

〔Chem. Pharm. Bull., 26, 305 (1978)〕

## Synthetic Studies of the Flavone Derivatives. V. \*

## The Use of DDQ in the Dehydrogenation of Flavanones. (1)

SHIN MATSUURA, MUNEKAZU IINUMA, KIMIKO ISHIKAWA, KENGO KAGEI\*\*

## フラボン誘導体の合成研究 (第5報) \*

## フラバノン類の脱水素化反応に DDQ の応用 (その1)

松浦 信, 飯沼宗和, 石川公子, 影井健吾\*\*

フラバノンを脱水素してフラボンに変える方法には 1) アミルアルコール中二酸化ゼレンと煮沸する方法 2) フラバノンの C<sub>3</sub> 位を NBS などでもブロム化しておいて, ついでアルコール性水酸化カリウムその他の有機塩基で脱 HBr 化する方法 3) 弱塩基の存在下ヨードを作用させる方法などがある。しかし, これらの方法は a) 反応時間が長い b) 収量が芳ばしくない c) 反応物の分離がやっかいであるなどの欠点がある。

最近, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) が 3-keto-steroid 類の選択的脱水素化反応に用いられていることに着目し, 部分構造が 3-keto-steroid 類と酷似しているフラバノン類の 2,3 位の脱水素化——フラボンへの酸化——に DDQ の応用を試みた。

まず, 5,6,7-trimethoxyflavanone (I) を沸騰ベンゼン中 DDQ で酸化を行ったところ, 反応完結までに長時間 (60 hr) を要した。そこで, 反応溶媒を乾燥ジオキサンに換えて行ったところ, 12 hr で反応が完結した。しかも, 本反応は副反応を伴うことなく, 目的の酸化反応のみが, ほぼ 100% 進行した。そこで, 本酸化反応の条件を, フラバノン 1 mol. に対し, DDQ は 1.3 mol. 用い, 溶媒としての乾燥ジオキサンを 40 l 用いて加熱するという方法に一定し, 数種のフラバノン誘導体をフラボン誘導体へ脱水素化する反応を検討した。

即ち, 今回はメトキシあるいはベンジルオキシフラバノンを原料とし, 上記条件に従って反応液を煮沸すると, 初め暗褐色の反応液は徐々に淡黄色に褪色して反応が進行し, 多くは 5~12hr の煮沸によって反応が完結した。反応の進行は絶えず TLC で検討し, 反応が完結すれば反応液を冷却し, 析出した 2,3-dichloro-5,6-dicyano-hydroquinone (難溶性で, 殆んど全量が析出する) を濾去し, 濾液を減圧下に乾涸したものについてクロマト精製を行なうと対応するフラボンが殆んど定量的に得られる。本反応は 1) 副反応を伴わず, 従って生成物がほぼ 100% 得られる。2) 反応が比較的短時間に完結する。以上の二点において極めて優秀なフラバノンの脱水素化反応であると考えられる。

なお, 今回下記化合物について, 本反応の普遍性を調べると共に, 反応完結時間の検討を行った (Table 1 参照)。

Table 1 Oxidative Reaction Times of the Flavanones

Flavanones	Reaction Times (hr)
5,6,7-OMe	12
4',5,7-OMe	5
4',5,6,7-OMe	9
4',5,6,7,8-OMe	16
4'-OBz-5,6,7-OMe	5
3',4',5,6,7-OMe	5
4'-OBz-3',5,6,7-OMe	9
3',4'-OBz-5,6,7-OMe	6

Bz = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

\* 第4報: 投稿中

\*\* エーザイ (株) 研究所