

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 wir 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 zu ¹ 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** stimmten 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^{CH₃OH}_{max} = 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.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

- ¹ B. Janistyn u. M. Stocker, Z. Naturforsch. **31 c**, 408 [1976].
- ² J. A. Birch u. D. J. Thompson, Austr. J. Chem. **25**, 2731 [1972].
- ³ G. Zemplén, R. Bognár u. L. Szegő, 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].