

BIS(3,4-DIMETOXIFENIL) DIZETONAREN ISOLAKETA ETA IDENTIFIKAZIOA KON- POSATU AROMATIKOEN BROMAZIO- -ERREAKZIO BATEAN

ESTHER DOMINGUEZ eta CARMEN IRIONDO

Kimika Organikoko Laborategia. Kimika Departamentua

ZIENTZI FAKULTEA. EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA. P.K. 644-BILBO

SUMMARY: Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)diketone(II) was isolated by oxidation reaction of the (3,4-dimethoxybenzyl(3,4-dimethoxyphenyl)ketone(I), using bromine in acetic acid. Compound(II) was identified by H^1 NMR, IR, UV, and EM spectroscopy.

Sarrera

Bromo-aril deribatuak, tarteko konposatu bezala erabiltzen dira alkaloide aporfinikoen fotosintesian. Beren erdiespena saiatzera-koan (II) konposatu dizetonikoa isolatua izan zen, oxidazio alkiliko baten ondorioz.

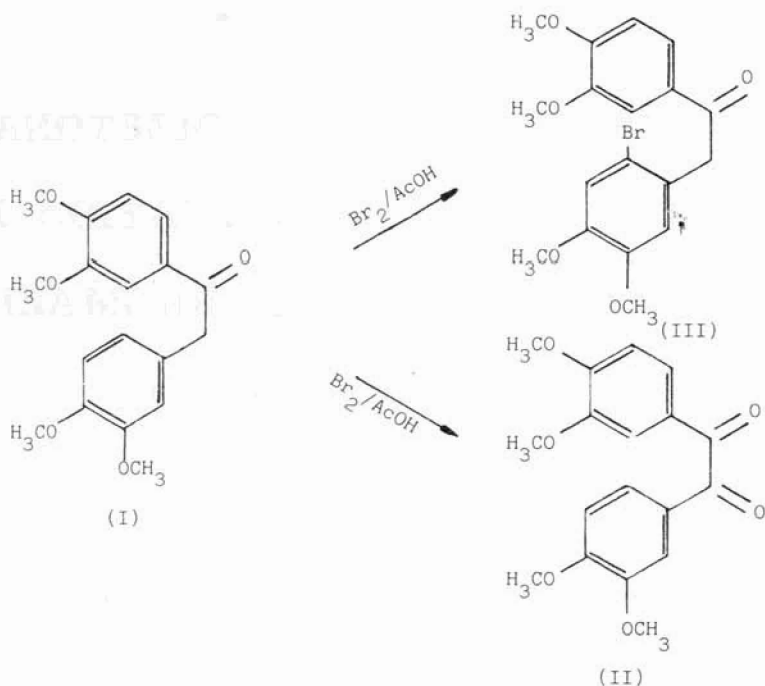
Emaitzak eta eztabaida

Bromazio aromatikoko baldintzetan (I), 3,4-dimetoxibenzil (3,4-dimetoxifenil) zetona (I) delako-

aren bromazioa egiten saiatzera-koan ondoko hau egiaztatu zen: gehiengoan zegoen konposatu bat lortzen zela, zein zutabe-kromatografiaren bidez isolatu ondoren identifikatu bait zen, 1,2-dizetona egitura azañduz, espero zitekeen 2-bromo-4,5-dimetoxibenzil (3,4-dimetoxifenil) zetona (III) delakoaren ordez.

Honela, konposatu isolatuaren analisi espektroskopikoa H^1 EMR, UM, IG, ME eta bere analisi elementalezko datuak kontutan hartuz, beretzat Bis-(3,4-dimetoxifenil) di-

zetona(II) egitura proposatzea era baki zen.



Emaitza hau justifikatzeko, 3,4-dimetoxibentzil(3,4-dimetoxifenil) zetona(I) delakoaren metileno talde eraginkorrak, izaera ionikoko erreakziobide baten (2) bidezko oxidazio bat paraitu izan duela suposatzen da. Era erradikaleko oxidazioaren posibilitatea alboratzen da, zeren erradikalak ez formatzeko moduko baldintzetan egitiko azterketetan emaitza berdinak lortu bait ziren.

Corey eta lag^{*}-ek ere erreakziobide ionikoa proposatu zuten desoxibentzoinareneko oxidazio-erreakzioaren kasurako (bentziloa lortzeko), katalisatzaile gisa selenio oxidoa erabiliz.

* lagunak.

Beraz, baldintza hauetan lortutako emaitzen arabera, argi dago aril-bromazioaren ordez alkil oxidazioa dela erreakzio nagusia.

Atal experimentalak

Hiru ahodun matrize biribil baten ahoetan banan bana hoztaila, termometroa eta adizio-inbutua ipini ondoren, matrizearen barruan Merck etxeko 200 ml azido azetiko glazial eta (I) zetona (8,43 gr; 0,026 mol) ipintzen dira eragingailu magnetikoz irabiatuz.

Horrela lortutako disoluzioaren gainera 27ml azido azetiko gla-

zial eta 1,4 ml bromoz osatutako nahastea tantakatzen da, berrogei minututan zehar.

Erreakzioaren aurrerapena geruza fineko kromatografiaz (g.f.k.) jarraitzen da (silize-gelezko GF 254 kromatofolioak; eluitzailea CHCl_3 / MeOH, 9:1; errebelatzailea: ultramorea). Erreakzioa 2 ordutan burutzen da.

Soberako bromoa eta disolbatzailea presio baxupean baporatu eta gero, hondarra ur-izotzezko nahaste batean isuri eta kloroformoz erauziten da.

Ondoren, produktuaren kromatografia egiten da, silize-gelezko zutabea eta bentzeno/kloroformozko eluitzailea erabiliz, lortutako produktu nagusia (II) dizetona izanik.

Azkenik, metanol/etanol (7:3) nahastean birkristaltzen da (4,47 gr; %53). Urtze puntua: 220-222°C.

Datu espektroskopikoak

IG (CHCl_3) : 1655 cm^{-1} (C=O)

^1H EMR (DCCl_3) : ppm 3,95 (s, 12H, -OMe) ; 6,8-7,7 (m, 6H, -Ar)

UM (CHCl_3) : 285 eta 327 nm

ME : m/e 330 (%7,5), m/e 165 (%100), m/e 137 (%10,4)

Erreferentziak

- (1) - C. Casagrande, L. Canonica, J. Chem. Soc. Perkin Transactions, I, 17, 1647 (1975)
- (2) - K. B. Sharpless and K. M. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 98, 300 (1976)
- (3) - E. J. Corey and J. P. Chaefer, J. Am. Chem. Soc., 82, 918 (1960)