

〔薬学雑誌, 104, 1306 (1984)〕

フラボン誘導体の合成研究 (第10報) 2, 3-Dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone を用いた 2'-Hydroxychalcone 類の脱水素化

田中稔幸, 岩嶋 浄, 松浦 信

Synthetic Studies of the Flavone Derivatives. x. The Use of 2, 3-Dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone in the Dehydrogenation of 2'-Hydroxychalcone

TOSHIYUKI TANAKA, KIYOSHI IWASHIMA, SHIN MATSUURA

フラボン合成において 2'-hydroxychalcone を経由する方法としては、一度フラバノンへ異性化した後脱水素化を行ないフラボンへと誘導する方法とカルコンからフラボンへ one step で変換する方法がある。後者の方法としては、LiPdCl<sub>4</sub> や SeO<sub>2</sub> を用いる方法が知られているが、いずれも適用範囲が狭く、天然物合成には適していない。今回、2'-hydroxychalcone 類に 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone (DDQ) を用いて酸化を行なうと、対応するフラボンとオーロンを得ることを見出した。カルコンに対して 2 倍量の DDQ を用いジオキサン中で煮沸すると、5~17時間でカルコンは消失し、60~70%の収率でフラボンを得ることができた。この DDQ を用いた反応は、特にポリベンジルオキシカルコン類に有効であることがわかった。また、この反応を利用して、apigenin (4', 5, 7-trihydroxy-flavone), luteolin (3', 4', 5, 7-tetrahydroxy flavone), chrysoeriol (3'-methoxy-4', 5, 7-trihydroxyflavone) などの天然物合成を行なった。

〔Chem. pharm. Bull., 32, 2296 (1984)〕

Synthetic Studies on Flavone Derivatives. XII. Synthesis of 2', 3', 5'- and 3', 4', 5'- Trioxxygenated Flavones

MUNEKAZU IINUMA, TOSHIYUKI TANAKA, SHIN MATSUURA

フラボン誘導体の合成研究 (12報) 2', 3', 5'-および 3', 4', 5'-三置換フラボン類の合成

飯沼宗和, 田中稔幸, 松浦 信

*Gardenia cramerii* および *G. fosbergii* より Gunatilaka らにより単離され、5, 5'-dihydroxy-2', 3', 6, 7-tetramethoxyflavone (I) と推定されたフラボンは、B環2', 3', 5'-三置換という極めて特異な構造を有している。B環三置換フラボンの合成の一環として I およびその異性体 (2', 5-dihydroxy-3', 5', 6, 7-tetramethoxyflavone (II)) を合成した。5-Benzyloxy-2, 3-dimethoxybenzoic acid および 2-benzyloxy-3, 5-dimethoxy benzoic acid をそれぞれ 2-hydroxy-4, 5, 6-trimethoxyacetophenone と縮合させエステル体としたのち、常法に従い、I (mp231-233°C) および II (mp>260°C) を得た。合成標品の各種機器スペクトルは *G. cramerii* から得られたフラボンのデータとは全く異なっていた。文献記載のデータを再検討した結果、この新フラボンは Bouzid らが同年 *Artemisia mesatlantica* から単離した 3', 5-dihydroxy-4', 5', 6, 7-tetramethoxyflavone (III) と一致した。フラボン (III) を合成的に確認し、そのスペクトルの比較から *G. cramerii* からのフラボンは I ではなく、III と推定された。これは生合成的に同植物中には 3', 5-dihydroxy-3, 4', 5', 6, 7-pentamethoxyflavone の存在が確認されている事実からも裏付けられる。