

# Diariletanodionen erabilpen sintetikoak. 4-ordezkatutako 3-arilisokinolinen sintesirako perspektiba berriak

D. Badia, E. Dominguez, P. Martinez\*  
eta I. Tellitu

Kimika Organikoko Laborategia.  
Kimika Saila. Zientzi Fakultatea.  
Euskal Herriko Unibertsitatea. P. K. 644.  
48080 Bilbo.

## Abstract

A synthetic pathway for preparation of the methyl 4-(hidroxyamino)-3,4-bis(3,4-dimethoxyphenil) butanoate is reported. The 1,2-diarylethanodione **5** is found to be an effective and convenient precursor for the above mentioned compound. The described procedure provided **2** in good yields and with a high degree of selectivity.

## Laburpena

**2** Metil 4-(hidroxilamino)-3,4-bis(3,4-dimeto-xifenil) butanoatoaren prestakuntzarako bide sintetikoa ekarri dugu. **5** 1,2-diarileta-nodiona goian aipatutako konposatuaren aitzindari egokia izan daiteke. Aipatutako prozeduraren bidez **2** eskuratu da, etekin altuz eta selektibitate handiz.

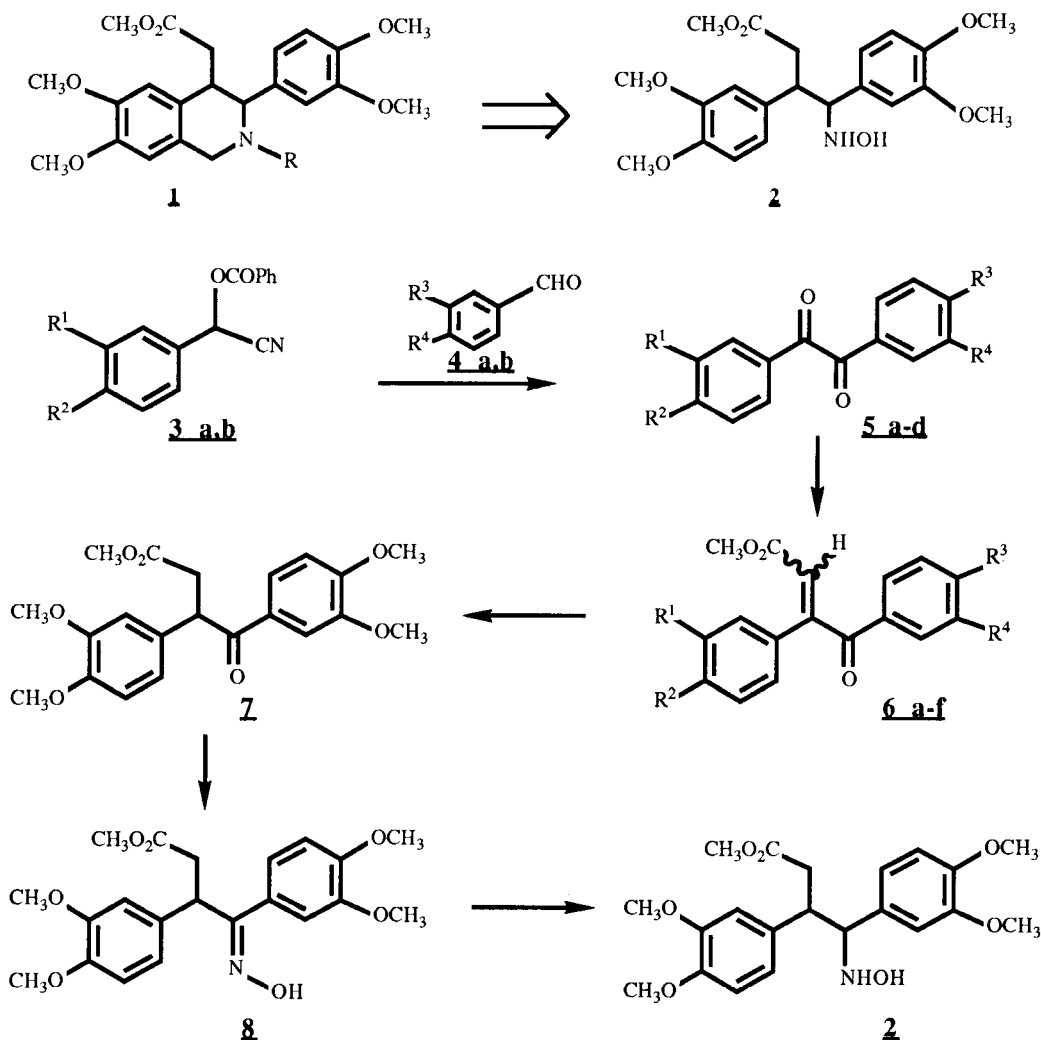
Eratorri isokinolinikoen<sup>1</sup> garapenean daukagun interesarekin jarraituz, sintesi-estrategia berria garatu da. Aipatutako sintesiak, C-4 alkilatutako sistema 3-arilisokinolinikoen<sup>2</sup> pres-takuntza baimentzen du, horretarako diariletanodionen errektibotasunaz baliatu garelarik. Aipatutako 3-arilisokinolinak, berez interesgarriak badira ere, balio handiko beste heteroziklo konplexuagoak eskuratzeko erabil daitezke; protoberberinak<sup>3</sup> eta bentzo[c]fenantridinak<sup>4</sup> eskuratzeko, adibidez. Lan honetan, **2** aitzindariaren sintesia azaldu nahi dugu. Hau, **1** eratorri 4-metoxikarbonil(metil)-

-3-ariltetrahidroisokinolina bihur daiteke, pauso sintetiko bakar baten bidez<sup>5</sup>.

Diseinatutako estrategia sintetikoa ondo-ko eskeman ikus daiteke. Bai simetrikoak eta bai asimetrikoak diren **5** diariletanodionen sintesia, fase transferentziako baldintzen menpean<sup>6</sup> **4** aldehidoa eta **3** babestutako zianhidrinaren arteko erreakzioa eta ondorengo giro atmosferarikoaren menpeko ester bentzilikoaren hidrolisi basikoaren bidez burutu zen **5**. Eratorri hauek bi karbonilo talde dituzte, nitrogeno eta katea karbonoduna sartzeko egokiak direlarik.

Heteroatomoa ezarri aurretik guk burutu-tako saioek<sup>2</sup>, katea bikarbonoduna sartzea egokia dela erakutsi zuten. Horregatik, **5** eratorria Wittig<sup>7</sup> erreakzioaren baldintzen menpean jarri zen, iluroa Ph<sub>3</sub>PCHCOOCH<sub>3</sub> izan zelarik. Erreakzioaren ondorioz **6** konposatuak eskuratu ziren. Erreakzioa selektiboa izan zen, erreakzionakorra molekularen karbonilo talde bat besterik suertatu ez zelarik. **6**-aren ondorengo erredukzioak (H<sub>2</sub>/ Pd-C)<sup>8</sup>, **7** konposatu 2,3-dihidrogenatua eman zuten.

Nitrogeno-atomoa ezartzeko, **7** konposatua, piridinaz disolbaturik, hidroxilaminaz erreakzionarazi zen<sup>9</sup>. Erreakzioaren ondorioz lortutako **8** konposatua hidrogenazio katalitikorako baldintzapeko erredukzioaren aurrean<sup>8</sup> geldo agertu zen. Hala eta guztiz ere, sodio zianoborohidruoaren presentzian<sup>10</sup> erreakzioa aurrera joan zen eta, molekularen ester taldea aldatu gabe utzirik, dagokion **2** hidroxilamina eskuratu zen.



Sintetizaturiko konposatuak ondoko taulan ikus daitezke:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-	-
<b>3b</b>	OCH <sub>2</sub> O		-	-
<b>4a</b>	-	-	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>4b</b>	-	-	OCH <sub>2</sub> O	
<b>5a/6a</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>5b/6b</b>		OCH <sub>2</sub> O		OCH <sub>2</sub> O
<b>5d/6d</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> O	
<b>6e</b>	OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	

## Atal esperimentalak

Airetan eta giro hezean sentikortasuna erakutsi zuten erreakzioak, argon lehor eta desoxigenatuaren menpean burutu ziren. Erabilitako beirazko materiala 150 °C-tan gau osoan lehortu, berotan mihizatu eta argon lehorrezko korrontearen menpean hozten utzi zen lanari ekin baino lehen. Disolbatzaile edo disoluzioen transferentziak xiringaren bidez edo *via cannula* egin ziren<sup>11</sup>. Disolbatzaileen garbiketa eta lehorketa, bibliografian deskribaturiko metodoen arabera gauzatu zen<sup>12</sup>.

Urtze-puntuak Büchi aparatuan zehaztu dira, zuzenketarik egin gabe daudelarik. Espektror infragorriak (IG) Perkin-Elmer R-1430 espektrofotometroan erregistratu dira. Lagin solidoak potasio bromurozko pastilatan eta likidoak potasio bromurozko leihoen arteko filmean prestatu dira. EMN espektroak Bruker AC-250 (<sup>1</sup>H-rako 250 MHz-etan eta <sup>13</sup>C-rako 62.83 MHz-etan) aparatuan burutu dira. δ Lerrakuntza kimikoak ppm-tan eta J akoplamendu konstanteak Hz-etan eman dira. Erabilitako disolbatzailea deuteratutako kloroformoa izan da, barne-erreferentzia gisa kloroformoa erabilirik. <sup>13</sup>C-EMN-ren kasuan, karbono primario, sekundario, tertziario eta koaternarioen esleipena DEPT esperimentuen bidez burutu da. Geruza fineko kromatogra-

fiak (g.f.k.) Merk GF<sub>254</sub> silize-gelezko 0.2 mm-ko lodierako mikroplaketan egin dira, errebelatzaile gisa argi ultramorea (λ=254 eta 366 nm) eta Dragendorff erreaktiboa erabili direlarik. Presiopeko zutabearen egindako bereizketa kromatografikoak burutzeko, Merk 60 (30-400 mesh) silize-gela erabili da. Disolbatzaileen hutsezko lurrinketak Büchi RE-111 ebaporagailu birakarian burutu dira.

## 2-BENTZOILOXI-2-ARILAZETONITRILOAREN (3) SINTESIA. PROZEDURA OROKORRA.

20 Mmol aldehido **4** 3ml bentzoil kloruroz (25 mmol) nahastu zen eta aldehidoa disolbatzeko behar den beste diklorometano gehitu zen (2 ml gutxi gora-behera). Denari, magnetikoki irabiatuta eta izotz bainuan jarrita, 6 ml uretan 2g potasio zianurozko disoluzioa tantaka gehitu zitzaion. 15 Mg TEBA (trietilbentzilamonio kloruroa) gehitu ziren eta bi faseak osatutako sistema magnetikoki irabiatu zen giro-tenperaturan. Erreakzioaren bukaera g.f.k.-ren bidez egiaztatu zen. Erreakzioa bukatu zenean urarekin nahastu zen eta ur fasea diklorometanoz erauzi zen. Erauzitakoa, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidroz lehortu eta presio txikiaren menpean kontzentratu egin zen. Presiopeko kromatografiaren bidez bereiztu zen eta lortutako olio eta etanoletan kristaldu zen.

## 2-Bentzoiloxi-2-(3,4-dimetoxifenil)-azetonitriloa (3a):

Eluitzaile kromatografikoa: Hex:AcOEt 7:3.

Errendimendua: % 88

Urtze-puntua: 70-71 °C

IG: ν (cm<sup>-1</sup>): 1730 (CO),

<sup>1</sup>H-EMN: δ (ppm): 3.90 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.61 (1H, s, CH), 6.91 (1H, J<sub>o</sub>8.31, H-5), 7.09 (1H, d, J<sub>m</sub>2.14, H-2), 7.19 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.31, J<sub>m</sub>2.1, H-6), 7.45 (2H, m, H-3', H-5'), 7.53 (1H, m, H-4'), 8.45 (2H, m, H-2', H-6').

<sup>13</sup>C-EMN: δ (ppm): 55.93 (OCH<sub>3</sub>), 55.99 (OCH<sub>3</sub>), 63.29 (CH), 110.70 111.14 (C-5 eta C-2), 116.30 (CN), 121.13 (C-6), 124.07 (C-1),

128.14, 128.54, 129.96 (C-1', C-2', C-3', C-5' eta/edo C-6'), 133.95 (C-4'), 149.43, 150.68 (C-3 eta C-4), 164.61 (CO).

2-Bentzoiloxi-2-(3,4-metilendioxi-fenil)azetonitriloa (**3b**)<sup>6</sup>:

Errendimendua: % 87

Urtze-puntua: 53-54 °C (Bibliografian: 51-53 °C).

2-BENTZOILOXI-1,2-DIARILETANONEN SINTESIA. PROZEDURA OROKORRA.

**3** Zianhidrinaren mmol bat bentzenotan (2-4 ml) disolbatu zen eta 15 mg TEBA eta 2ml sodio hidroxidozko % 50 disoluzioa gehitu ziren. Bi faseak osatutako sistema, magnetikoki irabiatuta, 15 minutuz argon atmosferaren menpean utzi zen. Disoluzio hau izotz bainuko tenperaturan jarri zen eta 2-4 ml bentzenotan disolbatu **4** aldehidoaren mmol bat gehitu zitzaion xiringa baten bidez. Erreakzioaren jarraipena, g.f.k.ren bidez egin zen eta bukatu zenean disolbatzaile organikoa presio txikiaren menpean zegoela kendu zen. Horri ura gehitu zitzaion eta diklorometanoz erauzi zen. Fase organikoa kendu eta lortutako olio, purifikazio gehiagorik gabe, hurrengo erreakzioan erabili zen.

1,2-DIARILETANODIONEN SINTESIA. PROZEDURA OROKORRA.

Aurreko erreakzioan lortutako olio 40 ml azetonitrilotan disolbatu zen. 16 ml uretan disolbatu 64 mg sodio hidroxidozko disoluzioa tantaka gehitu ziren. Erreakzioaren iharduera geruza fineko kromatografiaren bidez segitu zen eta tartekoa den bentzoinaren desagertu zela baieztatu zenean, disoluzioa iragazi eta kromatografikoki purua zen solido horia lortu zen. Solido hau azetonitrilotan kristaldu zen.

1,2-bis(3,4-dimetoxifenil)etanodiona (**5a**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Errendimendua: % 66

Urtze-puntua: 183-184 °C

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1655 (CO),

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.95 (12H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.83 (2H, d, J<sub>o</sub>8.39, H-5 eta H-5'), 7.43 (2H, dd, J<sub>o</sub>8.39, J<sub>m</sub>1.9, H-6 eta H-6'), 7.54 (2H, d, J<sub>m</sub>1.92, H-2 eta H-2').

1,2-bis(3,4-metilendioxfenil)etano-diona (**5b**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Errendimendua: % 60

Urtze-puntua: 183-184 °C

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1655 (CO).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 6.07 (4H, s, CH<sub>2</sub>), 6.85 (2H, d, J<sub>o</sub>8.5, H-5 eta H-5'), 7.45 (2H, d, J<sub>m</sub>1.67, H-2 eta H-2'), 7.46 (2H, dd, J<sub>o</sub>8.5, J<sub>m</sub>1.67, H-6 eta H-6').

1-(3,4-dimetoxifenil)-2-(3,4-metilendioxfenil)etanodiona (**5d**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Errendimendua: % 62

Urtze-puntua: 149-151 °C

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1659 (CO).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.95 (6H, s, OCH<sub>3</sub>) 6.08 (2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.46 (1H, m, H-6'), 6.81 (1H, d, J<sub>o</sub>9.27, H-5'), 6.88 (1H, d, J<sub>o</sub>8.3, H-5), 7.46 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.3, J<sub>m</sub>1.7, H-6), 7.50 (1H, d, J<sub>m</sub>1.7, H-2), 7.58 (1H, d, J<sub>m</sub>1.8, H-2').

METIL 3,4-DIARIL-4-OXO-2-BUTENO-ATOEN SINTESIA. PROZEDURA OROKORRA.

2 Mmol **5** diariletanodiona eta 3 mmol karboximetilentrifenilfosforano zituen matrizean 10 ml tetrahidrofurano gehitu zen, etanodiona disolbatu gabe gelditu zelarik. Nahastea birfluxu-tenperaturan berotu zen eta etanodionaren hauspeakin horia desagertu zenean erreakzioa amaitutzat eman zen. Disolbatzaile organikoa baporagailu birakarian kendu, ura gehitu eta ur-geruza diklorometanoz erauzi zen. Fase organikoa sodio sulfato anhidroz lehortu eta presio txikiaren menpean kontzentratu zen.

Presiopeko zutabe kromatografia egin ondoren, produktuak olio modura eskuratu ziren.

**6d** eta **6e** konposatuak kasuan datu espektroskopiko eta sintetikoak elkartruka-

garriak dira; erabilitako baliabide espektroskopikoen bidez haien egitura zehaztea ez baitzaigu posible izan.

Metil 3,4-bis(3,4-dimetoxifenil)-4-oxo-2-butenoatoa (**6a**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:EtOAc 9.8: 0.2

Errendimendua: % 85

E/Z erlazioa: 1:3

Urtze-puntua: Olioia

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1740 (CO, ester), 1670 (CO, zetona).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.63 (3H,s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z isomeroa), 3.68 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E isomeroa), 3.84-3.91 (24H, m, OCH<sub>3</sub>, Z eta E isomeroak), 6.10 (1H, s, CH, E isomeroa), 6.40 (1H, s, CH, Z isomeroa), soilik Z isomeroaren protoi aromatikoak: 6.78-6.81 (2H, m, H-5, H-5'), 7.00-7.05 (2H, m, H-2, H-6), 7.39 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.34, J<sub>m</sub>1.93, H-6'), 7.65 (1H, d, J<sub>m</sub>1.93, H-2').

<sup>13</sup>C-EMN:  $\delta$  (ppm): Z eta E isomeroak batera: 51.57 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.77 (OCH<sub>3</sub>), 55.92 (OCH<sub>3</sub>), 55.99 (OCH<sub>3</sub>), 56.08 (OCH<sub>3</sub>), 109.03, 109.68, 109.95, 110.15, 110.60, 111.14, 111.68, 114.80 (C-2', C-5', C-2" eta/edo C5"), 120.12, 120.99, 121.86 (C-6' eta/edo C-6"), 124.62, 126.00, 126.61, 127.07, 128.42, 129.40 (C-2, C-1' eta/edo C-1"), 148.50, 149.14, 149.24, 149.29, 149.86, 151.21 (C-3', C-3", eta/edo C-4'), 152.78, 153.65 (C-4'), 153.92, 155.87 (C-3), 165.61, 166.00 (C-1), 194.33, 195.28 (C-4).

Metil 3,4-bis(3,4-metilendioxfenil)-4-oxo-2-butenoatoa (**6b**):

Errendimendua: % 82

E eta Z isomeroak presiopeko zutabe kromatografiaren bidez bereiztu ziren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: EtOAc 9.8:0.2)

E isomeroa:

Errendimendua: % 62

Rf: 0.8

Urtze-puntua: Olioia

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1730 (CO, ester), 1660 (CO, zetona).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.69 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.96 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6.04 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6.08 (1H, d, J<sub>o</sub>8.05, H-5'), 6.82 (1H, d, J<sub>o</sub>8.10, H-5"), 6.87 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.05, J<sub>m</sub>1.60, H-6'), 6.93 (1H, d, J<sub>m</sub>1.60, H-2'), 7.40 (1H, d, J<sub>m</sub>1.50, H-2"), 7.49 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.05, J<sub>m</sub>1.5, H-6").

<sup>13</sup>C-EMN:  $\delta$  (ppm): 51.57 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 101.20(CH<sub>2</sub>), 101.95 (CH<sub>2</sub>), 107.78, 107.97, 108.85(C-2', C-5', eta/edo C-5"), 120.43, 122.66 (C-2' eta C-6"), 129.79 (C-6'), 130.73, (C-2), 127.28 (C-1"), 147.35, 148.11, 148.25, 152.35, 152.99, (C-1',C-3, C-3', C-3", C-4' eta/edo C-4"), 165.52, (C-1), 193.50, (C-4).

Z isomeroa:

Errendimendua: % 20

Rf: 0.7

Urtze-puntua: Olioia

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1720 (CO, ester), 1660 (CO, zetona).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.64 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.99 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6.02 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6.35 (1H, s, H-2), 6.74-6.81 (2H, m, H-5' H-5"), 6.93 (1H, dd, J<sub>o</sub>8.2, J<sub>m</sub>1.8, H-6'), 6.99 (1H, d, J<sub>m</sub>1.8, H-2'), 7.43-7.46 (2H, m, H-2", H-6").

<sup>13</sup>C-EMN:  $\delta$  (ppm): 51.76 (COOCH<sub>3</sub>), 101.67(OCH<sub>2</sub>O), 101.88 (OCH<sub>2</sub>O), 106.43, 107.99, 108.13 (C-2', C-5', C-2" eta/edo C-5") 115.05 (C-6"), 122.32, 125.83, 128.12, 130.84 (C-2, C-1', C-1" eta/edo C-6'), 148.28, 148.41, 149.72 (C-3', C-3" eta/edo C-4"), 152.19, 155.47 (C-3 eta C-4'), 165.62, (C-1), 194.61, (C-4).

Metil 3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(3,4-metilendioxfenil)-4-oxo-2-butenoatoa (**6d**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Errendimendua: % 50

Urtze-puntua: Olioia

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1720 (CO, ester), 1665 (CO, zetona).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.63 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

Z isomeroa), 3.68 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E isomeroa), 3.84-3.95 (12H, m, OCH<sub>3</sub>, Z eta E isomeroak), 5.95-6.03 (4H, m, CH<sub>2</sub>, Z eta E isomeroak), 6.08 (1H, s, C-2, Z isomeroa), 6.38 (1H, s, C-2, E isomeroa), 6.76-7.02 (8H, m,

H-2, H-5, H-6, H-5', Z eta E isomeroak), 7.40-7.52 (4H, m, H-2', H-6' Z eta E isomeroak).

Metil 4-(3,4-dimetoxifenil)-3-(3,4-metilendio-xifenil)-4-oxo-2-butenatoa (**6e**):

Eluitzaile kromatografikoa: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Errendimendua: % 76

Urtze-puntua: Oliao

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1730 (CO, ester), 1610 (CO, zetona).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 3.62 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z isomeroa), 3.69 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E isomeroa), 3.90-3.94 (12H, m, OCH<sub>3</sub>, Z eta E isomeroak), 5.96 (2H, s, CH<sub>2</sub>, E isomeroa), 5.97 (2H, s, CH<sub>2</sub>, Z isomeroa), 6.10 (1H, s, CH, E isomeroa), 6.37 (1H, s, CH, Z), soilik E isomeroaren protoi aromatikoak: 6.73-7.00 (4H, m, H-2, H-5, H-6, H-5'), 7.48-7.52 (2H, m, H-2', H-6').

(**7**) METIL 3,4-BIS(3,4-DIMETOXIFENIL)-4-OXOBUTANOATOAREN ERAKETA.

Metanolez disolbaturiko metil 3,4-bis(3,4-dimetoxifenil)-4-oxo-2-butenatoa % 10eko Pd/C katalizatzailearekin batera hidrogenazio katalitikoaren ontzian kokatu zen. Nahastea hidrogenozko 2 atmosferen menpean irabiatu zen, g.f.k.ren bidez (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 9:1) hasierako produktua desagertzea baieztatu arte. Purifikazioa presiopeko zutabe kromatografiaren bidez burutu zen (Hex:AcoEt 7:3), errendimendua: % 63. Produktua olio modura lortu zen.

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1740 (OCO), 1675 (CO).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 2.64 (1H, dd, J<sub>AB</sub>16.79, J<sub>AX</sub>5.01, CH<sub>2</sub>), 3.28 (1H, dd, J<sub>AB</sub>16.79, J<sub>BX</sub>9.60, CH<sub>2</sub>), 3.58 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.95 (1H, dd, J<sub>AX</sub>5.01, J<sub>BX</sub>9.60, CH), 6.70-6.81 (4H, m, H-5, H-2', H-5' eta/edo H-6'), 7.48 (1H, s, H-2), 7.59 (1H, d, J=8.42, H-6).

<sup>13</sup>C-EMN:  $\delta$  (ppm): 38.62 (CH<sub>2</sub>), 51.54 (COOCH<sub>3</sub>), 55.54, (OCH<sub>3</sub>) 55.59 (OCH<sub>3</sub>), 55.65 (OCH<sub>3</sub>), 55.73 (OCH<sub>3</sub>), 87.34 (CH), 109.74, 110.33, 110.69, 111.31 (C-2', C-5',

C-2" eta/edo C-5"), 120.14, 123.42 (C-6' eta/edo C-6"), 128.85 (C-1'), 130.85 (C-1"), 148.03, 148.60, 149.11 (C-3', C-3" eta/edo C-4"), 152.91 (C-4'), 172.38 (COOCH<sub>3</sub>)176.87 (C=O).

(**8**) METIL 4-HIRDOXIMINIO-3,4-BIS(3,4-DIMETOXIFENIL) BUTANOATOAREN ERAKETA.

Mmol bat **7** eta 6 mmol hidroxilamina zituen matzeari piridina gehitu zitzaion eta magnetikoki irabiatuta dena disolbatu zen. Disoluzioa birfluxutan berotu zen eta hasierako produktua desagertu zela baieztatu zenean (g.f.k., Hex:AcOEt 5:5) erreakzioa bukatutzat eman zen. Piridina, presio txikiaren menpean kontzentratu zen. Lortutako sirupoaren gainean ura gehitu zen eta diklorometanoz erauzi zen. Fase organikoa sodio sulfatoz lehortu eta kontzentratu zen. Konposatuaren bereizketa presiopeko zutabe kromatografiaren bidez egin zen (Hex:AcoEt 5:5).

IG:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3300-3550 (OH),1740 (CO), 1600 (CN).

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 2.71 (1H, dd, J<sub>AB</sub>16.2, J<sub>AX</sub>6.5, CH<sub>2</sub>), 3.17 (1H, dd, J<sub>AB</sub>16.2, J<sub>BX</sub>9.0, CH<sub>2</sub>), 3.64 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3.74, 3.79, 3.81,3.82 (12H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.27 (1H, dd, J<sub>AX</sub>6.6, J<sub>BX</sub>9.0, CH), 6.72-6.81 (4H, m, H-5, H-2', H-5', H-6'), 7.77 (6H, m, H aromatikoak), 7.95 (1H, zabala, OH).

<sup>13</sup>C-EMN:  $\delta$  (ppm): 14.11 (C-2) 38.54 (C-3), 47.37 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.68 (OCH<sub>3</sub>), 51.69 (OCH<sub>3</sub>), 55.73 (OCH<sub>3</sub>), 110.48, 111.10 (C-2', C-5', C-2" eta/edo C-5"), 120.31, 120.71, (C-6' eta/edo C-6"), 125.69 (C-1'), 132.01 (C-1"), 148.06, 148.23, 148.89, 149.08 (C-3', C-4', C-3" eta/edo C-4"), 158.51 (CN)172.47 (C-1).

(**2**) METIL 4-HIRDOXILAMINO-3,4-BIS (3, 4-DIMETOXIFENIL) BUTANOATOAREN ERAKETA.

50 Mmol **8** oxima 3,4 g NaB(CN)H<sub>3</sub> eta 1mg, metilo laranja osaturiko metanolezko disoluzioari 1:1 metanol-azido klorhidriko urtsua

zen disoluzioa gehitu zitzaion, pH-a 3-4 tartean mantendu zelarik (disoluzioaren kolorea gorria deneko tartea). Hasierako produktua desagertu zela baieztatu zenean (g.f.k., Hex: AcOEt 4:6) nahastea presio txikiaren menpean kontzentratu zen. Horri ura gehitu zitzaion eta diklorometanoz erauzi zen. Erauzitakoa sodio sulfato anhidroz lehortu zen eta presio txikiaren menpean kontzentratu zen. Horrela lortutako olio presiopeko kromatografiaren bidez bereiztu zen (Hex:AcOEt 4:6). Errendimendua: % 60. <sup>1</sup>H-EMN espektroaren azterketak bereiztu ez ziren bi diasteroisome-roen eraketa baieztatu zigun, haien arteko erlazioa 1:1 izan zelarik.

<sup>1</sup>H-EMN:  $\delta$  (ppm): 2.5-3.0 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 3.1-3.3 (2H, m, CHCH<sub>2</sub>), 3.52 eta 3.54 (6H, s, OCH<sub>3</sub>, ester), 3.71-3.82 (24H, m, OCH<sub>3</sub>), 4.5-4.9 (2H, m, CHN), 6.0-6.8 (14H, m, NH eta H aromatikoa).

### Esker onez

Egileek EHU-ri eskerrak eman nahi dizkiote ikerketa hau burutzeko emandako diru-laguntzagatik (UPV proiektua, 170. 310-E 125/91).

### Bibliografia

- (1) a) Badía, D., Domínguez, E., Iriondo, C. & Mtnz. de Marigorta, E; Heterocycles, **24**, 1867, (1986); b) Badía, D., Domínguez, E. & Iriondo, C.; Bull. Soc. Chem. Belg., **95**, 207, (1986); d) García, A., Lete, E., Villa, M.J., Domínguez, E. & Badía, D., Tetrahedron, **44**, 6681, (1988).
- (2) Martínez, P., Tellitu, I., Badía, D. & Domínguez, E., Euskal Kimikarien V. bileran aurkeztutako komunikazioa, (1992).
- (3) a) Domínguez, E., Badía, D. & Iriondo, C., J. Heterocycl. Chem., **23**, 1559, (1986); b) Domínguez, E., Badía, D., Castedo, L. & Domínguez, D., Tetrahedron, **44**, 203, (1988); d) Badía, D., Domínguez, E., Lete, E., Villa, M.J., Castedo, L. & Domínguez, D., Heterocycles, **27**, 687, (1988).
- (4) a) Badía, D., Domínguez, E. & Cameno, A.G., XV<sup>th</sup> European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Com. 85, (1992); b) Badía, D., Domínguez, E. & Cameno, A.G., Tetrahedron, (bidalita).
- (5) a) Domínguez, E. & Lete, E., Heterocycles, **20**, 1247, (1983); b) Badía, D., Domínguez, E., Carrillo, L., Cameno, A.G., Mtnz. de Marigorta, E. & Vicente, T., J. Heterocycl. Chem., **27**, 1287, (1990).
- (6) Rozwadowska, M.D., Tetrahedron, **41**, 3135, (1985).
- (7) a) Becker, K.B., Tetrahedron, **36**, 1717, (1980); b) Lomas, J.S., J. Org. Chem., **52**, 2629, (1987); d) Deshmukh, R.S.K. & Paradkar, M.V., Synth. Commun., **18**, 589, (1988).
- (8) Hudlicky, M., "Reductions in Organic Chemistry", Ellis Horwood Limited, England, 1984.
- (9) a) Castedo, L., Iriondo, C., Domínguez, E., Lete, E. & Villa, M.J., An. Quim., **81**, 62, (1984);
- (10) House, H.O. & Lee, L.F., J. Org. Chem., **41**, 863, (1976).
- (11) Brown, H.C., Kramer, G.W., Levy, A.B. & Midland, M.M., "Organic Synthesis via boranes", John Wiley & sons, New York, 1975.
- (12) Perrin, D.D. & Armarego, L.F., "Purification of Laboratory Chemicals", 3. arg., Pergamon Press, Oxford, 1988.