

SINTESI FLAVONE

Indicazione dei reagenti adoperati e relative schede di sicurezza

Stadio 1: Trasformazione del derivato fenolico in **fenil acetato**

In un pallone a smeriglio da 25 mL, equipaggiato con refrigerante e tappo a cloruro di calcio, si versa il derivato fenolico (0,01 moli) sciolto in 3 mL di anidride acetica. Alla soluzione è aggiunto 0,1 mL di piridina anidra e si tiene il tutto a ricadere per 1,5 h.

Dopo raffreddamento si versa la miscela in 10 mL di acido cloridrico al 2% e successivamente si estrae con due aliquote di CH_2Cl_2 (~20 mL). Gli estratti organici sono riuniti e lavati, in un separatore, con un eccesso di idrossido di sodio al 2%.

La fase organica è lavata con acqua fino a neutralità, seccata su solfato di sodio anidro, ed evaporata gentilmente sotto vuoto.

Il residuo, rappresentato dal fenil-acetato, è generalmente oleoso, e può essere eventualmente purificato per distillazione sottovuoto (150 °C a 20 mmHg).

(N.B: noi non distilleremo!)

La resa di prodotto di reazione deve aggirarsi tra il 75% ed il 90%.

Per il seguente stadio sono disponibili le schede di sicurezza relative a:

1) 4-cloro fenolo; 2) anidride acetica; 3) piridina; 4) cloruro di metilene; 5) acido cloridrico; 6) idrossido di sodio; 7) solfato di sodio

Stadio 2: Trasformazione del fenil acetato in **idrossiacetofenone**.

Lavorando rigorosamente sotto cappa e con la massima attenzione e precisione, si versa in un pallone a smeriglio da 25 mL, equipaggiato con refrigerante e tappo a cloruro di calcio, il fenil-acetato (0.01moli) e tricloruro di alluminio anidro (0.02moli).

Il tutto è posto in un bagno ad olio e riscaldato dolcemente fino a che la temperatura del bagno raggiunga i 120°C. A questa temperatura la miscela è mantenuta per 20' prima di raffreddare tutto.

Quindi si aggiunge ghiaccio e 20 mL di acido cloridrico 2M. Precipita come solido il derivato idrossiacetofenonico che è successivamente filtrato e cristallizzato da etere di petrolio.

Oppure in assenza di precipitato si estrae il tutto con CH_2Cl_2 . La fase organica viene lavata con acqua fino a neutralità, seccata su solfato di sodio anidro, ed evaporata gentilmente sotto vuoto.

Per il seguente stadio sono disponibili le schede di sicurezza relative a:

1) calcio cloruro; 2) tricloruro di alluminio; 3) etere di petrolio.

Le schede relative all'acido cloridrico, al diclorometano, ed al solfato di sodio sono già presentate nello stadio 1.

Stadio 3) Trasformazione del derivato acetofenonico in benzoilossi-acetofenone.

7 mmoli del derivato idrossiacetofenonico sono sciolti in 1,5 mL di piridina anidra si aggiungono 8 mmoli di cloruro di benzoile fresco distillato.

La miscela è lasciata a temperatura ambiente, in agitazione magnetica, per 30', seguendo su TLC il procedere della reazione.

Quindi la miscela è versata in 20 mL di HCl 0.5 N contenente 10 g. di ghiaccio.

Precipita un solido che è il derivato 2-benzilossi-acetofenonico . Di norma tale derivato precipita sotto forma di un solido bianco. Se tale solido è accompagnato da un materiale gommoso scuro si rende necessaria la seguente procedura: si estrae con cloruro di metilene e gli estratti si seccano su Na₂SO₄ anidro.

Per il seguente stadio è disponibile le scheda di sicurezza relativa al:

1) cloruro di bezoile.

Le schede relative alla piridina, all'acido cloridrico, al diclorometano, ed al solfato di sodio sono già presentate nello stadio 1.

Stadio 4) o-idrossidibenzoilmetano

In un pallone da 25 mL l'o-benzilossiacetofenone (5 mmoli) è sciolto in piridina anidra (4 mL) e mantenuto alla temperatura di 50°C. A questa soluzione sono aggiunte 7 mmoli di KOH rapidamente polverizzate in un mortaio. Si tiene in agitazione a 50°C per altri 30' e quindi si raffredda e si aggiungono alla soluzione 6 mL di acido acetico al 10%.

Si osserva la formazione di un precipitato giallo di o-idrossidibenzoilmetano, che è filtrato, seccato ed utilizzato tal quale per la reazione successiva. Oppure si estrae con cloruro di metilene.

Per il seguente stadio sono disponibili le schede di sicurezza relative al:

1) potassio idrossido; 2) acido acetico.

Le schede relativa al diclorometano è già presentata dopo lo stadio 1

Stadio 5) flavone

In un pallone da 25 mL si mettono a reagire 2.5 mmoli di o-idrossidibenzoilmetano sciolti in 3 mL di acido acetico glaciale e mantenendo il tutto in agitazione si aggiungono 2,5 mmoli di acido solforico conc. Si lascia a ricadere su un bagno di acqua calda per 1h. Alla miscela di reazione viene aggiunto ghiaccio (circa 20g), il precipitato viene quindi lavato con acqua fino a neutro (circa 30mL), si secca e si cristallizza. Oppure si estrae con cloruro di metilene, e si cristallizza.

Per il seguente stadio è disponibile la schede di sicurezza relative dell':

1) acido solforico.

La scheda relativa all'acido acetico è già presentata dopo lo stadio 4