

Mihály Nógrádi, Lóránd Farkas, Hildebert Wagner und Ludwig Hörhammer

Transacylierungsreaktion in der Flavonoid-Reihe, II¹⁾

Eine neue Synthese des Cosmosiins und des Tilianins

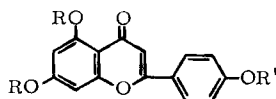
Aus der Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Eingegangen am 21. März 1967)

7-Benzoyl-apigenin (**6**) und 5,7-Dibenzoyl-apigenin (**1b**) werden durch Silbercarbonat in Pyridin in 4'-Benzoyl-apigenin (**7**) bzw. 5,4'-Dibenzoyl-apigenin (**5**) umgelagert. Durch Untersuchungen an anderen Modellverbindungen wird gezeigt, daß diese Umlagerungsreaktion durch eine Wanderung des Benzoylrestes von der stärker aciden Hydroxylgruppe an eine weniger acide gekennzeichnet ist. — Mit Hilfe dieser neuen Transacylierungsreaktion wurden, ausgehend von **1b**, die beiden Titelverbindungen synthetisiert.

In Fortführung unserer Untersuchungen über 4'-Glykoside natürlich vorkommender Flavonoide²⁻⁶⁾ beschäftigten wir uns mit der Synthese des Apigenin-4'- β -D-glucosids (**1a**), das von Nordström und Swain⁷⁾ in *Dahlia variabilis* aufgefunden wurde.

Als Ausgangsverbindung wählten wir das teilweise O-geschützte 5,7-Dibenzoyl-apigenin (**1b**), das durch Benzoylierung und nachfolgende katalytische Entbenzylierung von 4'-Benzyl-apigenin (**1c**)⁸⁾ leicht zugänglich ist. Die Struktur von **1b** wurde durch Methylierung zum bekannten 5,7-Dibenzoyl-acacetin (**1e**)⁹⁾ sichergestellt.



	R	R'
1a	H	β -D-Glucosyl
b	C ₆ H ₅ CO	H
c	H	C ₆ H ₅ CH ₂
d	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CH ₂
e	C ₆ H ₅ CO	CH ₃

Die Kupplung von **1b** mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- α -D-glucosylbromid in Pyridin in Gegenwart von überschüssigem Silbercarbonat ergab in relativ hoher Ausbeute ein

1) I. Mitteil.: Tetrahedron Letters [London] 1967, 1453.

2) G. Zemplén, R. Bognár und L. Farkas, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 267 (1943).

3) L. Farkas und M. Nógrádi, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3919.

4) L. Hörhammer, H. Wagner und H. S. Dhingra, Naturwissenschaften 45, 13 (1958).

5) L. Farkas, J. Strelisky und A. Major, Magyar Kémiai Folyóirat 72, 205 (1966).

6) L. Farkas, B. Vermes und M. Nógrádi, Chem. Ber. 99, 3222 (1966).

7) C. G. Nordström und T. Swain, J. chem. Soc. [London] 1953, 2764.

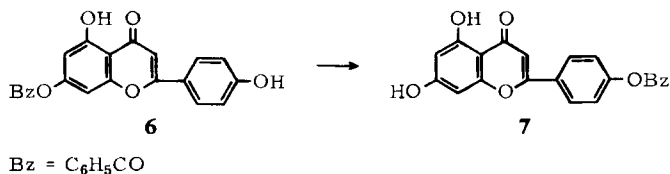
8) K. F. Tseng, J. pharmac. Soc. Japan 52, 903 (1932).

9) S. Hattori, J. pharmac. Soc. Japan 55, 132 (1935).

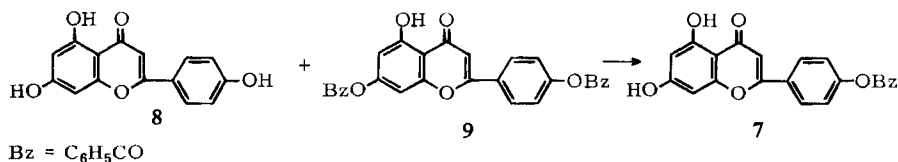
und zum anderen durch die Bildung einer stabileren Esterbindung begünstigt wird. Die relativ starke Acidität der C-7-Hydroxylgruppe in Flavonoiden, verglichen mit der der anderen Hydroxyle im Molekül, wird durch den Elektronensog der Carbonylgruppe in *p*-Stellung bedingt und ist schon lange bekannt.

Eine bevorzugte Abspaltung der C-7-Acetylgruppe während der Methylierung von Quercetin-pentaacetat wurde von *Jurd*¹⁸⁾ beobachtet.

Um ein Konkurrenzphänomen zwischen zwei freien Hydroxylgruppen untersuchen zu können, haben wir zunächst das Verhalten von 7-Benzoyl-apigenin (**6**) näher studiert. Dieses konnte durch partielle Benzoylierung von **1c** und anschließende katalytische Entbenzylierung hergestellt werden. Unter den Umlagerungsbedingungen lieferte **6** als einziges Reaktionsprodukt ein Monobenzoat, dessen positive Farb-reaktion mit Eisen(III)-chlorid und bathochrome Verschiebung seines UV-Maximums nach Zugabe von Aluminiumchlorid eindeutig für eine 4'-Benzoyl-apigenin-Struktur (**7**) sprachen. Methylierung von **7** und anschließende Verseifung lieferte das bekannte 5,7-Dimethyl-apigenin¹⁹⁾.



Daß die Umlagerung intermolekular erfolgt, war der folgenden Reaktion zu entnehmen. Ein äquimolekulares Gemisch von Apigenin (**8**) und 7,4'-Dibenzoyl-apigenin (**9**), hergestellt durch vorsichtiges Benzoylieren von **8**, lieferte beim Schütteln in Pyridin mit Silbercarbonat in guter Ausbeute und als einziges Produkt wieder 4'-Benzoyl-apigenin (**7**).



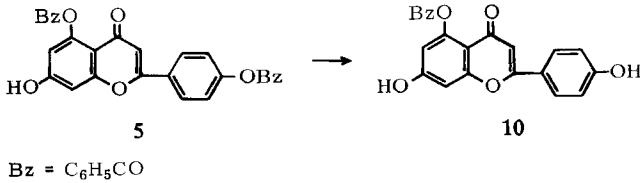
Eine Umesterung an das C-5-Hydroxyl war dagegen in keiner der beiden letzten Reaktionen zu beobachten. Das durch Chelierung blockierte C-5-Hydroxyl ist zur Übernahme eines Benzoylrestes auch dann nicht befähigt, wenn das C-4'-Hydroxyl bereits acyliert ist. So führte eine entsprechende Behandlung von **9** zu keiner Umlagerung.

Bemerkenswert ist die Stabilität der 5-ständigen Benzoylgruppe unter den Umlagerungsbedingungen. Wird 5,4'-Dibenzoyl-apigenin (**5**) im Pyridin/Silbercarbonat-System mit überschüssigem Phenol umgesetzt, so erhält man neben wenig unverändertem **5** in der Hauptsache 5-Benzoyl-apigenin (**10**). Die Struktur von **10** wurde

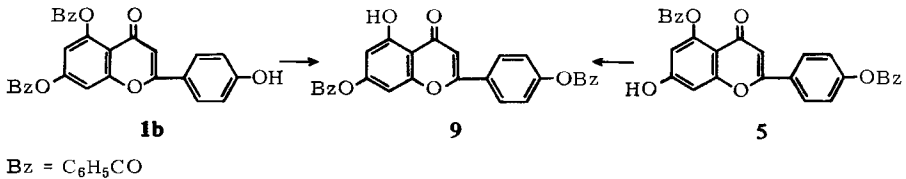
¹⁸⁾ L. *Jurd*, J. org. Chemistry **27**, 1295 (1962).

¹⁹⁾ H. S. *Mahal* und K. *Venkataraman*, J. chem. Soc. [London] **1936**, 569.

durch Methylierung zum 7,4'-Dimethoxy-5-benzoyloxy-flavon und nachfolgende Verseifung zum bekannten 7,4'-Dimethyl-apigenin²⁰⁾ bewiesen.



Es ist anzunehmen, daß die Stabilität der 5-ständigen Benzoyloxygruppe mit den besonderen kinetischen Verhältnissen der Reaktion zusammenhängt, da unter speziellen Bedingungen die Wanderung dieser Acylgruppe leicht eintritt. Auf diese Erscheinung wurden wir durch gewisse Unstimmigkeiten bei der Schmelzpunktsbestimmung von **1b** und **5** aufmerksam. Die am Kofler-Block auf Glasplatten bestimmten Schmelzpunkte waren nicht reproduzierbar und um 20–30° niedriger als die in einer weiten Glaskapillare oder auf der Metalloberfläche des Kofler-Blocks gemessenen Werte. Diese durch eine Glasoberfläche katalysierte Umwandlung konnte als eine reproduzierbare Hauptreaktion verwirklicht werden, wenn man **1b** oder **5** mit feinem Glaspulver verrieb und für kurze Zeit auf 200° erhitze. Aus dem Pyrolysat ließ sich in guter Ausbeute 7,4'-Dibenzoyl-apigenin (**9**) isolieren. Eine ähnliche durch Glasoberfläche katalysierte thermische Acylwanderung wurde bereits von *Georg*²¹⁾ in der Zuckerreihe beobachtet.



Für die Umlagerungen in Lösung ist die Bildung von Phenolat-Ionen unerlässlich. Die Salzbildung mit dem in Pyridin unlöslichen Silbercarbonat und die Ionisierung des gebildeten Silbersalzes wird durch Pyridin wahrscheinlich über eine Wechselwirkung mit dem Silber-Kation gefördert. Diesen Effekt vermißt man in Gegenwart von Dimethylformamid. Hier konnte man nach Zugabe von Silbercarbonat weder die Bildung von Phenolat-Ionen (Gelbfärbung der Lösung) noch irgendeine Reaktion beobachten.

Eine Variation der Lösungsmittel ist durch die extrem schlechte Löslichkeit der Apigenin-benzoate stark eingeschränkt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Ein Teil dieser Arbeit wurde während eines Studienaufenthaltes von *M. Nógrádi* am Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München ausgeführt.

²⁰⁾ *A. G. Perkin*, *J. chem. Soc. [London]* **71**, 805 (1897).

²¹⁾ *A. Georg*, *Helv. chim. Acta* **15**, 924 (1932).

Beschreibung der Versuche²²⁾

4'-Benzyloxy-5,7-dibenzoyloxy-flavon (1d): 2.0 g *5,7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon (1c)*⁸⁾ wurden mit 1.54 ccm *Benzoylchlorid* und 5 ccm *Pyridin* 20 Min. im Ölbad von 120° erhitzt. Nach Abkühlen verdünnte man die feste kristalline Masse mit 10 ccm Methanol, worauf das Pyridinhydrochlorid in Lösung ging und das Produkt in farblosen Nadeln auskristallisierte. Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform und Benzol ergab 2.6 g (81%) reines **1d** vom Schmp. 214—215°.

$C_{36}H_{24}O_7$ (568.6) Ber. C 76.05 H 4.26 Gef. C 75.78 H 4.38

4'-Hydroxy-5,7-dibenzoyloxy-flavon; 5,7-Dibenzoyl-apigenin (1b): 5.0 g **1d** wurden in 100 ccm Dimethylformamid mit *Palladium/Kohle* bei 70° hydriert. Wenn keine *Wasserstoff*-Aufnahme mehr erfolgte, filtrierte man und verdünnte mit 300 ccm Chloroform. Reines **1b** (3.5 g, 83%) fällt in kleinen speerförmigen, farblosen Kristallen aus, Schmp. 247—249° (in einem weiten Kapillarrohr im vorgewärmten Paraffinbad). Die Analysenprobe wurde aus Äthanol/Dimethylformamid umgefällt.

UV: λ_{\max} 232 m μ (log ϵ 4.65), 256 (Sch.) (4.26) und 332 (4.41).

$C_{29}H_{18}O_7$ (478.4) Ber. C 72.80 H 3.79 Gef. C 72.64 H 3.77

4'-Acetoxy-5,7-dibenzoyloxy-flavon: 500 mg **1b** wurden mit 2 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm *Pyridin* kurz zum Sieden erhitzt und danach 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Methanol und Abfiltrieren des Niederschlags kristallisierte man das Rohprodukt zweimal aus Essigsäure um. Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 196—198°.

$C_{31}H_{20}O_8$ (520.5) Ber. C 71.53 H 3.87 Gef. C 71.25 H 4.05

4'-Methoxy-5,7-dibenzoyloxy-flavon; 5,7-Dibenzoyl-acacetin (1e): 500 mg **1b** wurden in einer Lösung von *Diazomethan* (aus 3 g Nitrosomethylharnstoff) in Chloroform suspendiert. Nach 3 Stdn. wurde das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial abfiltriert und die Chloroformlösung eingedampft. Der Rückstand kristallisierte bald nach Zusatz von Äthanol. Aus Essigsäure kleine glänzende Nadeln vom Schmp. 202—203° (Lit.⁹⁾: 201°), Misch-Schmp. mit einer aus authent. Acacetin bereiteten Probe 202—203°.

5,7,4'-Trihydroxy-flavon-7- β -D-glucosid; Apigenin-7- β -D-glucosid; Cosmosiin (2): 2.0 g **1b**, 2 g *Drierite* und 4.2 g *Silbercarbonat* wurden in 42 ccm *Pyridin* eine halbe Stde. geschüttelt. Nach Zugabe von 2.6 g *2,3,4,6-Tetraacetyl- α -D-glucopyranosylbromid* wurde noch 2 Stdn. geschüttelt und danach die tiefbraune Suspension mit 150 ccm Chloroform verdünnt. Man filtrierte und schüttelte das Filtrat mehrmals mit eiskalter 5-proz. Salzsäure aus. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit einem Gemisch von 40 ccm Methanol und 5 ccm 60-proz. *Kalilauge* 20 Min. unter Rückfluß gekocht, die Lösung nochmals zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verd. Essigsäure behandelt. Der amorphe Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und auf eine Säule aus 200 g Kieselgel mit Äthylacetat/Methanol/Wasser (100:15.5:13.5) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten das nicht umgesetzte Aglucon. Aus den weiteren Fraktionen kristallisierte unmittelbar das reine Glucosid. Blaßgelbe Nadeln (320 mg) vom Schmp. 229—232° (Lit.²³⁾: 229—232°). Nach Eindampfen der glucosidhaltigen Fraktionen konnte eine weitere Menge **2** (185 mg) gewonnen werden. Gesamtausbeute 27%.

²²⁾ Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Unicam Spektrophotometer, Typ SP 700, aufgenommen.

²³⁾ R. Teule, J. Chopin und C. Mentzer, Bull. Soc. chim. France 1960, 2116.

UV: λ_{\max} 268 m μ (log ϵ 4.20) und 333 (4.28); in 0.002 *m* NaOCH₃: λ_{\max} 255 m μ (log ϵ 4.14), 267 (Sch.) (4.12) und 390 (4.36).

C₂₁H₂₀O₁₀ · H₂O (450.4) Ber. C 56.00 H 4.94 1 H₂O 4.00 Gef. C 55.61 H 5.10 H₂O 4.16

5.4'-Dimethyl-apigenin (3): 50 mg 2 wurden in Aceton wie üblich methyliert. Nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure aus Äthanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 266° (Lit.¹¹): 264°), Misch-Schmp. mit authent. 3 266°.

5.7-Dihydroxy-4'-methoxy-flavon-7- β -D-glucosid; Acacetin-7- β -D-glucosid; Tilianin (4): 200 mg 2 (i. Vak. bei 120° getrocknet) wurden mit 200 mg geglühtem Kaliumcarbonat und 162 mg Dimethylsulfat in 2 ccm Dimethylformamid bei 60° 20 Min. gerührt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Das auskristallisierende Rohprodukt kristallisierte man zweimal aus wäbr. Äthanol. Blaßgelbe Stäbchen (100 mg), die nach gründlichem Trocknen bei 110° i. Vak. bei 254—256° schmelzen (Lit.: 245°¹³), 259—262°¹⁴).

Acetylierung mit Acetanhydrid/Natriumacetat ergab das Pentaacetat, kleine farblose Nadeln (aus Äthanol); Schmp. 208—210° (Lit.¹⁶): 208—210°), Misch-Schmp. mit authent. Material 208—210°.

C₃₂H₃₂O₁₅ (656.6) Ber. C 58.53 H 4.91 Gef. C 58.08 H 4.62

7-Hydroxy-5.4'-dibenzoyloxy-flavon; 5.4'-Dibenzoyl-apigenin (5): 2.0 g 1b und 2.0 g Silbercarbonat wurden in 10 ccm Pyridin bei Raumtemp. 1 Stde. geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ccm 7-proz. Perchlorsäure eingerührt, der anfallende Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen. Nach Lösen in Dimethylformamid und Ausfällen mit Methanol lange farblose Nadeln (1.7 g, 85%) vom Schmp. 272°. Die Analysenprobe wurde mehrmals aus Essigsäure/Dimethylformamid umkristallisiert.

UV: λ_{\max} 235 m μ (log ϵ 4.50), 258 (4.27), 271 (Sch.) (4.16) und 309 (4.07).

C₂₉H₁₈O₇ (478.4) Ber. C 72.80 H 3.79 Gef. C 72.65 H 3.83

7-Acetoxy-5.4'-dibenzoyloxy-flavon: 500 mg 5 wurden, wie oben beschrieben, acetyliert und das Rohprodukt mehrmals aus Dimethylformamid umkristallisiert. Farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 261—263°.

C₃₁H₂₀O₈ (520.5) Ber. C 71.53 H 3.87 Gef. C 71.26 H 3.97

7-Methoxy-5.4'-dibenzoyloxy-flavon; 5.4'-Dibenzoyl-genkwanin: 200 mg 5 wurden mit 200 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat und 0.2 ccm Dimethylsulfat in 2 ccm Dimethylformamid 30 Min. bei 60° gerührt. Nach Abfiltrieren der anorganischen Salze verdünnte man mit 5 ccm Äthanol. Das Produkt kristallisierte bald. Aus Aceton/Chloroform farblose Nadeln (160 mg) vom Schmp. 216—218° (Lit.¹⁷): 207—208°). Misch-Schmp. mit aus authent. Genkwanin bereitetem Material vom Schmp. 216—218° ohne Depression. Methylierung mit Diazomethan ergab das gleiche Produkt.

5-Hydroxy-4'-benzyloxy-7-benzoyloxy-flavon: 4.0 g 1c⁸) wurden mit 1.8 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin 1 Stde. in einem Ölbad von 120° erhitzt. Das Reaktionsgemisch verdünnte man mit 20 ccm Methanol und kristallisierte dann mehrmals aus Essigsäure/Dimethylformamid um. Blaßgelbe Nadeln (3.0 g, 58%) vom Schmp. 198—199°.

C₂₉H₂₀O₆ (464.4) Ber. C 74.99 H 4.34 Gef. C 74.80 H 4.42

5.4'-Dihydroxy-7-benzoyloxy-flavon; 7-Benzoyl-apigenin (6): 1.5 g 5-Hydroxy-4'-benzyloxy-7-benzoyloxy-flavon wurden in 20 ccm Dimethylformamid bei Raumtemp. in üblicher Weise hydriert. Aus der filtrierten Lösung fällte man das Produkt mit Wasser aus. Das chromatographisch (Kieselgel G Merck, Benzol/Pyridin 4:1) reine Produkt (1.0 g, 86%) kristallisierte

man zur Analyse mehrmals aus Essigsäure. Blaßgelbe kleine Nadeln, Schmp. 235—237° (Zers., in einem weiten Kapillarrohr im vorgeheizten Bad bestimmt).

UV: λ_{\max} 228 m μ (log ϵ 4.68), 268 (4.45) und 333 (4.53).

$C_{22}H_{14}O_6$ (374.3) Ber. C 70.58 H 3.77 Gef. C 70.55 H 4.00

5.7-Dihydroxy-4'-benzoyloxy-flavon; 4'-Benzoyl-apigenin (7)

a) 500 mg **6** wurden, wie bei **5** beschrieben, behandelt. Die übliche Aufarbeitung ergab 150 mg (75%) des bei 280° schmelzenden Rohproduktes. Nach wiederholtem Umfällen aus Dimethylformamid mit Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 286—288°.

UV: λ_{\max} 270 m μ (log ϵ 4.42), 316 (4.09). Nach Zusatz von $AlCl_3$ λ_{\max} 220 m μ (log ϵ 4.46), 254 (4.08), 283 (4.37), 333 (4.14) und 385 (3.91).

$C_{22}H_{14}O_6$ (374.3) Ber. C 70.58 H 3.77 Gef. C 70.26 H 3.91

b) 320 mg **9** und 180 mg *Apigenin* (**8**) wurden, wie bei **5** beschrieben, behandelt. Die übliche Aufarbeitung ergab 382 mg (76%) eines bei 280° schmelzenden Rohproduktes. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigsäure gelbe Nadeln vom Schmp. 286—288°. Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 286—288°.

4'-Hydroxy-5.7-dimethoxy-flavon; 5.7-Dimethyl-apigenin: 100 mg **7**, 100 mg wasserfreies *Kaliumcarbonat* und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* wurden in 20 ccm Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man dampfte die filtrierte Lösung ein und kochte den Rückstand 20 Min. mit 5 ccm 1*n* *Natriummethylat*. Das nach Ansäuern mit Essigsäure anfallende Produkt gab aus Essigsäure lange farblose Nadeln vom Schmp. 293—295° (Lit.¹⁹): 298°.

5-Hydroxy-7.4'-dibenzoyloxy-flavon; 7.4'-Dibenzoyl-apigenin (9)

a) 200 mg *Apigenin* (**8**) wurden mit 230 mg *Benzoylchlorid* in 2 ccm *Pyridin* 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen verdünnte man mit 20 ccm Methanol, worauf das Produkt allmählich auskristallisierte. Aus *Dioxan* blaßgelbe Nadeln (200 mg, 56%) vom Schmp. 211—212°.

UV: λ_{\max} 229 m μ (log ϵ 4.45), 271 (4.40) und 325 (Sch.) (4.07).

$C_{29}H_{18}O_7$ (478.4) Ber. C 72.80 H 3.79 Gef. C 72.58 H 3.83

b) 200 mg **1b** oder **5** wurden mit 0.5 g aus Glaswolle bereitetem Glaspulver innig verrieben und 20 Min. in einem Ölbad von 200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Chloroform verarbeitet und die Chloroformlösung eingedampft. Der Rückstand (80—100 mg) war chromatographisch (*Kieselgel G* Merck, Benzol/*Pyridin* 4:1) fast reines **9**; aus *Dioxan* Schmp. 210—211°, mit nach a) erhaltenem Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

7.4'-Dihydroxy-5-benzoyloxy-flavon; 5-Benzoyl-apigenin (10): 3.0 g **5**, 2.0 g *Phenol* und 3.0 g *Silbercarbonat* wurden 3 Stdn. in 15 ccm *Pyridin* geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ccm 7-proz. Perchlorsäure gegossen, die Fällung mit heißem Wasser und danach mit Methanol ausgekocht und das mit wenig Ausgangsverbindung verunreinigte Rohprodukt (2.15 g) mehrmals aus Dimethylformamid/Essigsäure umkristallisiert. Kleine farblose Nadeln (1.1 g, 47%) vom Schmp. 248—249°.

UV: λ_{\max} 234 m μ (log ϵ 4.49), 257 (Sch.) (4.15) und 332 (4.37).

$C_{22}H_{14}O_6$ (374.3) Ber. C 70.58 H 3.77 Gef. C 70.35 H 4.09

7.4'-Dimethoxy-5-benzoyloxy-flavon: 400 mg **10** wurden mit 500 mg wasserfreiem *Kaliumcarbonat* und 0.4 ccm *Dimethylsulfat* in 20 ccm Aceton auf dem Magnetrührer 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der Lösung kristallisierte nach Abkühlen ein Teil des Produktes. Eine weitere Menge konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Umkristallisieren

aus Aceton/Chloroform ergab lange, glänzende, farblose Nadeln (150 mg) vom Schmp. 193 bis 195°, und ungelöstes Ausgangsmaterial.

$C_{24}H_{18}O_6$ (402.4) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.67 H 4.46

5-Hydroxy-7,4'-dimethoxy-flavon: *7,4'-Dimethyl-apigenin*: 130 mg *7,4'-Dimethoxy-5-benzoyl-flavon* wurden in einem Gemisch von 5ccm 1*n* Natriummethylat und 5ccm Chloroform 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser durchgearbeitet. Nach Abfiltrieren aus Äthylacetat gelbe Nadeln (75 mg) vom Schmp. 174–176° (Lit.²⁰): 174–176°.

UV: λ_{\max} 269 m μ (log ϵ 4.33) und 328 (4.38).

$C_{17}H_{14}O_5$ (298.3) Ber. C 68.45 H 4.73 Gef. C 68.52 H 4.70

[137/67]