

[Chem. Pharm. Bull., 32, 1472 (1984)]

Synthetic Studies on Flavone Derivatives. XV. Isomerization of Chalcones into Flavanones in Methyl Cellosolve-Phosphoric Acid

MUNEKAZU IINUMA, TOSHIYUKI TANAKA, SHIN MATSUURA

フラボン誘導体の合成研究 (第15報) メチルセロソルブリン酸による
カルコン類のフラバノン類への異性化

飯沼宗和, 田中稔幸, 松浦 信

Benzyl 基を保護基として用いる場合, カルコンからフラバノンへの異性化がむずかしく, 従ってポリヒドロキシフラバノンを合成することは困難であった。3, 4-Dibenzoyloxy-2'-hydroxy-4'-methoxy chalcone (1) をモデル化合物に用い, 種々条件下で 3', 4'-dibenzoyloxy-7-methoxyflavanone (2) への異性化を試みた。リン酸10%含むメチルセロソルブ中 1 を還流すると僅か 2 時間で70%が 2 となる結果を得た (高速流体クロマトグラフィー)。更に数種の benzyl 基をもつカルコン体で追試したところ, 2 時間後に50%以上対応するフラバノン体へ異性化していた。本法を *Ageratum strictum* より得られた 6-hydroxy-5, 7-dimethoxy-3', 4'-methylenedioxy- (agestricin B), 6-hydroxy-3', 4', 5, 7-tetramethoxy- (agestricin C) および 4', 6-dihydroxy-3', 5, 7-trimethoxyflavanone (agestricin D) の合成に応用した。得られた合成品は天然標品と直接比較した結果, 何れも完全に一致した。従って, agestricins B, C および D の構造が確認された。また同植物より単離された 2', 5-dihydroxy-4', 6'-dimethoxy-3, 4-methylenedioxychalcone も合成し, その構造を確認した。

[薬学雑誌, 104, 691 (1984)]

イソプロピル基を保護基とするフラボン合成

飯沼宗和, 田中稔幸, 岩嶋 浄, 松浦 信

Synthesis of Flavones by the Use of Isopropyl as a protective Group

MUNEKAZU IINUMA, TOSHIYUKI TANAKA, KIYOSI IWASHIMA,

SHIN MATSUURA

ヒドロキシフラボン類の合成において, 従来保護基としてメチル基またはベンジル基が用いられてきたが, 最終工程で脱保護する場合, 転位反応がおきたり分解することがあった。特にベンジル基を保護基として用いる場合, カルコンからフラバノンへの異性化が困難であった。これらの欠点を補う種々の保護基を検討した結果, イソプロピル基が有用であることがわかった。そこで, 2', 5, 7-trihydroxy-6-methoxyflavone, 4', 5, 7-trimethoxyflavone, 4', 5, 7-trihydroxy-6-methoxyflavanone, 5, 6, 7-trihydroxyflavone (baicalein), 2', 5, 7-trihydroxy-8-methoxyflavone, および, 4', 5, 7-trihydroxy-8-methoxyflavone の合成に応用し, 満足する収率で目的フラボノイドを合成することができた。更にイソプロピル基を保護基として用いると, BCl_3 で 5 位の部分脱メチル化を行う際, 脱イソプロピル化も同時に完了するため, 従来法より一工程短縮することができる。今回合成したフラボンのうち, 4', 5, 7-trihydroxy-6-methoxyflavone および, 2', 5, 7-trihydroxy-8-methoxyflavone は何れも *Scutellaria baicalensis* より単離された新フラボンであるが, 天然標品との比較によって, 推定構造式が正しいことが同時に証明された。