

## ハロゲン化水素酸によるフラボノール類 の選択的ハロゲン化

市川 正孝\*, 日比野 俐, 大西 端夫\*\*

*Org. Prep. Proc. Int.*, 17(1), 56-60 (1985)

### Selective Halogenation of Flavonols by Hydrohalogenic Acids in Oxidation System

Masataka ICHIKAWA\*, Satoshi HIBINO, Mizuo ONISHI\*\*, James F. HATCHER\*\*,  
A. Mahir PAMUCKU\*\* and George T. BRYAN\*\*

**ABSTRACT** Kaempferol and quercetin, common flavonols occurring as glycones, are widely distributed in varying concentrations in vegetables and fruits consumed by humans. They are mutagenic for *Salmonella typhimurium*, and quercetin is an intestinal, bladder and hepatic carcinogen for rats. Sufficient quantities of quercetin, kaempferol and related analogs were required to facilitate biological tests. In an attempt to synthesize hydroperoxides of them in the oxidation system of hydrogen peroxide with hydrochloric acid, a convenient method for selective halogenation of position 6 of the flavonols was discovered. Although hydrobromic acid in such an oxidation system had a marked tendency to lead to 6,8-dibromoflavonols, equimolar addition of hydrobromic acid below 10° resulted in 6-bromoflavonols.

抄録 植物界に広く分布しているフラボノール類のうち、ケンフェロール、ケルセチンなどが突然変異性を有し、ラットの腸管、膀胱、肝臓などにガンを誘発する。生物学的検索のための誘導体、とりわけ発ガン機構解明のための中間体、ヒドロパーオキシド類の合成と評価のため、フラボノール類に対し過酸化水素、ハロゲン化水素酸の系で反応を行った。その結果、求電子試薬であるハロゲンイオンが反応に関与し、ハロゲン化生成体を得られた。そのハロゲンの導入位置はフラボノール類の6位に選択的に入ることが判明した。

\* Department of Hospital Pharmacy, School of Medicine, Nagasaki University  
Hospital 長崎大学医学部附属病院薬剤部

\*\* Department of Human Oncology, Wisconsin Clinical Cancer Center ウィスコン  
シン大学臨床ガンセンター