

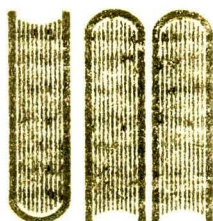
4500

- 8 MAR. 1

V. Bo
M. Montante

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

Clasif.
040.5466
V297s
1983
C.1

Título
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
= LA FLAVONA

REPORTE DEL PROGRAMA DE EVALUACION FINAL.

Autor QUE PRESENTA
MANUEL IGNACIO VARGAS CAZARES
EN OPCION AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

Folio
900133

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1983

I N D I C E

INTRODUCCION	1
MATERIALES Y METODOS	7
METODOS DE PREPARACION	
- Acetato de Fenilo	9
- o-Hidroxiacetofenona	10
- o-Benzoiloxiacetofenona	12
- o-Hidroxidibenzoilmetano	13
- Flavona	14
- METODOS DE CARACTERIZACION	15
- REACTIVOS	18
RESULTADOS	21
DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	27
RESUMEN	30
BIBLIOGRAFIA	31

INTRODUCCION

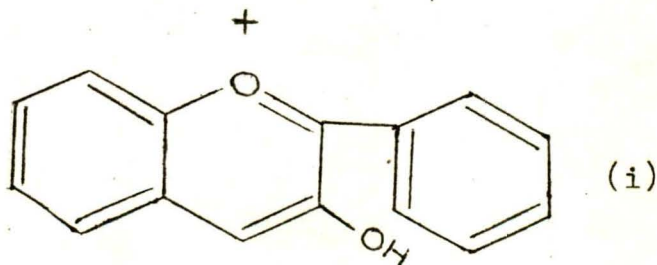
Desde los orígenes del hombre, las plantas han jugado un papel primordial en su vida, ya que satisfacen sus necesidades fundamentales: alimento, salud, vivienda y vestido, además de agradar con sus colores y aromas.

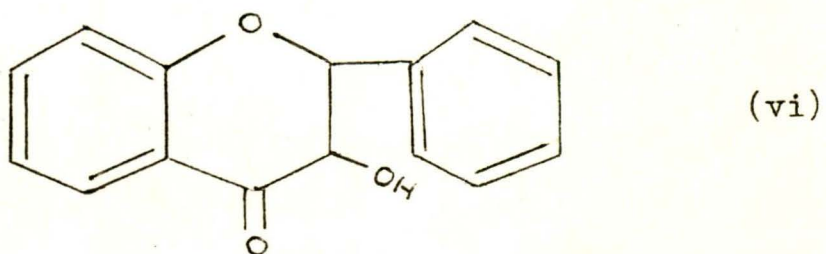
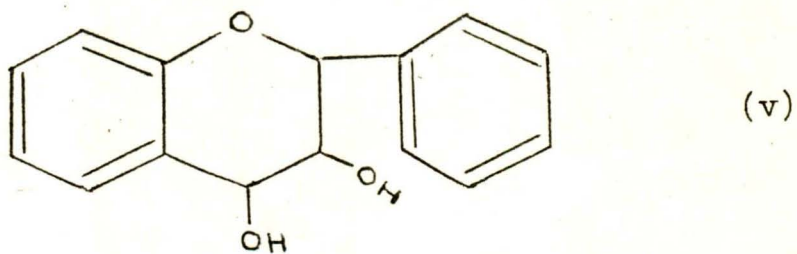
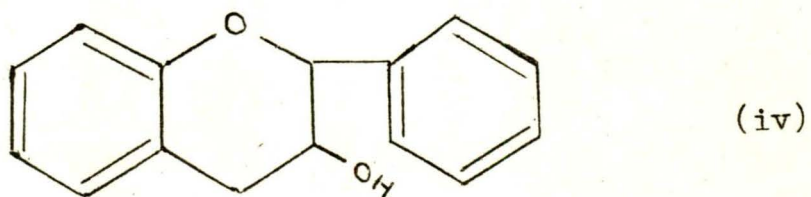
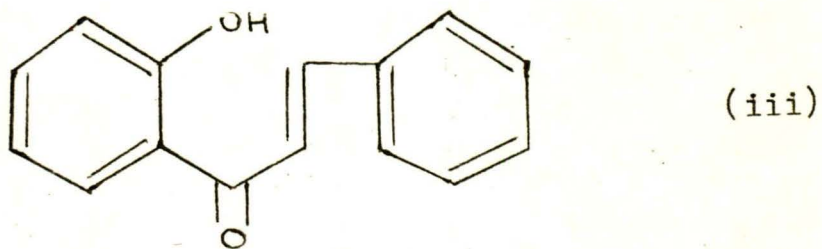
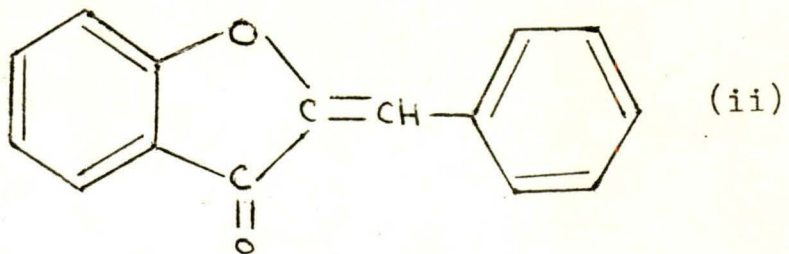
A lo largo de los siglos fué clasificándolas para establecer sus relaciones y con su aplicación sistemática su utilidad, fincandose entonces los esfuerzos en la separación de compuestos puros que en ella se encontraban y que le confe--

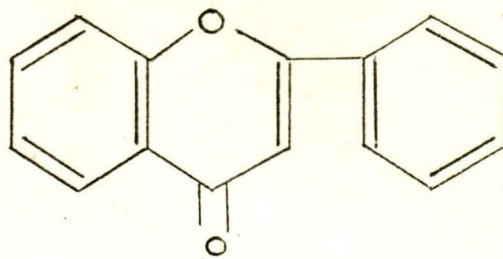
rían propiedades a dicha planta.

El hecho de que algunos compuestos aislados de las plantas tuviesen importancia, ya sea en el aspecto económico o medicinal, hicieron que se avocaran estudios a la preparación de estos en el laboratorio, lo que antes era exclusivo de la naturaleza, comenzando de este modo la Síntesis Orgánica de Productos Naturales.

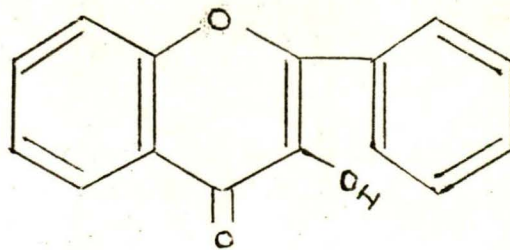
Dentro de los compuestos fenólicos de las plantas, existen algunos que llaman poderosamente la atención, los Flavonoides, que son pigmentos vegetales que se encuentran generalmente en flores, hojas y frutos, poseen un esqueleto carbonado $C_6-C_3-C_6$, en la naturaleza se han encontrado unos 200 ya sea en forma libre, de glicósido o de tanino (1,2,3), dentro de los Flavonoides se encuentran incluidos: Antocianinas (i), Auroras (ii), Calconas (iii), Catequinas (iv), Leucoantocianidinas (v), Flavanoles (vi), Flavonas (vii), Flavonoles (viii), Isoflavonas (ix), Neoflavonas (x) y Flavononas (xi) (4).



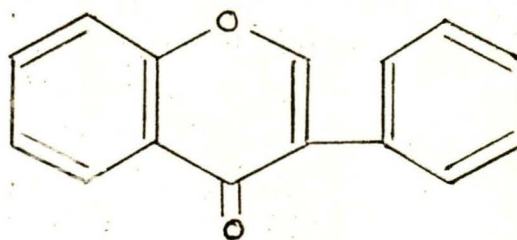




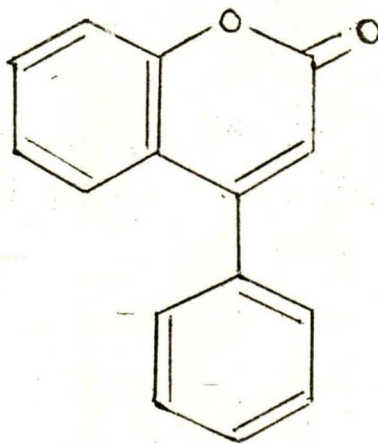
(vii)



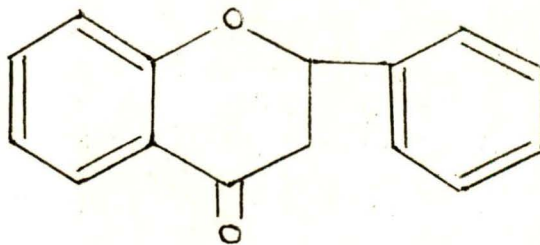
(viii)



(ix)



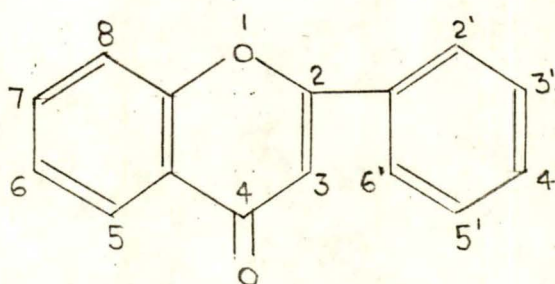
(x)



(xi)

y aunque las primeras aplicaciones de los flavonoides fué como colorantes (5,6,7), en la actualidad tienen una actividad relevante ya que se usan en el teñido de cueros, fermentación del té, manufactura de cocoa, como medicamento y en la preparación de alimentos (8,9).

Las primeras investigaciones sobre Flavonoides fueron efectuadas por Von Konstanecki en Alemania quien determinó la estructura básica y propuso la primera síntesis de la 2-Fenilbenzopirona a la cual denominó Flavona, a raíz de esto se inició la investigación sistematizada de estos compuestos y en 1920 se estableció la nomenclatura que universalmente se acepta y que para las Flavonas está dada de la siguiente manera:



Para la síntesis de las Flavonas, los métodos de preparación están clasificados en 3 grupos:

1.- Método en que el anillo heterocíclico se forma durante la reacción (1,10,11,12,13).

2.- Método en que el material de partida contiene el anillo heterocíclico pero en diferente estado de oxidación o tamaño. (1)

3.- Método en que el material de partida es una Flavona (1).

Dada la importancia de los Flavonoides ya mencionada como en especial la de las Flavonas por ser agentes anti-hemorrágicos o dilatantes de las coronarias, el objetivo de este trabajo es la síntesis de Flavonas, teniendo como material de partida al fenol.

MATERIALES Y METODOS

La finalidad del presente trabajo consiste en la síntesis y caracterización de la 2-Fenilbenzopirona (Flavona) así como de todos los productos intermediarios.

Después de haber efectuado una revisión bibliográfica y de haber analizado los distintos métodos para la síntesis de la Flavona, se decidió utilizar el sugerido por Baker-Venkataraman (11,12), teniendo como compuesto de partida al fenol.

En la reacción inicial se formó el acetato de fenilo al hacer reaccionar el fenol con anhídrido acético (14), en el siguiente paso se efectúa un rearrreglo de Fries para obtener la o-Hidroxiacetofenona, con cloruro de aluminio anhidro (15, 19), este se hace reaccionar con cloruro de benzoilo para -- producir la o-benzoiloxiacetofenona (16), que mediante un re arreglo de Baker-Venkataraman se convierte a o-hidroxidibenzoilmetano en presencia de hidróxido de potasio y piridina - (17), el compuesto anterior se somete a reflujo con ácido -- sulfúrico para dar la Flavona (18).

METODOS DE PREPARACION

1) Preparación del Acetato de Fenilo.

En un matraz erlenmeyer de 500 ml. se colocan 23.5 g. de fenol en 125 ml. de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 12%, (reacción exotérmica) se añaden 140 g. de hielo picado y en seguida 30 ml. de anhídrido acético, se coloca un tapón de corcho y se agita vigorosamente durante 15 minutos, el hielo se funde al poco tiempo de haber agregado el anhídrido acético, la emulsión de Acetato de Fenilo se vierte en un embudo de separación y se deja reposar, la capa superior de Acetato de Fenilo se recoge y se lava con una solución concentrada de bicarbonato de sodio (20 ml.) y luego con 3 porciones de una solución saturada de cloruro de sodio, secándola luego con cloruro de calcio o sulfato de sodio anhidro, obteniéndose mejores resultados con el sulfato de sodio, se destila el Acetato de Fenilo, descartando la porción que pase abajo de los 150°C y recogiendo en vasos tarados la porción entre 150-175°C y la de 185-190°C, se comprueba la ausencia de fenol mediante la prueba de cloruro férrico, se determina el índice de refracción y la densidad; el avance de la reacción se sigue corriendo cromatografías en capa fina, observadas con luz ultra violeta y reveladas con la prueba del ácido hidroxámico.

2) Preparación de la o-Hidroxiacetofenona.

En un matraz de 3 bocas, acondicionado con un condensador de reflujo, un agitador mecánico y embudo, se colocan 37.4 g. de cloruro de aluminio anhidro (que es purificado por sublimación) y 40 ml. de bisulfuro de carbono. La suspensión se agita (el color de esta es color beige), mientras se agregan 34 g. de Acetato de Fenilo por el embudo. La reacción comienza con la producción de ácido clorhídrico y el bisulfuro de carbono empieza a reflujar por el aumento de temperatura en la reacción, la mezcla va oscureciéndose haciéndose de color café. Cuando todo el Acetato de Fenilo es agregado (1 a 1 1/2 hora), la mezcla se calienta en baño de vapor hasta que cesa la producción de ácido clorhídrico, este se detecta colocando un papel pH en la salida del condensador de reflujo. El condensador de reflujo es retirado y el bisulfuro es destilado, el baño de vapor es sustituido entonces por uno de aceite calentado a 140°C y mantenido a 140-150°C por 3 horas, la formación del isomero orto puede ser favorecida por el aumento de la temperatura a 160-170°C, sin embargo esto hace que la mezcla de reacción aumente de volumen y que solidifique en forma de masa café rojizo, durante todo este tiempo sigue habiendo desprendimiento de ácido clorhídrico y la agitación se continúa tanto como sea posible.

El sólido es enfriado y el complejo de aluminio es destruí

do agregando lentamente una mezcla de 30 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 30 ml. de agua y después con 50 ml. de agua, el aceite se deposita sobre la superficie de esta. Se deja toda la noche en el refrigerador y solidifica.

La mezcla puede ser separada de distintas formas:

A) La parte solidificada es extraída con benceno, así como la capa acuosa. El benceno se destila y el residuo que queda se destila a 17 mm. de Hg. hasta que se colecta el isomero para en el condensador, ésta destilación no puede ser llevada a cabo a presión atmosférica ya que hay descomposición de los productos.

B) La parte solidificada después de haber sido extraída es sometida a una separación por medio de cromatografía en columna, usando como solventes una mezcla de hexano y acetona se toman fracciones de 10 ml. y se utiliza cromatografía en capa fina para observar la cantidad de compuestos que pueda haber en cada fracción, se mezclan todas las fracciones que tengan igual composición y se elimina el solvente obteniendo el isomero deseado.

C) La parte solidificada una vez separada se filtra al vacío quedando en el filtro el isomero y para el filtrado mezclado con los dos isomeros, este es destilado a presión reducida a 105-106°C / 20 mms. de Hg.

3) Preparación del o-Benzoiloxiacetofenona.

En un matraz adaptado con un tubo con cloruro de calcio - se colocan 13.6 g. de o-Hidroxiacetofenona, (o la mezcla de isómeros orto y para) 17.4 ml. de cloruro de benzoilo y 20 - ml. de piridina, esta es secada a través de hidróxido de sodio y destilado en columna de fraccionamiento, el aumento de temperatura en la mezcla de reacción es espontánea y cuando - ya no hay producción adicional de calor, la mezcla es puesta en 600 ml. de ácido clorhídrico al 3% y 300 g. de hielo picado, si el aceite formado no cristaliza, se intenta utilizando metanol como solvente, el producto es recogido en un filtro Buchner, lavado con 20 ml. de metanol y después con 20 - ml. de agua. El producto es succionado para eliminar el exceso de agua y secado a temperatura ambiente, obteniéndose - - cristales blancos, el avance de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina revelada con 2,4 Dinitrofenilhidrazina.

4) Preparación del o-Hidroxidibenzoilmetano.

Una solución de 20 g. de o-benzoiloxiacetofenona (o mezcla de isómeros) en 75 ml. de piridina se colocan en un frasco de 300 ml. y se calientan a 50°C a la solución se le añade 7 g. de hidróxido de potasio caliente, que ha sido pulverizado en un mortero previamente calentado a 100°C, la mezcla es agitada mecánicamente por 15 minutos, durante ese tiempo empieza a precipitar copiosamente la sal potásica del o-Hidroxidibenzoilmetano, la mezcla es enfriada a temperatura ambiente y acidificando con ácido acético al 10%, la dicetona se separa en forma de cristales color amarillo claro, los cuales son recogidos por filtración y secados por succión. El producto crudo tiene p.f. de 117-120°C, esta reacción se sigue con cromatografía en capa fina, revelando con 2,4 Dinitrofenilhidrazina o con cloruro férrico. El producto puede ser cristalizado en etanol al 95% dando punto de fusión de 120°C.

5) Preparación de la Flavona

A. una solución de 16.6 g. de o-Hidroxidibenzoilmetano sin purificar en 90 ml. de ácido acético glacial, contenidos en un matraz se le agrega con agitación 3.5 ml. de ácido sulfúrico concentrado, la mezcla es calentada con reflujo sobre un baño de vapor por 1 hora agitando ocasionalmente, entonces es colocada dentro de 500 g. de hielo picado agitando vigorosamente, después de que el hielo se ha fundido la flavona se recoge por filtración y se lava con agua (1 litro) hasta que esté libre de ácido, se seca a 50°C, el producto funde de 95-97°C. Se recristaliza en 400 ml. de ligroina caliente, la Flavona pura funde a 96-97°C, se puede seguir la reacción corriendo cromatografía en capa fina revelando con cloruro férrico.

METODOS DE CARACTERIZACION

Para la caracterización de los compuestos se utilizaron métodos físicos y químicos, entre los cuales se encuentran, punto de fusión, punto de ebullición, cromatografía en capa fina, densidad e índice de refracción, pruebas de clasificación y preparación de derivados; también se utilizó un método espectroscópico el de absorción de luz infrarroja.

1) Métodos Físicos.

A) Punto de Fusión. Se utilizaron dos aparatos, Melt-temp - 50/60 ciclos, 110-120 volts, para capilar cerrados y Fisher Johns, 50/60 ciclos, 110-120 volts.

B) Punto de Ebullición. Para su determinación se utilizó aparato de destilación simple.

C) Densidad. Se determinó utilizando un picnómetro y una balanza analítica Mettler.

D) Índice de Refracción. Se usó un refractometro de Abbé - Carl Zeiss, a una temperatura de 20°C.

E) Cromatografía en capa fina, para seguir el avance de la reacción, se usaron placas de vidrio con sílica gel Kieselgel G 60 activadas y reveladas con agentes cromógenos.

2) Métodos Químicos.

A) Reacciones de Clasificación. Se utilizaron para la deter

minación de grupos funcionales, además como reveladores en cromatografía en capa fina (20,21,22).

a) Esteres. Prueba del ácido hidroxámico. Se toma una gota o - cerca de 40 mg. del compuesto, se mezcla con 1 ml. de clorhidrato de hidroxilamina 0.5 N en etanol al 95% y 0.2 ml. de hidróxido de sodio 6 N, se calientan hasta ebullición. Después que - se ha enfriado se le añade 2 ml. de ácido clorhídrico 1 N. Ob--servar el color producido cuando se agrega una gota de cloruro-férrico al 5%.

b) Cetonas. 2,4 Dinitrofenilhidrazina. Disuelva 1 o 2 gotas del compuesto en 2 ml. de etanol al 95% y añada la solución a 3 ml. de reactivos de 2,4 Dinitrofenilhidrazina, agite vigorosamente y si no se forma el precipitado, deje reposar la solución durante 15 minutos.

c) Fenoles, solución de Cloruro Férrico. A una solución acuosa-diluida al 0.1% del compuesto a analizar se le añade 1 gota de una solución de cloruro férrico al 1%, si la coloración del clororuro cambia a rojo o violeta la prueba se considera positiva.

d) Flavonoides. Prueba de Shinoda. A una solución metanótica -- del compuesto se le agrega un trocito de Magnesio y después u--nas gotas de ácido clorhídrico concentrado, observar el color - de la solución.

B) Derivados.

a) Cetonas 2,4 Dinitrofenilhidrazinas. A 0,4 g. de la 2,4 Dinitrofenilhidrazina, contenidos en un matraz Erlen Meyer de 25 ml se le añaden 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se adiciona agua (3 ml.), gota a gota con agitación, hasta que la disolución sea total. A esta solución caliente se le añaden 10 ml. de etanol al 95%.

Se prepara una solución del compuesto carbonílico en etanol, -- disolviendo 0,5 g. de compuesto en 20 ml. de etanol al 95%. Se adiciona la solución recientemente preparada de 2,4 Dinitrofenilhidrazina y la mezcla se deja reposar a temperatura ambiente. La cristalización ocurre a los 5 o 10 minutos, sino se forma se deja reposar hasta el día siguiente.

La recristalización se efectúa disolviendo en 30 ml. de etanol.

3) Métodos Espectroscópicos.

A) Espectroscopía Infrarroja. Se utiliza un espectrofotómetro de absorción infrarroja Beckman IR-33.

REACTIVOS

- 1) Reactivos utilizados en la Síntesis de los productos.
 - A) Solución de hidróxido de Sodio al 12%. Se prepara pesando - 15 g. de hidróxido de sodio y disolviéndolos en agua hasta un volumen de 125 ml.
 - B) Solución de Acido Clorhídrico al 3%. Se miden 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se diluyen a 600 ml. con agua.
 - C) Solución de Acido Acético al 10%. Se toman 10 ml. de ácido-acético y se aforan con agua a un volumen total de 100 ml.
- 2) Reactivos para las pruebas de Clasificación (20)
 - A) Prueba de Fenoles.
 - a) Solución de Cloruro Férrico al 1%. Se pesa 1 g. de cloruro-férrico y se disuelve con agua hasta un volumen de 100 ml.
 - B) Prueba de Cetonas.
 - a) Solución de 2,4 Dinitrofenilhidrazina. Se pesan 3 g. de 2,4 Dinitrofenilhidrazina y se disuelven en 15 ml. de ácido clorhídrico concentrado, se añade esta solución agitando a 20 ml. de agua y 70 ml. de etanol al 95%. Se mezcla perfectamente y se - filtra.
 - C) Prueba para Esteres.

a) Solución de Clorhidrato de Hidroxilamina 0.5 N en etanol al 95%. Se disuelven 0.5 g. de clorhidrato de Hidroxilamina en -- 100 ml. de etanol al 95%.

b) Solución de Hidróxido de Sodio 6 N. Se pesan 24 g. de hidróxido de sodio y se disuelven en 100 ml. de agua.

c) Solución de Acido Clorhídrico 1 N. 8.3 ml. de ácido clorhídrico concentrado se aforan a 100 ml.

d) Solución de Cloruro Férrico al 5%. Se disuelven 5 g. de -- cloruro férrico con agua a un volumen total de 100 ml.

3) Reactivos para usarse como Reveladores.

A) Cetonas. Se utiliza la misma solución de prueba de clasificación, el cromatograma se rocía con esta solución.

B) Esteres. La prueba para el revelado de esterres se lleva a -- cabo de la siguiente manera, se humedece el cromatograma con a -- gua; se cubre luego con una hoja de papel Whatman No. 1 del -- mismo tamaño, previamente empapada con una mezcla recién prepa -- rada de una solución de clorhidrato de hidroxilamina en meta -- nol al 80% y una solución de hidróxido de potasio en metanol -- sobre la hoja de papel, se coloca una placa de vidrio para ase -- gurar el contacto del papel con la capa de absorbente. Colóque -- se el conjunto sobre una superficie caliente (40-60°C) unos 10

a 30 minutos y después de separar la hoja de papel se rocía -- con una solución de cloruro férrico al 5%.

a) Solución de Clorhidrato de hidroxilamina al 10% en metanol -- al 80%. Se disuelve 1 g. de clorhidrato de hidroxilamina en -- una mezcla de 8 ml. de metanol y 2 ml. de agua.

b) Solución de Hidróxido de Potasio al 12% en metanol. Se di-- suelven 1.2 g. de hidróxido de potasio en 10 ml. de metanol.

c) Solución de Acido Clorhídrico 0.5 N. Se aforan 4 ml. de áci-- do clorhídrico concentrado hasta un volumen de 100 ml. de agua.

d) Solución de Cloruro Férrico al 5% en Acido Clorhídrico 0.5- N. Se disuelven 5 g. de cloruro férrico con 100 ml. de ácido - clorhídrico 0.5 N.

RESULTADOS

Los resultados de los compuestos para la síntesis de la Flavona.

Rendimientos Obtenidos

1.- Acetato de Fenilo

A) BIBLIOGRAFICO: 75.80%

B) EXPERIMENTAL: 69.95%

2.- Hidroxiacetofenona

A) BIBLIOGRAFICO: 30%

B) EXPERIMENTAL: No se pudo calcular, debido a que no hubo una separación total de la mezcla de isómeros orto y para.

3.- p-Hidroxiacetofenona

- A) BIBLIOGRAFICO: 45.50%
- B) EXPERIMENTAL: 10.36% Aislado por succión

4.- -Benzoiloxiacetofenona

- A) BIBLIOGRAFICO: 75.80%
- B) EXPERIMENTAL: No se pudo determinar debido a que se utilizó la mezcla de isómeros del paso anterior y no se conocían las proporciones de éstos.

5.- p-Benzoiloxiacetofenona

- A) BIBLIOGRAFICO: 75.80%
- B) EXPERIMENTAL: 6.38% Con respecto a la cantidad de material de partida - - (mezcla de isómeros) y que pudo ser aislado

6.- Hidroxidibenzoilmetano

- A) BIBLIOGRAFICO: 80-85%
- B) EXPERIMENTAL: 12.39% Con respecto a la cantidad de material de partida, - (mezcla de isómeros)

7.- Flavona

- A) BIBLIOGRAFICO: 95%
- B) EXPERIMENTAL: 12.30%

El cálculo de rendimiento efectivo solo se pudo hacer para la obtención del Acetato de Fenilo y de la Flavona,

El rendimiento total de la serie a partir del fenol fué - de 0.7%

Las tablas I y II muestran los resultados de la caracterización de los compuestos obtenidos en este trabajo.

El trabajo de Caracterización de los Compuestos, se complementó con la obtención de Espectro infrarrojo para el Acetato de Fenilo y los derivados de 2,4 Dinitrofenilhidrazina para el p-Hidroxiacetofenona y p-Benzoiloxiacetofenona y los resultados fueron:

Espectro Infrarrojo

1.- Acetato de Fenilo

A) TEORICO: 3070, 3040, 2940, 1760, 1740, 1710, 600, 1490, 1480, 1460, 1430, 1370, 1210, 1200, 1160, 1030, 1000, 920, 890, 820, 750, 680, 670.

B) EXPERIMENTAL: Las bandas coinciden con los teóricos (ver espectro infrarrojo)

Derivados (Puntos de Fusión °C)

1.- 2,4 Dinitrofenilhidrazona de la p-Hidroxiacetofenona

A) TEORICO: 210 d

B) EXPERIMENTAL: 212-4 d

2.- 2,4 Dinitrofenilhidrazona de la p-Benzoiloxiacetofenona,

A) TEORICO: 245

B) EXPERIMENTAL: 250

TABLA DE RESULTADOS I

(SOLIDOS)

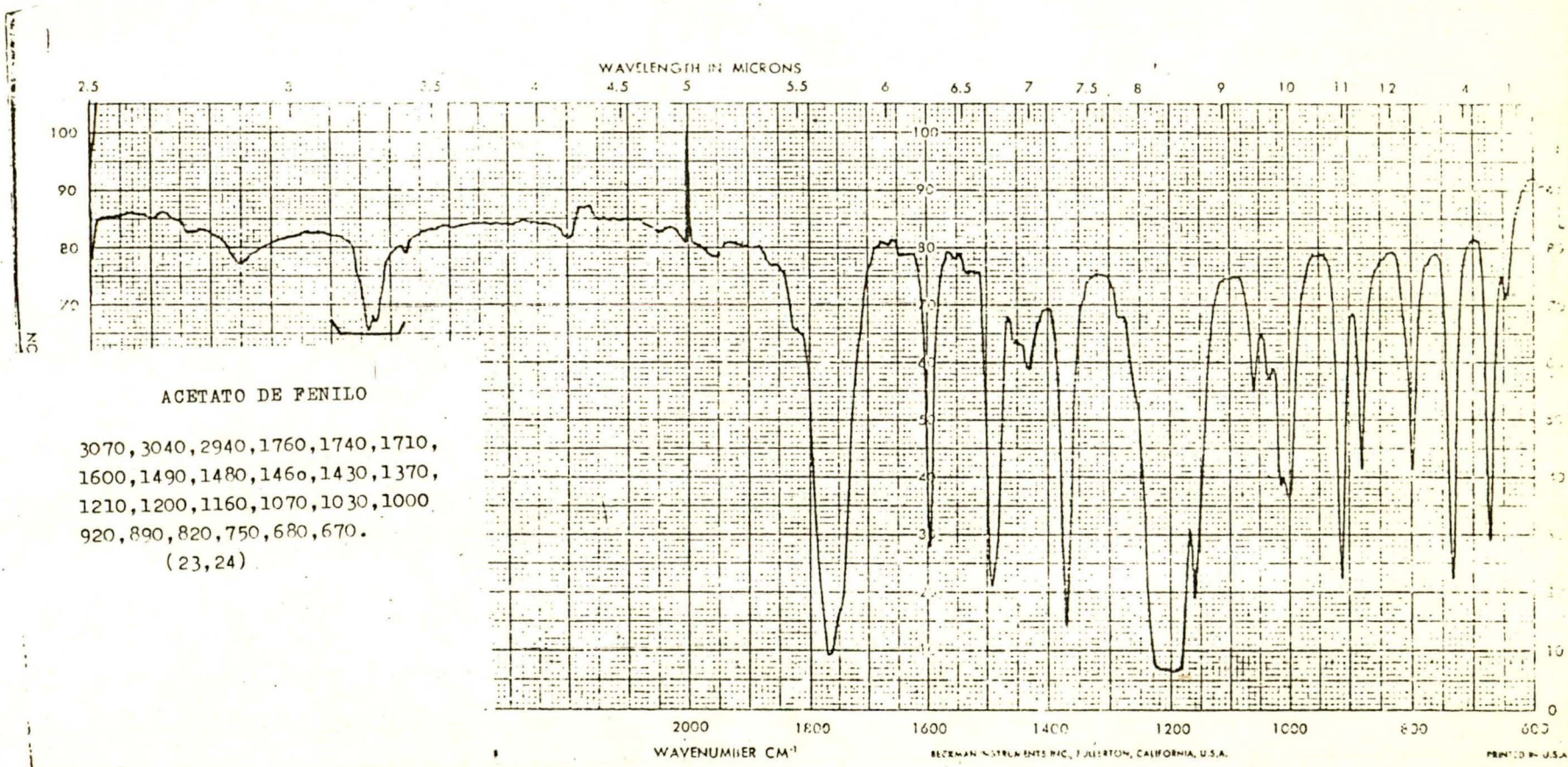
NOMBRE	FORMULA	P. M.	FORMA Y COLOR	PUNTO DE FUSION °C	ELUENTE RF REVELADOR	PRUEBA DE CLASIFICACION
p-HIDROXIACETO- FENONA	$C_8H_8O_2$	136.16	CRISTALES BLANCOS	T: 109-10 E: 107- 8	HEXANO-ACETONA (4:1) 0.36 B	CETONAS (+) FENOLES (+)
p-BENZOILOXIA- CETOFENONA	$C_{15}H_{12}O_3$	240.26	CRISTALES BLANCOS	T: 135-36 E: 134-35	HEXANO-ACETONA (9:1) 0.27 B	CETONAS (+) ESTERES (+)
o-HIDROXIDIBEN- ZOILMETANO	$C_{15}H_{12}O_3$	240.26	CRISTALES AMARILLOS	T: 120 E: 116-22		CETONAS (+) FENOLES (+)
2-FENILBENZOP_I- RONA	$C_{15}H_{10}O_2$	222.23	CRISTALES BLANCOS	T: 96-7 E: 96-8		FLAVONOIDES (+) CETONAS (+)

TABLA DE RESULTADOS (LIQUIDOS)

NOMBRE	FORMULA	P, M,	FORMA Y COLOR	PUNTO DE EBULLICION °C	DENSIDAD	INDICE DE REFRACCION
ACETATO DE FENILO	$C_8H_8O_2$	136,16	LIQUIDO INCOLORO	T: 195 E: 193-5	T: 1,0812 E: 1.0780	T: 1,5033 E: 1.5028
o-HIDROXIACETOFENONA	$C_8H_8O_2$	136,16	LIQUIDO AMARILLO	T: 218 E: - - -	T: 1,1307 E: - - -	T: 1.5584 E: 1.5862

NOMBRE	ELUENTE RF REVELADOR	PRUEBAS DE CLASIFICACION
ACETATO DE FENILO	HEXANO-ACETONA (9:1) 0.56 A (*)	FENOLES (-) CETONAS (+)
o-HIDROXIACETOFENONA	HEXANO-ACETONA (9:1) 0.76 8	CETONAS (+)

- * A) Prueba de ácido Hidroxámico
B) 2,4 Dinitrofenilhidrozina



DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró la Síntesis y caracterización parcial de la Flavona, así como de algunos compuestos de los pasos intermedios.

Los rendimientos del Acetato de Fenilo fueron buenos y además éste tuvo un alto grado de pureza prueba de ello fueron los resultados obtenidos en su caracterización, índice de refracción, punto de ebullición y espectro de absorción infrarrojo (el cual presentó las siguientes bandas características: 3070, 3090, 1600 y 1480 de aromáticos, 750 y 680 de benceno monosustituido y 1760 y 1200 de Esteres), -

resultados de las pruebas de clasificación y la aparición de una sola mancha en la cromatografía al ser revelada.

Para el siguiente paso no se pudieron efectuar cálculos de rendimientos ya que hubo la formación de una mezcla de los isómeros orto y para de la o-hidroxiacetofenona, la cual no pudo ser separada completamente, al no lograr la presión deseada en uno de los métodos usados y como la cantidad de compuesto obtenido por cromatografía en columna fué muy poco y con impurezas, esto se comprobó al determinar el índice de refracción, se decidió utilizar el método de separación parcial de isómeros por filtración, para tener una proporción entre isómeros menor por la separación del isómero y para continuar con las reacciones siguientes tomando en cuenta que solo el isómero orto nos llevaría a la obtención del producto deseado, Al isómero para separarlo se le purificó y se le caracterizó,

Tampoco se pudo calcular el rendimiento de la o-Benzoiloxiacetofenona, pues al haber utilizado la mezcla de isómeros del paso anterior se formaron los isómeros orto y para de este compuesto, pudiendo separar solo una pequeña fracción de la p-Benzoiloxiacetofenona, la cual fué purificada y caracterizada,

El rendimiento de o-Hidroxidibenzolmetano fué bajo con respecto a la cantidad de material utilizado, la mezcla del paso anterior. Este compuesto se formó de rearrreglo de la o-Benzoiloxiacetofenona, el producto fué el deseado ya que dió

positivas las pruebas de caracterización aunque su pureza no fué buena ya que rango del punto de fusión era de 6 grados.

Con el o-Hidroxidibenzoilmetano sin purificar se llevó a cabo la preparación de la Flavona, aunque con bajos rendimientos, este producto se caracterizó utilizando la prueba para Flavonoides y la pureza determinada por su punto de fusión el que tuvo un rango de 3 grados.

Como anteriormente se mencionó, los rendimientos de la Flavona fueron bajos, debido a que se trabajó con mezclas a partir del tercer paso, esto al no lograr una eficiente separación, por no lograr las condiciones para ello, pero a pesar de esto se obtuvo.

Se recomienda el método que se siguió para la síntesis de Flavonas sustituidas, teniendo como material de partida Fenoles sustituidos en la posición cuatro, ya que de esta manera se evita la formación de mezcla de isómeros facilitando la separación de los productos formados en cada paso.

RESUMEN

Cumplíéndose el objetivo de este trabajo, se sintetizó y caracterizó parcialmente a la Flavona, así como de algunos compuestos de los pasos intermedios de una serie que constó de cinco pasos, teniendo como material de partida al Fenol.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Geissman T,A,, "The Chemistry of the Flavonoids Compounds"
E,U,A,, The Macmillan Co., 1962
- 2.- Harborne J,B,, Mabry T,J, y Mabry H., "The Flavonoids"
Inglaterra, Chapman and Hill Co., 1975
- 3.- Mayer F., "La Química de las Materias Colorantes Naturales"
España, Editorial Aguilar, 1950, pp. 183-236

- 4.- Domínguez X.A., "Métodos de Investigación Fitoquímica"
México, Limusa, 1977, pp. 81-90
- 5.- Gores T. S., Joshi B. S., Shunthakar S. V. y Tilek B.D.,
"Recent Progress in the Chemistry of Natural and ---
Synthetic Colourig Matter and Related Fields!"
Inglaterra, Academic Press, 1952.
- 6.- Venkataraman K., "Synthetic Dyes"
E.U.A., Academic Press, 1952.
- 7.- The Merck Index. 8va. Edición, E.U.A.
Merck and Co. Inc., 1968.
- 8.- Dorland E., "Diccionario de Ciencias Médicas" Vol. I --
5a. Edición.
Argentina, Librería "El Ateneo", Editorial, 1972
- 9.- Baker W., "Molecular Rearrangement of Some o-Acyloxyace-
tophenones and the Mechanism of the Production of 3-
Acylchromones".
J. Chem. Soc., 1767 (1934)
- 10.- Mahal H.S. y Venkataraman K., "Synthetical Experiments in
the Chromones Group. Part XIV, The Action of the Soda
mine of 1-Acyloxy-2-Acetonaphtalene"
J. Chem. Soc., 1767 (1934)

- 11.- Gowan J.E. y Wheeler T.S., "Further Experiments in the Mechanism of the Baker-Venkataraman Transformation"
J. Chem. Soc., 1925 (1950)
- 12.- Dunne A. T. M., Gowan J. E., Keane J., O'Kelly B. M., -
O' Sullivan D., Roche M. M., Ryan P. M. and Wheeler.
"Thermal Cyclization of o-Aroyloxyacetophenone, A
J. Chem. Soc., 1252 (1950)
- 13.- Baker W., Flemonds G. F. y Winter R., "Some Propieties -
of 4-Thionflavone and its Methiodide and 4 thionchro
mones"
J. Chem. Soc., 1303 (1952)
- 14.- Domínguez X. A., "Química Orgánica Experimental" 2da.Ed.
México, I.T.E.S.M., 1971 pp. 190
- 15.- Blatt, "Organic Syntheses" V-1 II,
E.U.A., John Wiley & Sons, 1943, pp. 543-545
- 16.- Rabjohn, "Organic Syntheses" Vol. IV.
E.U.A., John Wiley & Sons, 1959, pp. 478
- 17.- Rabjohn "Organic Syntheses" Vol. IV,
E.U.A., John Wiley & Sons, 1959, pp. 479
- 18.- Rabjohn, "Organic Syntheses" Vol. IV,
E.U.A., John Wiley & Sons, 1959, pp. 479-451
- 19.- Honin, "Organic Syntheses" Vol. III
E.U.A. John Wiley & Sons, 1955, pp. 389

- 20.- Shriner R.L., Fuson R. C. y Curtin D. Y., "Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos" 1a. Edición
México, Limusa, 1982
- 21.- Cheronis N.D. y Entrikin J.B., "Semimicro Qualitive --
Organic Analysis" 3a. Edición
E.U.A., Interscience-Wiley, 1963
- 22.- Domínguez X.A., "Cromatografía en Papel y en Capa Delgada"
E.U.A., Departamento de Asuntos Científicos,
O.E.A., 1975, pp. 62
- 23.- Silverstein R. M., Bassier G. C. y Morrill T.C., "Investigación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos"
México, Editorial Diana, 1980, pp. 85-170
- 24.- Grasselli, "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds"
E.U.A., CRC Press, 1973
- 25.- Handbook of Chemistry and Physics, 60a. Edición
E.U.A., CRC Press, 1979-80

900133