

[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。