

LORÁND FARKAS und MIHÁLY NÓGRÁDI

Bemerkungen zur Konstitution des Zapotins und Zapotinins, I

Synthese einiger in 2'-Stellung substituierter Flavonoide

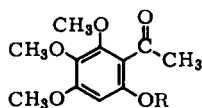
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Budapest

(Eingegangen am 17. Juli 1964)

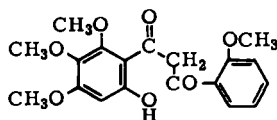
Durch Synthese des 2'.5.6.7-Tetramethoxy-flavons und des 5-Hydroxy-2'.6.7-trimethoxy-flavons wird gezeigt, daß die von F. SONDHEIMER und Mitarb.²⁾ für Zapotin und Zapotinin vorgeschlagene Konstitution nicht zutreffen kann.

F. SONDHEIMER und Mitarbb.¹⁾ isolierten im Jahre 1956 aus den Früchten und dem Kernholz von *Casimiroa edulis* Llave et Lex drei Verbindungen von Polyphenol-Charakter. Eine dieser Substanzen wurde später von F. SONDHEIMER und A. MEISELS²⁾ mit dem bereits synthetisierten 2'.5.6-Trimethoxy-flavon identifiziert²⁾. Den zwei anderen Verbindungen, die sie Zapotin und Zapotinin nannten, sollten auf Grund der Summenformeln, ferner von Farbreaktionen und Abbaubersuchen sehr wahrscheinlich die Formeln eines 2'.5.6.7-Tetramethoxy-flavons (Ia) bzw. 5-Hydroxy-2'.6.7-trimethoxy-flavons (Ib) zukommen²⁾.

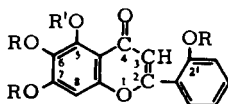
Um die Konstitution dieser Naturstoffe endgültig aufzuklären, unternahmen wir die Synthese von Ia und Ib. Die Acylierung von 2-Hydroxy-4.5.6-trimethoxy-acetophenon³⁾ (IIa) mit 2-Methoxy-benzoylchlorid⁴⁾, Umlagerung des entstandenen 4.5.6-Trimethoxy-2-[2-methoxy-benzoyloxy]-acetophenons (IIb) nach BAKER und



IIa: R = H

b: R = 2-CH₃O-C₆H₄CO-

III

Ia: R = R' = CH₃Ib: R = CH₃, R' = H

Ic: R = R' = H

¹⁾ F. A. KINCL, J. ROMO, G. ROSENKRANZ und F. SONDHEIMER, J. chem. Soc. [London] 1956, 4163.

²⁾ Tetrahedron [London] 9, 139 [1960].

³⁾ J. CHOPIN, D. MOLHO, H. PACHÉCO und C. MENTZER, Bull. Soc. chim. France 1957, 202.

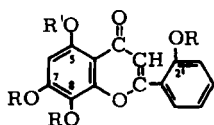
⁴⁾ J. T. MARSH und H. STEPHEN, J. chem. Soc. [London] 127, 1633 [1926].

VENKATARAMAN⁵⁾ zu 2-Hydroxy-2'.4.5.6-tetramethoxy-dibenzoylmethan (III) und Ringschluß von III ergab 2'.5.6.7-Tetramethoxy-flavon (Ia).

Die Schmelzpunkte von Ia und Zapotin unterscheiden sich deutlich (s. Tab. S. 166).

Ia ließ sich mit Salzsäure oder Aluminiumchlorid partiell zum 5-Hydroxy-2'.6.7-trimethoxy-flavon (Ib) entmethylieren. Die vollständige Entmethylierung von Ia mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig bzw. mit Aluminiumchlorid in Benzol ergab das selbe 2'.5.6.7-Tetrahydroxy-flavon (Ic). Auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften waren weder Ib noch Ic mit dem Zapotin bzw. mit dem vollständig entmethylierten Zapotin identisch (s. Tab.).

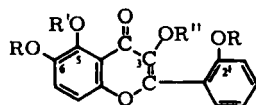
Nach Überprüfung der Untersuchungen von F. SONDHEIMER und Mitarbb.^{1,2)} waren wir geneigt, für das Zapotin die Konstitution IVa oder Va zu postulieren.



IVa: R = R' = CH₃

IVb: R = CH₃, R' = H

IVc: R = R' = H



Va: R = R' = R'' = CH₃

Vb: R = R' = CH₃, R'' = H

Vc: R = R'' = CH₃, R' = H

Vd: R = R' = R'' = H

Von 2-Hydroxy-3.4.6-trimethoxy-acetophenon⁶⁾ ausgehend, wurden der Reihe nach 3.4.6-Trimethoxy-2-[2-methoxy-benzoyloxy]-acetophenon, 2-Hydroxy-2'.3.4.6-tetramethoxy-dibenzoylmethan und schließlich 2'.5.7.8-Tetramethoxy-flavon (IVa) hergestellt.

Partielle Entmethylierung von IVa mit Aluminiumchlorid in Dioxan ergab das 5-Hydroxy-2'.7.8-trimethoxy-flavon (IVb). Während das Erhitzen von IVa mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig infolge einer Wessely-Moser-Umlagerung zum 2'.5.6.7-Tetrahydroxy-flavon (Ic) führte, konnte IVa mit Aluminiumchlorid in Benzol glatt in 2'.5.7.8-Tetrahydroxy-flavon (IVc) umgewandelt werden.

Zur Synthese des 2'.3.5.6-Tetramethoxy-flavons (Va) wurde 2-Hydroxy-5.6-dimethoxy-acetophenon⁷⁾ in äthanolischer Lösung in Gegenwart von Piperidin mit 2-Methoxy-benzaldehyd kondensiert. Nach einiger Zeit kristallisierte aus der Lösung fast reines 2'.5.6-Trimethoxy-flavanon. Die weitere Aufarbeitung ergab das notwendige 2'-Hydroxy-2'.5'.6'-trimethoxy-chalkon. Dieses wurde nach einer modifizierten ALGAR-FLYNN-OYAMADA-Reaktion⁸⁾ in der Hitze zum 3-Hydroxy-2'.5.6-trimethoxy-flavon (Vb) oxydiert. Vb wurde einerseits zum gewünschten 2'.3.5.6-Tetramethoxy-flavon (Va) methyliert, andererseits zu 2'.3.5.6-Tetrahydroxy-flavon (Vd) entmethyliert. Die partielle Entmethylierung von Va lieferte das 5-Hydroxy-2'.3.6-trimethoxy-flavon (Vc).

⁵⁾ W. BAKER, J. chem. Soc. [London] 1933, 1381; K. VENKATARAMAN und H. S. MAHAL, J. chem. Soc. [London] 1934, 1767.

⁶⁾ A. OLIVIERO und E. LUGLI, Gazz. chim. ital. 78, 16 [1948].

⁷⁾ W. BAKER, J. chem. Soc. [London] 1939, 961.

⁸⁾ L. FARKAS, L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, H. RÖSLER und R. GURNIAK, Chem. Ber. 97, 610 [1964].

2'.5.7.8-Tetramethoxy-flavon (IVa) und 2'.3.5.6-Tetramethoxy-flavon (Va) nebst ihren Derivaten erwiesen sich mit Zapotin bzw. seinen Derivaten ebenfalls nicht identisch (Tab.).

Vergleichende Übersicht über die Schmelzpunkte des Zapotins, Zapotinins und der von uns dargestellten Flavonderivate

	Schmp.		Schmp.		Schmp.
Zapotin	150—151°	Zapotinin	223—224°	Entmethyliertes Zapotin	320—325°
Ia	97°	Ib	159—160°	Ic	306°
IVa	186—188°	IVb	188—189°	IVc	323—324°
Va	162—163°	Vc	145—146°	Vd	241—243°

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, für die Ausführung der Mikroanalysen Frau Dipl.-Chem. ILONA BALOGH und Frau SAROLTA VISZT.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

4.5.6-Trimethoxy-2-[2-methoxy-benzoyloxy]-acetophenon (IIb): Zu einer Lösung von 4.52 g 2-Hydroxy-4.5.6-trimethoxy-acetophenon³⁾ (IIa) und 3.54 g 2-Methoxy-benzoylchlorid⁴⁾ in 10 ccm trockenem Dichlormethan wurde bei 0° langsam eine Lösung von 2.3 ccm Pyridin in 5 ccm trockenem Dichlormethan getropft. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid abfiltriert und mit 20 ccm 5-proz. Salzsäure und zweimal mit 5 ccm 5-proz. Natronlauge gründlich ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt als nicht kristallisierendes Öl erhalten. Ausb. 6.5 g (90%).

2-Hydroxy-2'.4.5.6-tetramethoxy-dibenzoylmethan (III): Eine Lösung von 3.35 g IIb in 10 ccm absol. Pyridin wurde bei 50° mit 0.8 g fein pulverisiertem KOH versetzt und bei 50—55° 3 Stdn. gerührt, wobei allmählich ein dicker Brei entstand, der nach Erkalten in 11 ccm 10-proz. Essigsäure eingerührt wurde. Das abgeschiedene Öl wurde nochmals mit 11 ccm 10-proz. Essigsäure gründlich verarbeitet. Nach Abgießen der wäbr. Phase wurde das Öl in 8 ccm kaltem Äthanol aufgenommen. Das Produkt kristallisierte in goldgelben Prismen. Ausb. 1.7 g (50%). Das hitzeempfindliche Dibenzoylmethan konnte nach Lösen in Aceton durch langsame Zugabe von Wasser analysenrein abgeschieden werden. Schmp. 97—99°. Grüne FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 236, 284, 318 und 379 m μ , log ϵ 4.24, 3.95, 3.95, 3.90 und 4.10.

C₁₉H₂₀O₇ (360.4) Ber. C 63.33 H 5.59 Gef. C 63.39 H 5.64

2'.5.6.7-Tetramethoxy-flavon (Ia): 0.20 g rohes III und 2.5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in 10 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in 200 ccm Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt filtriert. Ausb. 70%. Aus wäbr. Methanol farblose sechseckige Prismen. Schmp. 97—99°. FeCl₃-Reaktion: negativ. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 213, 234, 261 und 320 m μ , log ϵ 4.31, 4.11, 4.11 und 4.12.

C₁₉H₁₈O₆ (342.3) Ber. C 66.66 H 5.30 4 OCH₃ 36.26
Gef. C 66.28 H 5.12 OCH₃ 35.34

⁹⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam-Spektrophotometer Typ SP 700 in Methanol aufgenommen.

5-Hydroxy-2'-6.7-trimethoxy-flavon (Ib)

a) *Entmethylierung mit 20-proz. Salzsäure*: 100 mg *Ia* wurden mit 25 ccm 20-proz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Die klare Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene, in einigen Stunden kristallisierende Produkt filtriert und aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Lange, leuchtend gelbe Nadeln. Schmp. 160–161° (Umwandlung bei 146°). Grüne FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 269 und 329 m μ , log ϵ 4.33, 4.17 und 4.06; in 0.005 *m* Natriummethylat: λ_{\max} 216, 274 und 328 m μ , log ϵ 4.33, 4.14 und 4.02.

C₁₈H₁₆O₆ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 3 OCH₃ 28.35

Gef. C 65.98 H 4.98 OCH₃ 28.36

b) *Entmethylierung mit Aluminiumchlorid in Äther*: 400 mg *Ia* wurden mit einer Lösung von 8 g wasserfreiem AlCl₃ in 40 ccm absol. Äther bei Raumtemperatur gerührt. Binnen 4 Stdn. entstand eine klare Lösung. Nach 24 Stdn. wurde diese bei Raumtemperatur eingeeengt und die zähflüssige Masse in ein Gemisch von 40 g Eis und 14 ccm konz. Salzsäure eingerührt. Nach der Zersetzung des Komplexes wurde filtriert und die Substanz aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 192 mg (50%) *Ib*, identisch mit dem Produkt nach a).

5-Acetoxy-2'-6.7-trimethoxy-flavon: 100 mg *Ib* erwärmte man mit 2 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad und arbeitete wie üblich auf. Aus Äthanol kleine farblose Prismen. Schmp. 175–176.5°.

C₂₀H₁₈O₇ (370.3) Ber. C 64.85 H 4.90 Gef. C 65.02 H 4.88

2'.5.6.7-Tetrahydroxy-flavon (Ic)

a) *Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig*: 200 mg *Ia* wurden 1 Stde. mit einem Gemisch von 4.3 ccm 57-proz. Jodwasserstoffsäure und 3 ccm Acetanhydrid gekocht und dann in 100 ccm Wasser gegossen. Der gelartige Niederschlag wurde filtriert und mit Äthanol ausgekocht. Aus Eisessig/Dimethylformamid lange gelbe Nadeln. Nach zweimaligem Sublimieren i. Vak. Schmp. 306° (Zers.); grüne FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 281 und 338 m μ , log ϵ 4.21, 4.11 und 4.06; in 0.005 *m* Natriummethylat: λ_{\max} 214, 285, 305 Sch. und 397 m μ , log ϵ 4.27, 4.05, 3.95 und 3.95.

C₁₅H₁₀O₆ (286.2) Ber. C 62.94 H 3.52 Gef. C 62.15 H 3.75

b) *Entmethylierung mit Aluminiumchlorid in Benzol*: 400 mg *Ia* wurden in 24 ccm absol. Benzol gelöst und mit 2.0 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, das Benzol vom harzigen Komplex abgegossen und letzterer mit einer Mischung von 40 g Eis und 14 ccm konz. Salzsäure versetzt. Ausb. 208 mg (60%). Die gereinigte Substanz war mit dem vorstehenden Produkt (*Ic*) identisch.

2'.5.6.7-Tetraacetoxy-flavon: *Ic* wurde acetyliert, wie bei *Ib* angegeben. Aus Äthanol rosettenartig gruppierte farblose Nadeln. Schmp. 172–173°.

C₂₃H₁₈O₁₀ (454.4) Ber. C 60.79 H 3.99 Gef. C 60.94 H 3.94

3.4.6-Trimethoxy-2-[2-methoxy-benzoyloxy]-acetophenon: 5.0 g *2-Hydroxy-3.4.6-trimethoxy-acetophenon*⁶⁾ wurden mit *2-Methoxy-benzoylchlorid* acyliert, wie bei *IIb* beschrieben. Ausb. 6.4 g (80%). Aus Äthanol gut ausgebildete quadratische Prismen. Schmp. 124–126°.

C₁₉H₂₀O₇ (360.4) Ber. C 63.33 H 5.59 Gef. C 63.44 H 5.29

2-Hydroxy-2'.3.4.6-tetramethoxy-dibenzoylmethan: 3.6 g rohes *3.4.6-Trimethoxy-2-[2-methoxy-benzoyloxy]-acetophenon* wurden umgelagert, wie bei *Ia* beschrieben. Ausb. 3.24 g (90%). Aus Aceton hellgelbe Rhomboide. Schmp. 145–147°. Tiefgrüne FeCl₃-Reaktion in

Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 236 Sch., 294 und 380 m μ , $\log \epsilon$ 4.27, 4.05, 4.09 und 4.00.

$C_{19}H_{20}O_7$ (360.4) Ber. C 63.33 H 5.59 Gef. C 63.20 H 5.52

2'.5.7.8-Tetramethoxy-flavon (IVa): 1.00 g rohes 2-Hydroxy-2'.3.4.6-tetramethoxy-dibenzoylmethan wurde cyclisiert, wie bei Ia beschrieben. Ausb. 0.71 g (75%). Aus Äthanol gut ausgebildete Würfel und quadratische Prismen. Schmp. 186–188°. $FeCl_3$ -Reaktion: negativ. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 213, 267 und 333 m μ , $\log \epsilon$ 4.33, 4.31 und 4.04.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342.3) Ber. C 66.66 H 5.30 4 OCH₃ 36.26
Gef. C 66.55 H 5.53 OCH₃ 35.81

5-Hydroxy-2'.7.8-trimethoxy-flavon (IVb): 340 mg IVa wurden mit 130 mg wasserfreiem Aluminiumchlorid in 10 ccm Dioxan 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Ausgangssubstanz allmählich in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ccm 10-proz. Salzsäure gegossen und 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde die gelbe Fällung filtriert, erst aus Dioxan/Äthanol und dann aus Äthanol umkristallisiert. Lange zitronengelbe Nadeln. Schmp. 188–189°. Misch-Schmp. mit IVa 168–178°. Tiefgrüne $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 213, 272 und 328 m μ , $\log \epsilon$ 4.25, 4.26 und 3.98; in 0.005 m Natriummethylat: λ_{\max} 213, 274 und 317 m μ , $\log \epsilon$ 4.25, 4.24 und 3.96.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 3 OCH₃ 28.35
Gef. C 65.48 H 4.93 OCH₃ 28.91

5-Acetoxy-2'.7.8-trimethoxy-flavon: IVb wurde acetyliert, wie bei Ib beschrieben. Aus Äthanol farblose, rosettenartig gruppierte, glänzende Nadeln. Schmp. 156–157°.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.3) Ber. C 64.86 H 4.90 Gef. C 64.65 H 4.67

2'.5.7.8-Tetrahydroxy-flavon (IVc): IVa wurde entmethyliert, wie bei Ic beschrieben (Verfahren b)). Aus Äthanol rosettenartig gruppierte, gelbe Nadeln. Nach zweimaligem Sublimieren i. Vak. Schmp. 323–324°. Tiefgrüne $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 268, 334 und 376 m μ , $\log \epsilon$ 4.27, 4.20, 4.03 und 3.95; in 0.005 m Natriummethylat: λ_{\max} 230, 268 und 385 m μ , $\log \epsilon$ 4.27, 4.20 und 4.14.

$C_{15}H_{10}O_6$ (286.2) Ber. C 62.94 H 3.52 Gef. C 62.84 H 3.64

2'.5.7.8-Tetraacetoxy-flavon: IVc wurde acetyliert, wie bei Ib beschrieben. Aus Äthanol/Aceton (5 : 2) lange, sehr dünne, farblose Nadeln. Schmp. 183–184°.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ (454.4) Ber. C 60.79 H 3.99 Gef. C 60.35 H 4.04

2'.5.6-Trimethoxy-flavanon und 2'-Hydroxy-2.5'.6'-trimethoxy-chalkon: Eine Lösung von 7.94 g 2-Hydroxy-5.6-dimethoxy-acetophenon⁷⁾ und 9.50 g 2-Methoxy-benzaldehyd in 35 ccm absol. Äthanol wurde mit 2 ccm Piperidin versetzt. Die Lösung wurde in einigen Minuten tiefrot, und nach 24 Std. schieden sich Kristalle von fast reinem 2'.5.6-Trimethoxy-flavanon aus: 1.8 g (14%). Aus Äthanol/Aceton (1 : 1) große zitronengelbe Rhomboeder. Schmp. 140–142°. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 218, 265 und 360 m μ , $\log \epsilon$ 4.17, 3.82 und 3.34.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 3 OCH₃ 29.62
Gef. C 68.52 H 5.83 OCH₃ 29.75

Die Mutterlauge wurde stark eingengt, mit Wasser verdünnt, mit HCl angesäuert und das anfallende Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung schüttelte man mit 5 mal 10 ccm 10-proz. Natronlauge aus, säuerte die vereinigten Extrakte mit HCl an und nahm das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand aus wenig Äthanol kristallisiert. Tiefrote Tafeln des Chalkons vom Schmp.

86–87.5°. Ausb. 4.15 g (32%). UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 212, 292 und 344 m μ , $\log \epsilon$ 4.20, 4.06 und 4.03.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 3 OCH₃ 29.62
Gef. C 68.21 H 5.22 OCH₃ 30.12

2'.5.6-Trimethoxy-flavanon aus 2'-Hydroxy-2.5'.6'-trimethoxy-chalkon: Eine Lösung von 200 mg des vorstehenden *Chalkons* in 25 ccm Methanol wurde mit 0.1 ccm konz. Schwefelsäure 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes erhielten wir eine gelbe kristalline Substanz vom Schmp. 139–140°, die mit dem obigen *2'.5.6-Trimethoxy-flavanon* keine Schmelzpunktserniedrigung aufwies.

3-Hydroxy-2'.5.6-trimethoxy-flavon (Vb): Einer siedenden Lösung von 500 mg *2'-Hydroxy-2.5'.6'-trimethoxy-chalkon* in 50 ccm Methanol wurde in einem Guß 10 ccm 20-proz. Kalilauge und 3 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* zugesetzt. Die anfangs tiefrote Lösung wurde rasch hellgelb. Nach 1 Min. wurde das Reaktionsgemisch auf 200 g Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert, filtriert und das Produkt erst aus Äthanol, dann aus Aceton umkristallisiert. Bläugelbe, sechseckige Tafeln. Schmp. 155–156°. Bräunlichgrüne FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 218, 245, 351 und 395 m μ , $\log \epsilon$ 4.18, 4.24, 3.83 und 3.70; in 0.005 *m* Natriummethylat: λ_{\max} 218, 250, 337 und 394 m μ , $\log \epsilon$ 4.18, 4.26, 3.68 und 3.97.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 3 OCH₃ 28.35
Gef. C 65.44 H 4.90 OCH₃ 29.03

3-Acetoxy-2'.5.6-trimethoxy-flavon: *Vb* wurde acetyliert, wie bei *Ib* beschrieben. Aus Äthanol farblose Rhomboide. Schmp. 150–151°.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.3) Ber. C 64.86 H 4.90 Gef. C 64.33 H 4.70

2'.3.5.6-Tetramethoxy-flavon (Va): 500 mg *Vb* in 50 ccm Aceton wurden mit 5 g wasserfreiem K₂CO₃ und 5 ccm *Dimethylsulfat* 8 Stdn. gekocht. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und der Rückstand mit 20 ccm 3-proz. Natronlauge behandelt. Die zurückbleibende harzige Masse wurde aus 80-proz. wäbr. Aceton zweimal umkristallisiert. Farblose sechseckige Tafeln. Schmp. 163–164°. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 216, 243, 304 und 336 m μ , $\log \epsilon$ 4.14, 4.20, 3.76 und 3.79.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342.3) Ber. C 66.66 H 5.30 4 OCH₃ 36.26
Gef. C 66.37 H 5.22 OCH₃ 35.20

5-Hydroxy-2'.3.6-trimethoxy-flavon (Vc): *Va* wurde partiell entmethyliert, wie bei *Ib* beschrieben (Verfahren b)). Aus Äthanol gelbe Nadeln. Schmp. 145.5–146.5°. Leuchtend grüne FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 214, 256, 313 Sch. und 367 m μ , $\log \epsilon$ 4.15, 4.16, 3.68 und 3.51; in 0.005 *m* Natriummethylat: λ_{\max} 214, 253, 269 und 398 m μ , $\log \epsilon$ 4.16, 4.14, 4.14 und 3.49.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 3 OCH₃ 28.35
Gef. C 64.32 H 4.76 OCH₃ 28.76

5-Acetoxy-2'.3.6-trimethoxy-flavon: *Vc* wurde acetyliert, wie bei *Ib* beschrieben. Aus Äthanol farblose regelmäßige Würfel. Schmp. 171–173°.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.3) Ber. C 64.86 H 4.90 Gef. C 64.57 H 5.06

2'.3.5.6-Tetrahydroxy-flavon (Vd): *Vb* wurde entmethyliert, wie bei *Ic* beschrieben (Verfahren b)). Aus Äthanol dünne zitronengelbe verfilzte Nadeln. Nach zweimaliger Sublimation i. Vak. Schmp. 241–243°. Braune FeCl₃-Reaktion in Methanol. UV-Spektrum (in

Methanol): λ_{\max} 216, 247, 270, 371 und 433 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.22, 4.12, 4.10, 3.96 und 3.96; in 0.005 m Natriummethylat: λ_{\max} 218, 244, 295, 371 und 462 Sch. $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.22, 4.10, 4.03, 4.04 und 3.59.

$C_{15}H_{10}O_6$ (286.2) Ber. C 62.94 H 3.52 Gef. C 62.86 H 3.72

2'.3.5.6-Tetraacetoxy-flavon: *Vd* wurde acetyliert, wie bei 1b beschrieben. Aus Benzol kleine farblose Prismen. Schmp. 170–171°.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ (454.4) Ber. C 60.79 H 3.99 Gef. C 60.24 H 3.82
