

[Chem. pharm. Bull., 32, 3354 (1984)]

### Synthetic Studies on Flavone Derivatives. XIII. Synthesis of Flavones with Tetramethoxyl Groups in Ring B

MUNEKAZU IINUMA, TOSHIYUKI TANAKA, SHIN MATSUURA

フラボン誘導体の合成研究 (第13報) B 環に4個のメトキシ基を有するフラボン類の合成

飯沼宗和, 田中稔幸, 松浦 信

*Ageratum houstonianum* (Asteraceae) より単離され agehoustonin A, agehoustonin B と命名なされた新フラボンは機器スペクトルより, 2', 3', 4', 5, 5', 6, 7, 8-octamethoxy-(I), 2', 3', 4, 5, 5', 6, 7-heptamethoxyflavone (II) と推定された。B 環四置換完全メチル化体の合成およびそれらの機器スペクトルを検討する目的で I, II およびそれらの関連フラボンを合成した。合成したフラボン類は I, II の他に 2', 3', 4', 5, 5', 7, 8-heptamethoxy-, 2', 3', 4', 5', 6, 6', 7, 8-octamethoxy-, 2', 3', 4', 5, 6, 6', 7-heptamethoxy-2', 3', 4', 5, 6', 7, 8-heptamethoxy-, 2', 3', 5, 5', 6, 6', 7, 8-octamethoxy-, 2', 3', 5, 5', 6, 6', 7-heptamethoxy および 2', 3', 4', 5', 6', 7, 8-heptamethoxy flavone の9種である。B環 2', 3', 4', 5'-, 2', 3', 4', 6'-および 2', 3', 5', 6'-タイプを合成し,  $^{13}\text{C}$ -NMR による骨核炭素の帰属, MS によるB環に起因する各フラグメントを検討することにより, 元の構造を容易に推定できることを明らかにした。また合成標品と agehoustonin A および B の比較によって, 推定構造式が正しいことも明らかとなった。

[Chem. Pharm. Bull., 32, 4935 (1984)]

### Synthetic Studies on Flavone Derivatives. XIV. Synthesis of 2',4',5'-Trioxxygenated Flavones

MUNEKAZU IINUMA, KIYOSHI IWASHIMA, SHIN MATSUURA

フラボン誘導体の合成研究 (第14報) 2',4',5'-三置換フラボンの合成

飯沼宗和, 岩嶋 浄, 松浦 信

B 環三置換フラボン類のうち 2', 4', 5'-タイプのものは, 天然から比較的多く見い出されている。2', 4', 5'-型フラボン類の合成法の確立と, 既に報告されているこの種のフラボンの構造確認, および, 2', 4', 5'-型の各種機器スペクトルデータの検討を目的として11種のフラボンを合成した。このうち, 2', 4', 5, 5', 6, 7-pentahydroxy-(isoetin), 2', 4', 5-trihydroxy-5', 6, 7-trimethoxy-(arcapillin), 5, 7-dihydroxy-2', 4', 5', 6-tetramethoxy-(tabularin), 2', 4', 5, 5', 6, 7, 8-heptamethoxy-(agecorynin C), 2', 4', 5-trihydroxy-5', 6, 7, 8-tetramethoxy-(agecorynin D) および, 2', 4', 5, 7-tetrahydroxy-5', 6-dimethoxyflavone については天然標品と直接比較し, それらの構造を確認した。しかし, isoarcapillin と命名された 4', 5, 6-trihydroxy-2', 5, 7-trimethoxyflavone は合成標品, および, 類似の合成品 (4', 5, 7-trihydroxy-2', 5', 6-trimethoxy-, 2', 5, 7-trihydroxy-4', 5', 6-trimethoxy flavone) との比較で何れとも一致せず, その構造は再検討を要することを指摘した。これら合成品の MS スペクトルでは B 環に起因するフラグメントが明瞭にあらわれること, UV スペクトルでは 2' 位に水酸基を有する場合の方が, 4' 位に比べて, NaOAc 添加の際より大きな長波長移動を示すことなど明らかとなった。