

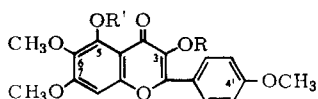
Hildebert Wagner, Ludwig Hörhammer, Reimer Höer und Lorand Farkas

## Notiz über die Synthese des Mikanins, eines Flavonols aus *Mikania cordata* (Burm. f.) B. L. Robinson

Aus dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München und der Alkaloidforschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 25. November 1966)

Kiang, Sim und Goh<sup>1)</sup> isolierten im Jahre 1965 aus *Mikania cordata* ein Flavonol, das sie *Mikanin* nannten und durch Methylierung, Acetylierung, Alkaliabbau und NMR-Spektroskopie als 3.5-Dihydroxy-6.7.4'-trimethoxy-flavon (**1a**) identifizierten.



	R	R'
<b>1a</b>	H	H
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO

Zum Strukturbeweis synthetisierten wir Mikanin in folgender Weise: 2-Hydroxy-4.5.6-trimethoxy-acetophenon wurde in 60-proz. Kalilauge mit Anisaldehyd zum 2'-Hydroxy-4.4'.5'.6'-tetramethoxy-chalkon<sup>2)</sup> kondensiert. Das Chalkon läßt sich durch modifizierte Algar-Flynn-Oyamada-Oxydation in der Hitze<sup>3)</sup> in das Flavonol **1b** überführen. Die Darstellung des gleichen Flavonols haben Cummins und Mitarbb.<sup>4)</sup> im Rahmen einer systematischen Untersuchung der AFO-Oxydation ohne Angabe der genauen experimentellen Daten bereits früher beschrieben. Aus diesem erhält man durch partielle Entmethylierung in C-5-Stellung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol das 3.5-Dihydroxy-6.7.4'-trimethoxy-flavon (**1a**) vom Schmp. 212—214°. (Lit.<sup>1)</sup>; 222—224°). **1a** zeigte im Gemisch mit einem von uns durch Sublimation gereinigten natürlichen Mikanin<sup>1)</sup> vom gleichen Schmelzpunkt (212—214°) keine Depression und stimmt im NMR- und IR-Spektrum mit der natürlichen Verbindung völlig überein. Das durch Acetylierung in üblicher Weise dargestellte Mikanin-diacetat (**1c**) schmolz nach Kristallisation aus Aceton/Methanol, wie in der Literatur angegeben<sup>1)</sup>, bei 187—189°.

Für die Übersendung von natürlichem Mikanin sind wir Herrn Professor Kiang (Singapur) zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

<sup>1)</sup> A. K. Kiang, K. Y. Sim und J. Goh, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6371.

<sup>2)</sup> C. Olivieri und G. Bargellini, Gazz. chim. ital. **78**, 363 (1948).

<sup>3)</sup> L. Hörhammer, H. Wagner, H. Rösler, E. Graf und L. Farkas, Chem. Ber. **97**, 2857 (1964); **98**, 548 (1965).

<sup>4)</sup> B. Cummins, D. M. X. Donnelly, J. F. Fades, H. Fletcher, F. O' Cinneide, E. M. Philbin, J. Swivski, T. S. Wheeler und R. K. Wilson, Tetrahedron [London] **19**, 512 (1963).

## Beschreibung der Versuche

Die mikroanalytischen Bestimmungen wurden von Herrn *J. Seligmann*, Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*3-Hydroxy-5,6,7,4'-tetramethoxy-flavon (1b)*: 2.0 g *2'-Hydroxy-4,4',5',6'-tetramethoxy-chalikon*<sup>2)</sup> suspendierte man in 25 ccm Äthanol und fügte 4.5 ccm (14-proz.) *Wasserstoffperoxid* zu. Dann wurde 15 Min. schwach gekocht, wobei man 25 ccm 10-proz. Kalilauge zutropfte. Nach 2 Stdn. wurde mit 65 ccm Wasser verdünnt und 30 Min. lang Kohlendioxid eingeleitet. Dabei fiel das *Flavonol* in gelben Nadeln aus. Ausb. 0.34 g (17%). Schmp. 136–138° (Lit.<sup>4)</sup>: 134–135°).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 259 (4.34), 352 m $\mu$  (4.39).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (358.3) Ber. C 63.68 H 5.06 4 OCH<sub>3</sub> 34.6 Gef. C 63.91 H 5.18 OCH<sub>3</sub> 34.2

*Synthet. Mikanin, 3,5-Dihydroxy-6,7,4'-trimethoxy-flavon (1a)*: 0.1 g **1b** in 15 ccm Nitrobenzol wurde mit 0.1 g *Aluminiumchlorid* versetzt und 30 Min. auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung so lange mit Petroläther ausgeschüttelt, bis alles Nitrobenzol entfernt war. Der Rückstand wurde mit 20 ccm eines Gemisches aus Wasser, Schwefelsäure und Eisessig (100 : 4 : 10) versetzt und 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser fiel das Mikanin in amorpher Form aus. Wir reinigten über das Acetat und erhielten nach dem Verseifen und anschließender Sublimation das *Mikanin* in gelben Nadeln vom Schmp. 212–214° (Lit.<sup>1)</sup>: 222–224°). Der Misch-Schmp. mit authent. Mikanin, das wir durch Sublimation gereinigt hatten (Schmp. 212–214°), zeigte keine Depression. Das IR-Überlagerungsspektrum war mit dem des natürlichen Mikanins deckungsgleich.

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 256 (4.26), 271 (4.28), 361 (4.27), Schulter 339 m $\mu$  (4.24).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (344.3) Ber. C 62.79 H 4.68 Gef. C 63.10 H 4.75

*Synthet. Mikanin-diacetat, 3,5-Diacetoxy-6,7,4'-trimethoxy-flavon (1c)*: Das mit *Acetanhydrid* und Pyridin in üblicher Weise dargestellte *Diacetat 1c* schmolz aus Aceton/Methanol bei 187–189° (Lit.<sup>1)</sup>: 187–189°).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> (428.3) Ber. C 61.68 H 4.71 2 CH<sub>3</sub>CO 20.1  
Gef. C 61.50 H 5.00 20.6

[501/66]