



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 812176

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 28.02.77 (21) 2456704/23-04

(23) Приоритет — (32) 01.03.76

(31) 662742 (33) США

(51) М. Кл.³

С 07 D 311/60
//А 23 L 1/275

Опубликовано 07.03.81. Бюллетень № 9

Дата опубликования описания 10.03.81

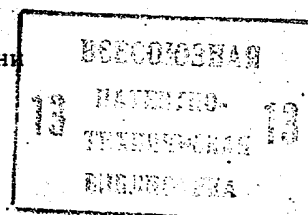
(53) УДК 547.814.
.5.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Джуллермо А. Якобаччи и Джеймс Дж. Свини
(США)

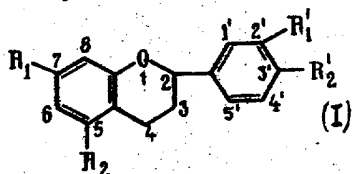
(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Дзе Кока-Кола Компани"
(США)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЛАВАНА

Изобретение относится к способу
получения новых соединений — произ-
водных флавана общей формулы



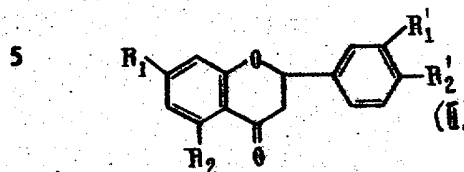
где R_1 и R_2 — ацетоксигруппа;
 R_1 — атом водорода или ацет-
оксигруппа;
 R_2 — метокси- или ацетокси-
группа.

Эти соединения могут быть исполь-
зованы как присадки, вызывающие ок-
рашивание пищевых продуктов.

Способ основан на известной в ор-
ганической химии реакции восстано-
вления кетогруппы в ароматическом
или гетероароматическом кольце бор-
гидридом щелочного металла в среде
органического растворителя [1].

Целью изобретения является полу-
чение новых производных флавана фор-
мулы I, которые могут быть использо-
ваны как присадки для окрашивания пи-
щевых продуктов.

Цель достигается тем, что произ-
водное флаванона общей формулы



R_1 , R_2 , R_1' и R_2' имеют вышеуказан-
ные значения, подвергают восстано-
влению боргидридом щелочного металла
в среде органического растворителя
с последующей обработкой уксусной
кислотой, а затем ангидридом уксус-
ной кислоты в присутствии пиридина.

Пример 1. 4',5,7-Триацетокси-
флаван.

К раствору 5,0 г триацетилнарин-
генина в смеси 125 мл тетрагидрофура-
на и 125 мл этанола добавляют 500 мг
боргидрида натрия. После перемеши-
вания при комнатной температуре в
течение 30 мин добавляют еще 500 мг
 $NaBH_4$ и перемешивание продолжают в
общей сложности в течение 1 ч. За-
тем этот раствор добавляют к 750 мл
холодной 0,5%-ной уксусной кислоты
и экстрагируют три раза 250 мл хлоро-

форма. После высушивания (Na_2SO_4) и выпаривания CHCl_3 получают светло-желтое масло.

Это масло растворяют в 25 мл ангидрида уксусной кислоты и 30 мл пиридина и раствор выдерживают при комнатной температуре в течение ночи. Далее его вводят в 200 мл ледяной воды и экстрагируют 150 мл CHCl_3 . Слой CHCl_3 промывают 200 мл ледяной воды, 200 мл холодной 3%-ной HCl и 200 мл холодного 0,5%-ного NaHCO_3 . После сушки и выпаривания CHCl_3 снова получают бледно-желтое масло. Последнее разделяют на два составляющих его компонента методом хроматографии, используя колонку размером 2,5 x 40 см, наполненную SILICARCC-7 , и применяя в качестве элюента смесь 50% CHCl_3 - гексан.

Фракции, содержащие компонент с более высоким коэффициентом R_f , соединяют и кристаллизуют из метана, в результате чего получают 2,77 г (выход 57%, две вытяжки) 4',5,7-триацетоксифлаванона, т.пл. 102-103°C.

Найдено, %: С 65,78; Н 5,09

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_7$

Вычислено, %: С 65,63; Н 5,20.

Масс-спектр: m/e (истинное отношение) 348 (18), 342 (18), 300 (19), 258 (25), 120 (38), 69 (21), 43 (100).

ЯМР-спектр: 1,7-2,1 (2H, C3-H, m), 2,20 (3H, OAc, s), 2,24 (6H, OAc, s), 2,5-2,7 (2H, C4-H, m), 4,97 (1H, C2-H, q), 6,50 (2H, C6 и C8-H, q), 7,20 (4H, C2', 3', 5', 6'-H, q).

ИК-спектр, cm^{-1} (KBr): 5,65, 7,27, 8,22, 8,89, 9,24, 9,40, 9,79.

Пример 2. 4'-Метокси-3',5,7-триацетоксифлаван.

К раствору 5,0 г триацетилцесперина в 250 мл тетрагидрофурана-этанола добавляют 500 мг NaBH_4 . После перемешивания при комнатной температуре в течение 30 мин добавляют дополнительно 500 мг NaBH_4 и перемешивание продолжают в общей сложности в течение 1 ч. Этот раствор смешивают с 750 мл холодной 0,5%-ной уксусной кислоты и три раза экстрагируют 250 мл CHCl_3 . После сушки (Na_2SO_4) и выпаривания CHCl_3 получают светло-коричневое масло. Это масло растворяют в 25 мл ангидрида уксусной кислоты и 30 мл пиридина и выдерживают при комнатной температуре в течение ночи.

Затем раствор добавляют к 200 мл ледяной воды и экстрагируют 150 мл CHCl_3 . Слой CHCl_3 промывают 200 мл ледяной воды, 200 мл холодной 3%-ной HCl и 200 мл холодного 0,5%-ного NaHCO_3 . После сушки и выпаривания CHCl_3 получают бледно-желтое масло. Это масло разделяют методом хроматографии в колонке размером 2,5 x 40 см, наполненной SILICARCC-7 , с применением в качестве элюента сме-

си гексана с CHCl_3 в соотношении 50:50.

Фракции, содержащие компонент с более высоким коэффициентом R_f , соединяют и выдерживают в 20 мл MeOH при 5°C в течение ночи. Получающееся белое твердое вещество удаляют фильтрованием и высушивают в вакууме, в результате чего получают 2,12 г (выход 44%) 4'-метокси-3',5,7-триацетоксифлаванона, т.пл. 106-107°C.

Найдено, %: С 63,70; Н 5,15

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$

Вычислено, %: С 63,77; Н 5,31,

Масс-спектр: m/e (истинное отношение) : 372 (100), 150 (85), 330 (48), 43 (49), 414 (45), 238 (40), 287 (39).

ЯМР-спектр, δ (CDCl_3): 2,0-2,4 (2H, C3-H, m), 2,6-3,0 (2H, C4-H, m), 2,32 (3H, OAc, s), 2,38 (3H, OAc, s), 2,38 (3H, OAc, s), 4,00 (3H, OCH₃, s), 5,10 (1H, C2-H, q), 6,85 (2H, C6 и C8-H, q), 7,2-7,6 (3H, C2', 5', 6'-H, m).

ИК-спектр, cm^{-1} (KBr): 8,26; 8,86; 5,63; 9,77; 7,27; 82,9; 41.

Пример 3. 3',4',5,7-Тетраацетоксифлаван.

К перемешанному раствору 1,0 г 3',4,5,7-тетраацетоксифлаванона и 50 мл 50%-ного раствора тетрагидрофурана в этаноле добавляют 100 мг NaBH_4 . Через 30 мин вводят дополнительно 100 мг NaBH_4 и продолжают перемешивание при комнатной температуре в общей сложности в течение 1 ч. Затем эту смесь добавляют к 200 мл холодной 0,5%-ной уксусной кислоты и три раза экстрагируют 75 мл CHCl_3 . Смешанные экстракты CHCl_3 высушивают (Na_2SO_4) и выпаривают, в результате чего получают густое масло. К этому маслу добавляют 6 мл ангидрида уксусной кислоты и 80 мл пиридина и полученный раствор выдерживают при комнатной температуре в течение ночи. После добавления его к 100 мл ледяной воды образовавшуюся эмульсию экстрагируют 125 мл хлороформа и их хлороформную фазу промывают 100 мл ледяной воды, 100 мл холодной 3%-ной HCl и 100 мл 0,5%-ного NaHCO_3 . После сушки (Na_2SO_4) и выпаривания CHCl_3 получают масло, которое очищают посредством хроматографии в колонке размером 2,5 x 4,0 см, наполненной SILICARCC-7 .

Первое вещество, которое элюируют смесью 60% CHCl_3 - гексан, представляет собой 3',4',5,7-тетраацетоксифлаван. Последний после перекристаллизации из метанола получают в количестве 345 мг (выход 36%), т.пл. его 143-144°C.

Найдено, %: С 62,44; Н 5,01.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_9$

Вычислено, %: С 62,44; Н 4,98.

Масс-спектр: m/e (истинное отношение) 442 (29), 400 (52), 358 (100)

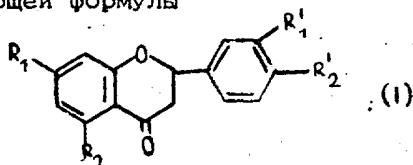
316 (85), 274 (46), 139 (48), 136 (62), 43 (84).

ЯМР-спектр, δ (CDCl₃): 2,1 (2H, C3-H, bm), 2,30 (12H, OAc, s), 2,6 (2H, C4-H, m), 5,0 (1H, C1-H, q), 6,58 (2H, O6 и C8-H, q), 7,3 (3H, C2', 5', 6'-H, m).

ИК-спектр (J R), мкм (КВч): 2,88; 5,63; 7,27; 8,22; 8,88; 9,25; 9,80.

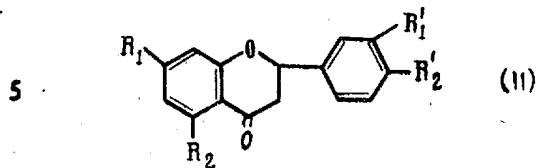
формула изобретения

Способ получения производных флавана общей формулы



где R₁ и R₂ — ацетоксигруппа;
R₁' — атом водорода или ацетоксигруппа;
R₂' — метокси- или ацетоксигруппа,

отличающийся тем, что производное флаванона общей формулы



- 10 где R₁, R₂, R₁' и R₂' имеют вышеуказанные значения, подвергают восстановлению боргидридом щелочного металла в среде органического растворителя с последующей обработкой уксусной кислотой, а
- 15 затем ангидридом уксусной кислоты в присутствии пиридина.

Источники информации,

- 20 принятые во внимание при экспертизе
1. Bell K.H. Reductive removal by sodium borohydride of side-chain oxygen from phenolic ketones — Aust. J. Chem, 1969, 22, с. 601.

Составитель И. Дьяченко
Редактор Э. Бородкина Техред Н. Бабурка Корректор Н. Швыдкая
Заказ 514/3 Тираж 443 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4