



# Ontwikkeling van omgewingsvriendelike metodologie vir die sintese van gesubstitueerde fenielasynsuurderivate as voorlopers in die sintese van isoflavonoïde

**Author:**

 Tanya Pieterse<sup>1</sup>
**Affiliation:**
<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of the Free State, South Africa

**Correspondence to:**

Tanya Pieterse

**Email:**

pietersetanya@gmail.com

**Postal address:**

PO Box 339, Bloemfontein 9300, South Africa

**How to cite this abstract:**

 Pieterse, T., 2014, 'Ontwikkeling van omgewingsvriendelike metodologie vir die sintese van gesubstitueerde fenielasynsuurderivate as voorlopers in die sintese van isoflavonoïde', *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 33(1), Art. #1015, 2 pages. <http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v33i1.1015>
**Note:**

A selection of conference proceedings: Student Symposium in Science, 27 and 28 October 2012, North-West University, South Africa. Organising committee: Mr Rudi W. Pretorius (Department of Geography, University of South Africa), Dr Etienne Snyders (South African Nuclear Energy Corporation [NECSA]) and Dr Cornie G.C.E. van Sittert (School of Physical and Chemical Sciences, North-West University).

**Read online:**


Scan this QR code with your smart phone or mobile device to read online.

**Development of new 'green' methodology for the synthesis of substituted phenylacetic acid derivatives as precursors to isoflavonoids and related compounds.** Although isoflavonoids display imperative physiological properties, studies aimed at their synthesis have been hampered by tedious processes utilising stoichiometric and sometimes poisonous reagents with, where applicable, no control over the absolute configuration of the product. Addressing this situation in an environmentally benign way, the synthesis of a series of phenylacetic acid derivatives as well as corresponding phenylacetaldehydes through ozonolysis of the appropriate allylbenzene derivatives were investigated, and are reported on in this presentation.

Aangesien isoflavonoïde bekend is vir hulle fisiologiese eienskappe, is verskeie metodes ontwikkel waarmee hierdie klas natuurprodukte berei kan word. Verskeie van hierdie metodes bestaan egter uit 'n aansienlike aantal prosesstappe en vereis meestal die gebruik van swaarmetaal-reagense in stoïgiometriele hoeveelhede, terwyl geen beheer oor die absolute konfigurasie van die produkte uitgeoefen kan word nie (McKillop, Swann & Taylor 1973; Myrbo, Ila & Junjappa 1981).

Alhoewel daar 'n enkele proses vir die sintese van enantiomeries verrykte isoflavonoïde gepubliseer is (Versteeg *et al.* 1995; Van Aardt, Van Rensburg & Ferreira 2001), vereis hierdie proses die beskikbaarheid van fenielasynsuurderivate met substitusiepatrone verteenwoordigend van dié van natuurlike isoflavonoïde. Aangesien hierdie verbindinge nie kommersiël beskikbaar is nie, is hierdie leemte tydens die huidige studie deur middel van die toepassing van omgewingsvriendelike metodologie bestudeer en kon gesubstitueerde fenielasetaldehyde en fenielasynsure deur osonolise van allielbensene berei word.

Ten einde die verlangde allielbensene vir osonolise beskikbaar te stel, is besluit op 'n twee-stappes proses vir die bereiding van hierdie uitgangstowwe, naamlik die sintese van die fenielalkieleter deur middel van Williamson-eter-sintese gevolg deur Claisen-herrangskikking.

Ten spyte daarvan dat die Claisen-herrangskikking 'n goed gevestigde metode vir die sintese van allielbensene vanaf allielfenieleter verteenwoordig, genereer die konvensionele metode groot volumes afvalmateriaal en is dit deur 'n mikrogolfproses vervang. Mikrogolfbestraling (200 °C met drie intervalle van 15 min en 0 W – 200 W variërende krag) van 3-metoksi-allielfenieleter en 3,5-dimetoksi-allielfenieleter het dan ook die gewenste resorsinol- en floroglusinol-tipe allielbensene in uitstekende opbrengs (89% en 88% respektiewelik) opgelewer.

Aandag is vervolgens aan die osonolise van die gesubstitueerde allielbensene bestee en verskillende opwerkmetodes na osonolise is ondersoek ten einde die beoogde fenielasetaldehyde en fenielasynsure te berei. Osonolise van 2-metoksi allielfenieleter en 4-metoksi-allielfenieleter en 3,4-dimetoksi-allielfenieleter met daaropvolgende reduktiewe behandeling met N-metielmorfolin-N-oksied (NMMO) het gelei tot die verlangde asetale in 58%, 88% en 24% opbrengste. Osonolise van allielbensene met twee of meer elektronskenkende substituentte op die aromatiesse ring het egter tot 'n mengsel van produkte gelei waaruit geen produk geïdentifiseer kon word nie. KMR-analises van die reaksiemengsels het daarop gedui dat elektronryke aromatiesse ringe ook deur osoon aangeval word. Nadat die hidrosiegroepe deur 'n elektron-onttrekkende groep (triflaot) beskerm is, was die osonolise proses suksesvol en is 2-(4'-metoksie-2'-trifluorometaansulfonieloksifeniel) asetale in 63%-opbrengs verkry.

Ten einde die fenielasynsuurderivate daar te stel, is die osonolise-reaksies in metanol herhaal wat daartoe gelei het dat die intermediêre zwitterioon deur reaksie met die oplosmiddel gestabiliseer is. Daaropvolgende asetilering en basis-gekataliseerde deprotonering het vervolgens die metielesters

**Copyright:** © 2014. The Authors. Licensee: AOSIS OpenJournals. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License.



van die verlangde gesubstitueerde fenielasynsure in gemiddeld tot hoë (9%, 32% en 91%) opbrengste daargestel.

## Literatuurverwysings

McKillop, A., Swann, B.P. & Taylor, E.C., 1973, 'Thallium in organic synthesis. XXXIII. One-step synthesis of methyl arylacetates from acetophenones using thallium(III) nitrate (TTN)', *Journal of the American Chemical Society* 95, 3340–3343. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00791a043>

Myrboh, B., Ila, H. & Junjappa, H., 1981, 'One-step synthesis of methyl arylacetates from acetophenones using lead(IV) acetate', *Synthesis* 2, 126–127. <http://dx.doi.org/10.1055/s-1981-29358>

Van Aardt, T.G., Van Rensburg, H. & Ferreira, D., 2001, 'Synthesis of isoflavonoids: Enantiopure *cis*- and *trans*-6a-hydroxypterocarpan and a racemic *trans*-pterocarpan', *Tetrahedron* 57, 7113–7126. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00679-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00679-2)

Versteeg, M., Bezuidenhout, B.C.B., Ferreira, D. & Swart, K.J., 1995, 'The first enantioselective synthesis of isoflavonoids: (*R*)- and (*S*)-isoflavans', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 13, 1317–1318. <http://dx.doi.org/10.1039/c39950001317>