

〔薬学雑誌, 100, 657 (1980)〕

フラボン誘導体の合成研究 (第7報\*)

6, 8-Dimethoxyflavone 類の合成とそれらの  $^{13}\text{C-NMR}$  について

飯沼宗和, 松浦 信

Synthetic Studies of the Flavone Derivatives. VII\*

Synthesis of 6, 8-Dimethoxyflavone Derivatives and Their  $^{13}\text{C-NMR}$ 

MUNEKAZU INUMA, SHIN MATSUURA

6,8-Dioxygenated flavone 類の出発原料となる 2-hydroxy-3,5-dimethoxyacetophenone (I) の合成を検討した。Vanillin を原料に 5 工程で 1-cyano-2,3,5-trimethoxybenzene (II) に導き, 更に MeLi,  $\text{BCl}_3$  で処理することにより I を合成した (Vanillin からの全収量 50%)。また II を加水分解すれば 2,3,5-trimethoxybenzoic acid が好収量で得られた。

A 環 5,6,8-三置換フラボン天然から稀れなフラボンで現在まで *Alnus glutinosa* から単離され, 構造の推定された 5,4'-dihydroxy-6,8-dimethoxyflavone (III) だけである。そこで構造確認の目的で III とその誘導体および 5,6,7,4'-, 5,7,8,4'- 四置換フラボンを合成し, 融点の比較を行ったところ, 推定構造式は誤りで, むしろ 5,4'-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone に訂正すべきであることを示唆した。

TABLE I. Comparison of Melting Points of 5,6,8,4'-Tetrasubstituted Flavones with Those of Related Flavones

Demethylated positions	Flavone in <i>Alnus glutinosa</i>	The prepared flavones		
		5,6,8,4'- (OMe) <sub>4</sub> flavone	5,6,7,4'- (OMe) <sub>4</sub> flavone	5,7,8,4'- (OMe) <sub>4</sub> flavone
None	156—159	181—183 (183—184) <sup>a)</sup>	158	211—212
5	188—190	139—141	181—182	220—221
4'	—	262—264	217—218	258—260
5,4'	218—219	241—244	230—231 (226—228) <sup>b)</sup> 256—257 (257—258) <sup>c)</sup>	292—294

a) ref. 12, b) S.G. Akhmedy, V.I. Litvinenko, *Khim. Prirr. Soed*, 5, 54 (1969), c) ref. 13.

以上合成したフラボンの  $^{13}\text{C-NMR}$  を検討し,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  値を用いる加成則が適用できることを明らかにした。

\* 第6報: 薬学雑誌, 99, 657 (1979)