

Thallium-III-trifluoracetat-katalysierte Abbaureaktion von 5.7.3'.4'-Tetrahydroxyflavanon zu 5.7-Dihydroxychromon und 1.2.4-Trihydroxybenzol

Thallium-III-trifluoracetate Catalyzed Degradation of 5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavanone
to 5,7-Dihydroxychromone and 1,2,4-Trihydroxybenzene

Martha Stocker und Boris Janistyn

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg/Brsg.

(Z. Naturforsch. 31 c, 411–412 [1976]; eingegangen am 12. April 1976)

Flavanonedegradation, Catalyst, Thallium-III-trifluoracetate

Two reaction products of thallium-III-trifluoracetate catalyzed degradation of 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavanone could be isolated and identified as 5,7-dihydroxychromone and 1,2,4-trihydroxybenzene.

Wie bereits berichtet¹, konnte ein neuer enzymatisch katalysierter *in vitro* Abbauweg für [Ring B-U-¹⁴C]-5.7.3'.4'-tetrahydroxyflavanon-7-O-glucosid (**4**) zu 5.7-Dihydroxychromon-7-O-glucosid (**2**) und [Ring U-¹⁴C]-1.2.4-trihydroxybenzol (**3**) nachgewiesen werden. Da unsere Befunde formal mit denen von Birch *et al.*² übereinstimmten, die 4'-Hydroxyflavanon mittels Thallium-III-trifluoracetat zu Chromon und Hydrochinon spalten konnten, übertrugen wir diese Abbaureaktion auf das dem Glucosid entsprechende Aglykon, 5.7.3'.4'-Tetrahydroxyflavanon (**1**).

Ergebnisse

1 wurde nach Zemplén *et al.*³ synthetisiert und mit Thallium-III-trifluoracetat⁴ in Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur umgesetzt². Obwohl **1** oxidationsempfindlich ist, fanden wird die entsprechende Spaltung zu 5.7-Dihydroxychromon (**2**) und 1.2.4-Trihydroxybenzol (**3**). **2** und **3** wurden mittels präparativer DC getrennt und nach Stocker⁵ und Janistyn u. Stocker¹ charakterisiert. Neben **2** und **3** entstanden noch weitere, bislang nicht identifizierte Substanzen.

Diskussion

Die nach Birch u. Thompson² durchgeführte Oxidation von **1** zeigt, daß sich auch mehrfach hydroxylierte Flavanone umsetzen lassen² und stellt ein präparativ chemisches Analogon zu¹ dar. Die

rasche Dunkelfärbung während des Reaktionsverlaufes deutet auf bereits postulierte chinoide Zwischenstufen^{6,7} hin. Eine Kinetik der Produktbildung und eine Isolierung der Nebenprodukte dürfte näheren Aufschluß über den Reaktionsmechanismus geben.

Experimenteller Teil

Geräte und Chemikalienbezug wie in ref. 1 beschrieben. 300 mg **1** wurden mit einer Lösung von 2,3 g Thallium-III-trifluoracetat in 10 ml Trifluoressigsäure⁴ versetzt und bei Raumtemperatur über 3 h gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherphase mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert und sodann mit NaOH 5% ausgeschüttelt. Nach Ansäuern und Ausäthern wurde die Ätherphase zur Trockene gebracht. Rohausbeute: 150 mg.

Je 10 mg des Reaktionsproduktes wurde mittels präparativer DC an Kieselgel mit den Fließmitteln Benzol-Dioxan-Eisessig (90+25+4 V/V) und Toluol-CHCl₃-Aceton (40+25+40 V/V) aufgetrennt. Nach Elution mit MeOH ließen sich als Hauptprodukte **2** und **3** isolieren.

Die analytischen Daten von **2** stimmen mit denen von Stocker⁵ völlig überein. **3** wurde nach Peracetylierung⁸ als 1.2.4-Triacetoxybenzol, wie in ref. 1 beschrieben, isoliert.

m.p.: 98–99 °C; m.p.⁹: 97–97,5 °C.

UV_{max}^{CH₃OH} = 211, 265 nm.

IR (KBr) = 3400, 1755, 1600, 1500 cm⁻¹.

Herrn E. Thoma danken wir für geschickte Mithilfe.

Sonderdruckanforderung an Dr. Boris Janistyn, Institut für Pharmazeutische Biologie, Schänzlestraße 9/11, D-7800 Freiburg/Brsg.

- ¹ B. Janistyn u. M. Stocker, *Z. Naturforsch.* **31c**, 408 [1976].
² J. A. Birch u. D. J. Thompson, *Austr. J. Chem.* **25**, 2731 [1972].
³ G. Zemplén, R. Bognár u. L. Szegö, *Chem. Ber.* **76**, 1112 [1943].
⁴ A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor u. G. McGillivray, *Tetrahedron Lett.* **29**, 2423 [1969].
⁵ M. Stocker, *Dissertation Freiburg* 1975.
⁶ S. Fukushima, T. Noro, Y. Saiki, A. Ueno u. Y. Akahori, *J. Pharmac. Soc. Japan* **88**, 1135 [1968].
⁷ A. McKillop, B. P. Swann u. E. C. Taylor, *Tetrahedron* **26**, 4031 [1970].
⁸ Houben-Weyl, *Methoden der Organ. Chemie*, p. 545, Thieme Verlag, Stuttgart 1954.
⁹ H. Jackson, *Biochem. J.* **33**, 1452 [1939].