Desiratutako emaitzak lortzeko behar den denboraz erreakzioa birfluxutan eta eragipean mantentzen da. Erreakzioa bukatu ondoren uraz ikuzten da eta fase organikoa CCl_4 -z erauzten da. Fase organikoa

$MgSO_4(s)$ -z lehortu ondoren disolbatzailea baporatzen da.

Lortutako sirupoa kromatografi zutabe batetik pasaratzen da fase geldikorra silize-gel eta disolbatzailea hexano/bentzeno (1:1) nahastea izanik. Kromatografi zutabearen bereizketatik jadetsetako zati bakoitzari geruza fineko kromatografia egiten zaio, lehenengo erabilitako fase geldikorra eta disolbatzaile berberak erabiltiaz. Beheko konposatuak erdiesten dira.

Erreakzio-denbora 2 ordu:

a) 1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-ona (X) - Etekinak 16,6% UP-99-100°C (CCl_4).

b) 2-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propan-1-ona (XI) - Etekinak 1% UP 96°C (CCl_4).

c) (E)-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enoa (IV) - Etekinak 16,7%

d) 1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-ino (IX) - Etekinak 0,5%.

Erreakzio-denbora 30 ordu:

a) 2-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)propan-1-ona (XI) - Etekinak 0,5%.

b) (Z)-1-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enozko(V), ete kina 9,3%, (E)-1-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enozko(V) etekina 9,3%, eta (Z)-2-bromo-1-(3-bromo-4-metoxifenil)prop-1-enozko(VI), etekina 7,3% nahaste bananezina.

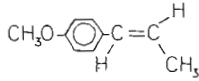
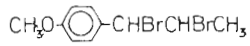
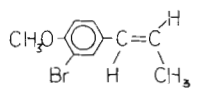
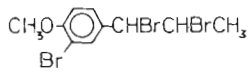
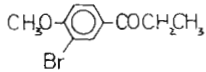
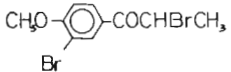
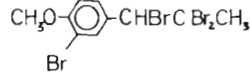
espektroskopi alderdia

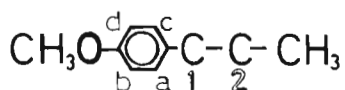
Lortutako emaitzen identifikazioa jadesteko infragorritzko eta

erresonantzia magnetiko nuklearrerako datuak erabili dira. Une berean bibliografian agertzen ez ziren konposatuei espektroskopi datuak aurkitu zaizkie.

II.taulan IG-zko datuak adierazten dira. Aipagarria da antzeko konposatuen absortzioekin datuoen uniformitatea eta koerlazioa.

2.Taula

	$\nu_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{CH=CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{CH_3}	$\nu_{\text{C-Br}}$
	3100 1600	1600		1380	
	3025 3000 830 720	1620		2900 1380	570
	3075 3000 888	1600		2900 1380	
	3050 3000 886 820	1600		2900 1380	590 540
	3000 860	1570	1680	2900 1380	
	3040 840		1675	2975 1390	
	3080 3000 870 815			2950 1380	570 520



		H _a	H _b	H _c	H _d	H ₁	H ₂	-OCH ₃	-C-CH ₃
		2,93 I _{ab} =9,1	3,4	2,93	3,4	3,74 I _{1,2} =15,5	4,1 I _{2,CH3} =5,5	6,33	8,17
		2,89 I _{ab} =9,0	3,37	2,89	3,37	3,02		6,38	7,74
		2,89 I _{ab} =9,0	3,37	2,89	3,37		3,96 I _{2,CH3} =6,8	6,38	8,42
		2,70 I _{1,c} =2,1		3,07 I _{c,d} =8,4	3,49	3,93 I _{1,2} =15,7	4,26	6,32	8,24 I _{1,CH3} =6,64
		2,6 I _{1,c} =2,4		2,89 I _{c,d} =8,0	3,38		3,92 I _{2,CH3} =6,64	6,22	8,12
		2,7 I _{1,c} =2,4		2,89 I _{c,d} =8,0	3,34		3,90 I _{2,CH3} =7,08	6,22	8,30
		2,47		2,76	3,40	3,22		6,16	8,05
		2,46		2,67	3,36	3,56		6,21	7,58
		2,83 I _{1,c} =I _d =2,7	3,28	2,83 I _{1,b} =I _{c,d} =8,7	3,28	5,0 I _{1,2} =10	5,47 I _{2,CH3} =5,92	6,31	8,0
		2,63 I _{1,c} =2,4		2,9 I _{c,d} =8,2	3,35	5,25 I _{1,2} =10,4	5,72 I _{2,CH3} =6,4	6,4	8,03
		2,37 I _{1,c} =2,0		2,64 I _{d,c} =8,5	3,35	4,81		6,22	7,40
		2,08 I _{1,c} =2,2		2,30 I _{c,d} =8,6	3,28		7,19 I _{1,CH3} =7,3	6,14	8,18
		1,92 I _{1,c} =2,08		2,16 I _{c,d} =8,9	3,20		4,97 I _{1,CH3} =5,75	6,09	8,18
		1,81 I _{1,c} =2,5		2,02 I _{c,d} =8,8	3,15			6,03	7,52

III. taulan EMN-zko datuak ađi erazten dira, eta protoi desherdinen lerrakuntzak eta akoplamendu-konstanteak ikus daitezke, Añetolaren eta beronen deribatuen EMN-zko konstanteei buruz ez dago bibliografi informazio handirik eta beraz gure molekulen protoiei lerrakuntzak leporatzeko antzeko protoientzat taulatutako datuak hartu dira kontutan Sistema alifatikoen kasuan C. Pascual (4) eta S.W. Tobey (5) gatatutako metodoa erabiliaz kalkulatu da lerrakuntza. Aldiz, datuok ez dira erabilgarriak izan isomeria etilenikoa egokitzeko unean.

Catalans) "Destilerias Adrian y Klein" (DAKSA) delakoari anetola emateagatik eta Parcelona-ko (Paisos Catalans) "Union Salinera de España S.A." delakoari broma emateagatik eskerrik beroenak ematen dizkiegu.

Donostiako Kimika-Fakultateko Juanjo Añorga laboratzailea eskertzen dugu orobat, erabilitako disolbatzaileak purutzeagatik.

Taulak marrazten, Miquel Angel Irazabalbeitiak pasa dituen hamaika orduak esbertu beharrean gaude.

eskertzak

Benicarlo-ko (Castellon, Paisos

(* EMN-z 35 ordutan etekin maximoa lortzen dela ikusten da; denborarekin erreakzioak ez du aurrera egiten.

ERREFERENTZIAK:

- (1) Randerath K., "Thin Layer Chromatography", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Academia Press, New York (1963), p 24.
- (2) Fahey R.C., Scheider H.J., J. Am. Soc., 90, 16, (1968)
- (3) Lozach N., Denis M., Memoires presentes a la Societe Chimique (1953).
- (4) Pascual C., Meier J., Simon W., Helv. Chim. Acta. 49, 164, (1966).
- (5) Tobey S.W., J. Org. Chem., 39, 1281, (1969).