



Imidosulfonat zerfällt.<sup>12,13</sup> Dieser Reaktionsmechanismus erinnert an den der Elb'schen Persulfatoxydation, jedoch findet hier eine Stabilisierung durch Übergang in einen Phenolester statt, der nach saurer Verseifung direkt das Hydrochinon liefert.

Gegenüber der Persulfat-Oxydation hat das Verfahren nach Teuber den Vorzug, dass bei Vorliegen mehrerer Sauerstofffunktionen mit freier *Para*-Stellung selektiv nur die Hydroxylgruppen angegriffen werden, die nicht mit einer benachbarten Carbonylgruppe cheliert sind. Auf diese Weise gelingt es beispielsweise, Flavone und Flavonone, die eine Hydroxylgruppe in C<sub>5</sub>-Stellung tragen, selektiv im Seitenphenyl zu oxydieren, ohne dass gleichzeitig eine Oxydation in C<sub>8</sub>-Stellung erfolgt. Das gleiche gilt für 2-Hydroxy-Chalcone. *o*-Hydroxyacetophenone, Trimethoxyacetophenone oder 5,7,4'-Trihydroxyflavone und deren Abkömmlinge sind der Fremy-Salz-Oxydation nicht zugänglich. Dagegen können ohne Schwierigkeiten die mit Lauge leicht isomerisierbaren Flavanone im Ring B oxydiert werden.

Um den Anwendungsbereich dieser neuen Oxydationsmethode kennenzulernen, haben wir von einer Reihe von Modellsubstanzen aus der Chalcon-, Flavanon-, Flavon- und Flavonolreihe derartige Hydrochinone dargestellt.

Bei den in relativ guten Ausbeuten verlaufenden Oxydationen erhält man im Gegensatz zur Persulfat-Methode in kristallinem Zustand primär die intensiv gefärbten Chinone und erst durch nachfolgende Reduktion mit Ascorbinsäure die entsprechenden Hydrochinone.

Wir versuchten zunächst die Darstellung des 3', 6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavons (V). Sie wurde erreicht durch Claisen-Schmidt-Kondensation von *o*-Hydroxy-acetophenon mit 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd zum 2',3-Dihydroxy-4-methoxy-chalcon (III), nachfolgende Selendioxyd-Oxydation zum 3'-Hydroxy-4'-methoxy-flavon (IV) und Behandlung mit Fremy-Salz. Das hierbei primär erhaltene tiefrot gefärbte Produkt erwies sich als eine Molekülverbindung aus 1 Mol Chinon und 2 Mol nicht oxydiertem Flavon nach Art der von Pfeifer<sup>14</sup> beschriebenen "Phenochinone". Wir erhielten hieraus durch Zugabe von Phenol das gewünschte 3', 6'-Dioxo-4'-methoxyflavon und durch Reduktion mit Ascorbinsäure das 3', 6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavon (V). Der Strukturbeweis erfolgte durch den Alkaliabbau und Identifizierung von Salicylsäure und 2,4,5-Trimethoxy-acetophenon.

Analog verlief die Oxydation beim 3'-Hydroxy-4'-methoxy-flavanon, das wir durch Isomerisierung aus dem 2',3-Dihydroxy-4-methoxychalcon (III) erhielten. Zum Strukturbeweis des dargestellten 3'6'-Dihydroxy-4'-methoxy-flavanons (VI) dehydrierten wir dessen Azetat mit Selendioxyd zu dem bereits bekannten 3',6'-Dihydroxy-4'-methoxy-flavon (V). Oxydiert man direkt das 2',3-Dihydroxy-4-methoxy-chalcon (III), in dem zwei zur *para*-Oxydation befähigte Hydroxylgruppen vorliegen, so entsteht ohne jegliches Nebenprodukt das tief rot gefärbte 2',3,6-Trihydroxy-4-methoxy-chalcon (VII). Diese Verbindung lässt sich auch aus dem isomeren Flavanon (VI) durch Ringöffnung in Pyridin-Aceton-Wasser gewinnen, womit gleichzeitig die Struktur von VII bewiesen ist.

Dass eine Hydroxylgruppe in C<sub>3</sub>-Stellung kein Hindernis für eine *para*-Oxydation im Seitenphenyl von Flavonen darstellt, zeigt die Darstellung des 3',6',3-Trihydroxy-

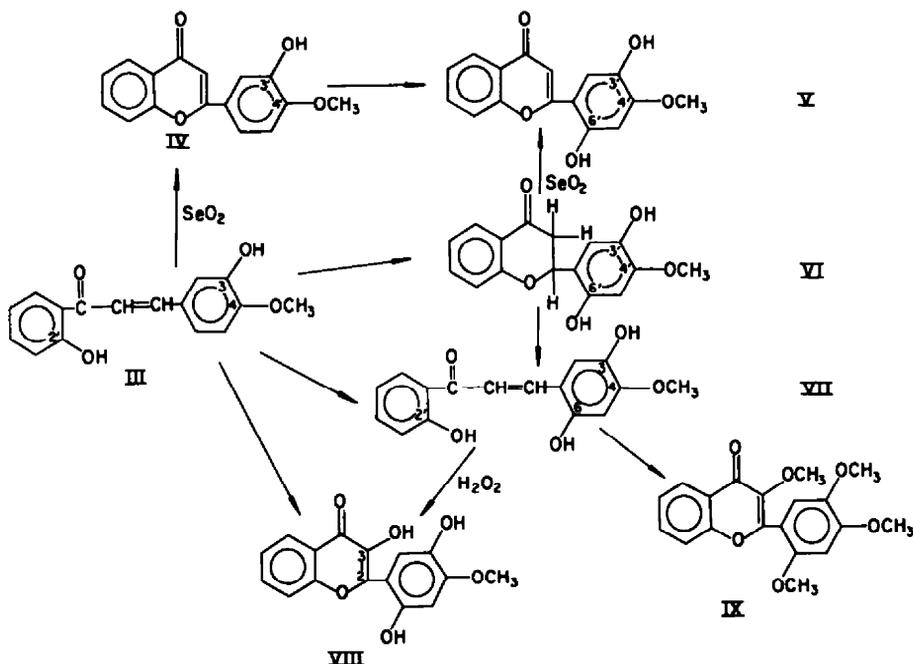
<sup>12</sup> H. J. Teuber und N. Götz, *Chem. Ber.* **89**, 2654 (1956).

<sup>13</sup> H. J. Teuber und G. Thaler, *Chem. Ber.* **92**, 667 (1959).

<sup>14</sup> P. Pfeifer, *Liebigs Ann.* **404**, 1 (1914); *Ibid.* **412**, 253 (1917).

4'-methoxy-flavons (VIII) aus 3'-Hydroxy-4'-methoxy-flavanol. Das Flavonol (VIII) ist erhältlich durch Algar-Flynn und Oyamada-Oxydation (AFO) aus dem Chalcon (VII). Verschieden von allen anderen Fällen musste hier die *para*-Oxydation unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen in Tetrahydrofuran bei pH 4.5-5.5 und einer Temperatur zwischen 0 und 5° durchgeführt werden. Es gelang zwar nicht, das Chinon selbst zu kristallisieren, doch war das 3',6'-Trihydroxy-4'-methoxyflavon (VIII) in guten Ausbeuten erhältlich. Erwartungsgemäss verlief eine analog mit Persulfat durchgeführte Oxydation ohne Ergebnis. Zur Beweisführung der angegebenen Struktur VIII wurde die Verbindung zum Tetramethoxy-flavon (IX) methyliert und mit einem Produkt verglichen, das aus dem Chalcon (VII) nach der im Versuchteil beschriebenen Weise gewonnen wurde.

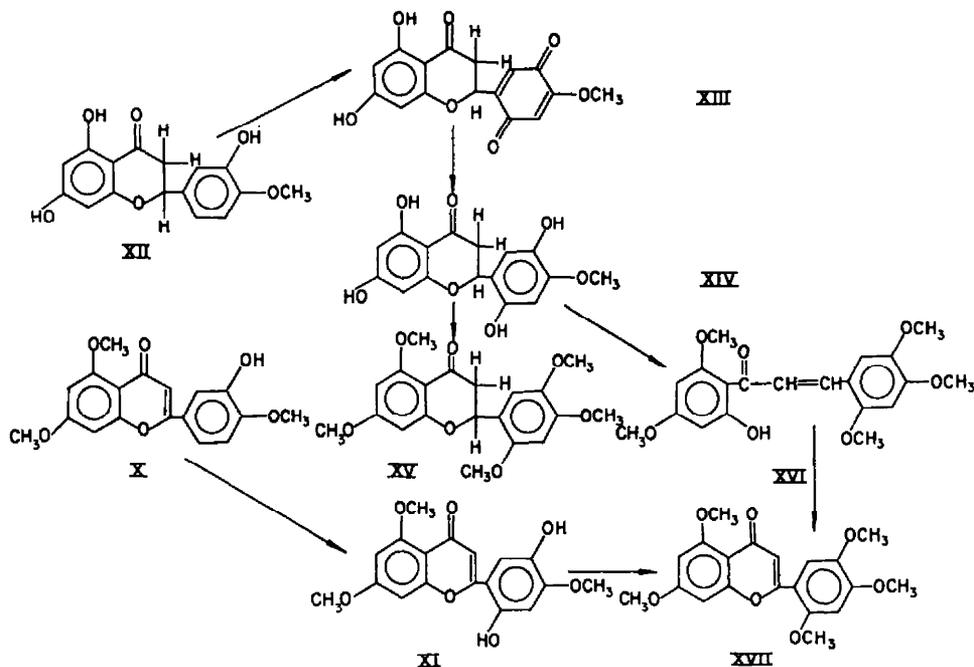
Um auch die Reaktionsweise eines Flavons mit einer Hydroxy- bzw. Alkoxy-Substitution im Ring A kennenzulernen, versuchten wir zugleich als Modellreaktion zur Synthese des Oxyanin A den Aufbau des 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxy-flavons (XI). Als Ausgangsmaterial für die Oxydation wählten wir das 3'-Hydroxy-5,7,4'-trimethoxy-flavon (X).<sup>17</sup> Die Oxydation zur 3',6'-Dioxoverbindung verlief in 70%iger, die Reduktion zum 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxy-flavon (XI) in fast theoretischer Ausbeute. Zum Strukturbeweis von (XI) wurde das Flavon zum Pentamethoxy-flavon (XVII) methyliert und davon der Alkaliabbau durchgeführt. Die hierbei entstandene 2,4,5-Trimethoxy-benzoesäure ergab mit authentischer Asarylsäure keine Depression. Als weiteres Modellbeispiel für die Fremy-Salz-Oxydation wählten wir das 5,7,3'-Trihydroxy-4'-methoxy-flavanon, das Hesperetin (XII).



<sup>15</sup> J. Algar und J. Flynn, *Proc. Roy. Irish. Acad.* **42B**, 1 (1934).

<sup>16</sup> T. Oyamada, *J. Chem. Soc., Japan* **55**, 1265 (1934).

<sup>17</sup> L. Hörhammer, L. Farkas, H. Wagner und J. Ostermayer, *Magy.-Kem. Foly.* **70**, 392 (1964).



Die Oxydation zum 5,7-Dihydroxy-3',6'-dioxo-4'-methoxy-flavanon (XIII) und Reduktion zur entsprechenden Dihydroxyverbindung (XIV) verlief in nahezu 90%iger Ausbeute. Methyliert man diese Verbindung mit Dimethylsulfat, so findet eine Disproportionierung statt und man erhält vollständig methyliertes Flavanon (XV) und 2'-Hydroxy-pentamethoxy-chalcon (XVI). Die Selendioxyd-Oxydation zum entsprechenden Flavon war nur mit dem Chalcon (XVI) möglich. Das 5,7,3',4',6'-Pentamethoxyflavon (XVII) gab im Mischschmelzpunkt mit dem aus dem 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-Trimethoxy-flavon (XI) dargestellten gleichen Methylprodukt keine Depression und bewies die für das Flavanon (XIV) aufgestellte Struktur.

Versuche zur Darstellung einiger natürlich vorkommender Verbindungen mit dieser neuen Oxydationsmethode sind im Gange.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Alfred Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr und von Frau Balogh-Batta, Technische Universität Budapest, durchgeführt.

#### 2'-Dihydroxy-4-methoxychalcon (III)

Eine Lösung von 33.6 g *o*-Hydroxy-acetophenon, dargestellt nach Rosenmund und Schnurr<sup>18</sup> und 42 g 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd in 120 ml EtOH wurde mit 80 ml 60%iger KOH versetzt und 12 Stunden geschüttelt. Das gelbe Kaliumsalz des Chalcon, das im Scheidetrichter von der rot gefärbten Lauge abgetrennt wurde, lösten wir in 1 l. Wasser, fällten hieraus das Chalcon unter Eiskühlung mit 10%iger HCl aus und kristallisierten die zähe, braune Masse aus Aceton um. Das Chalcon kristallisiert in orangen, büschelförmigen Kristallen, die bei 156° schmelzen. Ausbeute 63 g; 69% d.Th. UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 268 m $\mu$ , Max<sub>II</sub> = 372 m $\mu$ .

\* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>18</sup> K. W. Rosenmund und W. Schnurr, *Liebigs Ann.* **460**, 56 (1928).

**3'-Hydroxy-4'-methoxyflavon (IV)**

2',3-Dihydroxy-4-methoxy-chalcon (20 g) wurden in 400 ml Amylalkohol unter Erwärmen gelöst, mit 20 g fein verriebenem SeO<sub>2</sub> versetzt und 14 Std. am Rückfluss unter ständigem Rühren erhitzt. Nach Abfiltrieren des Se erhält man aus der amyalkoholischen Lösung 18 g Flavon, 91·5% d.Th. Die Verbindung bildet nach zweimaligem Umkristallisieren aus MeOH feine, weisse Nadeln, die bei 178–179° schmelzen. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (268·3); Ber.: C, 71·60; H, 4·51; Gef.: C, 72·25; H, 4·50%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 243 mμ; Max<sub>II</sub> = 310 mμ.

**3',6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavon (V)**

(a) Verbindung IV (10 g) wurde kalt in einem Gemisch von 1 l. Aceton und 250 ml MeOH gelöst und dazu auf einmal eine Lösung von 23 g frisch bereitetem Fremy-Salz in 1500 ml Wasser und 200 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung gegeben. Das Fremy-Salz wurde nach der von Teuber<sup>19</sup> verbesserten Vorschrift von Raschig<sup>20</sup> dargestellt. Die Reaktionslösung färbte sich zunächst tiefrot und nach etwa 5 Min. begannen tiefrot gefärbte, feinfaserige Kristalle auszufallen. Nach 3 stündigem Stehen im Kühlschrank wurden diese abgesaugt, mit 100 ml Wasser und MeOH gewaschen und dreimal aus Benzol umkristallisiert. Die Molekülverbindung aus 1 Mol 3'6'-Dioxo-4'-methoxyflavon und aus 2 Mol 3'-Hydroxy-4'-methoxyflavon schmolz bei 203–205°; Ausbeute 7·5 g; 73·5% d.Th. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (318·7) Ber.: C, 70·41; H, 4·18; Gef.: C, 69·85; H, 4·11%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 240 mμ; Max<sub>II</sub> = 311 mμ; Max<sub>III</sub> = 340 mμ.

(b) Die obige Molekülverbindung (1·5 g) wurde in 130 ml Aceton gelöst und zusammen mit einer Lösung von 0·9 g Phenol in 5 ml Wasser 20 Min. am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Filtrieren und Konzentrieren der Lösung auf 70 ml kristallisiert das 3',6'-Dioxo-4'-methoxyflavon in orangen Nadeln. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Aceton hatte die Verbindung einen Zersetzungspunkt von 243–244°. Ausbeute 0·45 g; 87% d.Th. (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (282·2) Ber.: C, 68·08; H, 3·57; Gef.: C, 68·29; H, 3·67%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 280 mμ; Max<sub>II</sub> = 303 mμ; Max<sub>III</sub> = 374 mμ.

(c) Die Suspension von 5 g 4'-Methoxy-3',6'-dioxoflavon in einer Lösung von 7 g Ascorbinsäure in 200 ml 30%igem MeOH wurde vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach etwa 10 Min. war das orange gefärbte Chinon vollständig zum gelben Hydrochinon reduziert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus MeOH begann sich V bei 245° braun zu verfärben, bei 280° zu sintern und bei 302–303° unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Ausbeute 4·1 g; 81·5% d.Th. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (312·3) Ber.: C, 69·22; H, 5·16; OCH<sub>3</sub>, 29·81; Gef.: C, 69·33; H, 5·08; OCH<sub>3</sub>, 29·62%) Das Diacetat des 3',6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavons hatte einen Schmelzpunkt von 146–147°.

Der Alkaliabbau des 3',4',6'-Trimethoxyflavons, durchgeführt durch 8stündiges Erhitzen mit 50%iger KOH nach einer Vorschrift von King,<sup>21</sup> lieferte neben Salicylsäure vom Schmp. = 156° 2,4,5-Trimethoxyacetophenon vom Schmp. = 102–103°. Die Vergleichssubstanz wurde von uns durch Thiele Acetylierung<sup>22</sup> von *p*-Chinon, anschließende Verseifung zum Oxyhydrochinon, Methylierung zum Oxyhydrochinontrimethyläther und Acylierung zum 2,4,5-Trimethoxyacetophenon nach Reigrodski und Tambor<sup>23</sup> synthetisiert. Im Mischschmelzpunkt entstand keine Depression.

**3',6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavanon (VI)**

(a) Verbindung III (10 g) wurde in der Hitze mit MeOH gelöst, zu der heissen Lösung 10%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur bleibenden, weissen Trübung zugegeben und das Ganze nach 30stündigem Erhitzen in eine offene, weitflächige Schale gegossen. Das ausgefallene 3'-Hydroxy-4'-methoxyflavanon wurde zweimal aus Aceton und MeOH umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 132–133°, Ausbeute 3 g; 30% d.Th. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (270·3) Ber.: C, 71·10; H, 5·22; Gef.: C, 70·99; H, 5·41%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 252 mμ; Max<sub>II</sub> = 283 mμ; Max<sub>III</sub> = 320 mμ.

(b) 3'-Hydroxy-4'-methoxyflavanon (2 g) wurde in der Kälte in 600 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 4 g Fremy'schem Radikal in 640 ml Wasser und 80 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung vereinigt. Aus der sofort dunkelrot gefärbten Lösung schied sich nach einiger Zeit intensiv gelb

<sup>19</sup> H. J. Teuber und G. Jellinek, *Chem. Ber.* **85**, 95 (1952).

<sup>20</sup> F. Raschig, *Schwefel u. Stickstoffstudien* S. 147. Berlin (1924).

<sup>21</sup> F. E. King, T. J. King und P. J. Stokes, *J. Chem. Soc.* 4587 (1954).

<sup>22</sup> J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1247 (1898).

<sup>23</sup> J. Reigrodski und J. Tambor, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 1964 (1910).

gefärbte Nadeln ab, die nach Umkristallisation aus Aceton bei 195° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute an 3',6'-Dioxo-4'-methoxyflavanon 1·2 g; 57% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (284·3) Ber.: C, 67·60; H, 4·25; Gef.: C, 67·55; H, 4·30%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 252 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 310 m $\mu$ .

(c) Die Reduktion des 3',6'-Dioxo-4'-methoxyflavanons mit Ascorbinsäure zum Hydrochinon erfolgte durch 10minütiges Erhitzen auf dem Dampfbad. VI fiel aus der mit Wasser verdünnten methanolischen Lösung in Form gelb gefärbter, sechseckiger Platten aus. Nach Umkristallisation aus Aceton-Wasser Schmp. 175°. Ausbeute 2·1 g, 81% d.Th. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (286·3) Ber.: C, 67·13; H, 4·93; Gef.: C, 67·64; H, 5·0%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 251 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 300 m $\mu$ .

Zum Strukturbeweis wurde VI nach Angaben von Pankajamani und Seshadri<sup>84</sup> mittels SeO<sub>2</sub> in Essigsäureanhydrid zu V dehydriert. Im Schmelzpunkt und IR-Spektrum zeigte es mit dem authentischen Flavon völlige Übereinstimmung.

#### 2',3,6-Trihydroxy-4-methoxychalcon (VII)

(a) Verbindung III (4 g) wurde in 1·4 l. Aceton gelöst mit einer Lösung von 10 g Fremy'schem Salz in 1·4 l. Wasser und 120 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> lösung versetzt. Über Nacht kristallisierte das 2'-Hydroxy-4-methoxy-3,6-dioxochalcon aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton entstanden würfelförmige braungelbe Kristalle, die bei 188° zu sintern begannen und sich bei 196–199° unter Schwarzfärbung zersetzten. Ausbeute 1·5 g; 36% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (284·3) Ber.: C, 67·60; H, 4·25; Gef.: C, 68·12; H, 3·62%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 294 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 359 m $\mu$ ; Max<sub>III</sub> = 438 m $\mu$ .

(b) Das 2'-Hydroxy-4-methoxy-3,6-dioxochalcon (1·5 g) wurde in 20 ml MeOH suspendiert und in üblicher Weise mit Ascorbinsäure reduziert. Beim Erkalten kristallisierte VII aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus MeOH schmolz das Chalcon bei 245–246° unter Zersetzung. Ausbeute 1·3 g; 87% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (286·3) Ber.: C, 67·13; H, 4·93; Gef.: C, 67·24; H, 4·18%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 259 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 288 m $\mu$ ; Max<sub>III</sub> = 328 m $\mu$ ; Max<sub>IV</sub> = 442 m $\mu$ .

Zum Strukturbeweis wurde VI in Aceton und einer Mischung aus Pyridin und Wasser (1:1) 1/2 Std. erhitzt, die Lösung mit 500 ml Wasser verdünnt, mit 10%iger HCl angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und das Chalcon aus Aceton kristallisiert. Schmelzpunkt und IR-Spektrum waren mit der Verbindung VII identisch.

#### 3',6'-Dihydroxy-4'-methoxyflavonol (VIII)

(a) Verbindung III (7 g) wurde in 400 ml MeOH gelöst und bei 0° 40 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%ig und 400 ml 5%ige KOH, die ebenfalls vorher auf 0° gekühlt worden war, zugegeben.

Nach eineinhalbstündigem Stehen bei 0° säuerten wir mit 12·5%iger HCl an. Das ausgefallene 3'-Hydroxy-4'-methoxyflavonol lieferte nach dem Umkristallisieren aus EtOH feine gelbe Nadeln vom Schmp. 202–203°. (Lit.<sup>85</sup> Schmp. 202–203°. Ausbeute 5·0 g; 68% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (284·3) Ber.: C, 67·60; H, 4·25; Gef.: C, 67·02; H, 4·34%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 249 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 363 m $\mu$ .

(b) 3'-Hydroxy-4'-methoxyflavonol (0·9 g) wurde in der Wärme in 230 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf +5° abgekühlt. Dazu gaben wir in einer Portion eine auf +5° abgekühlte Lösung von 4 g Fremy'schem Salz in 350 ml Wasser und 30 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-lösung sowie etwa 10 ml m/6 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-lösung (pH = 4·5–5·5). Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wurde das 3',6'-Dioxo-4'-methoxyflavonol abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 207–208°. Ausbeute 0·1 g, 10·5% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (298·2) Ber.: C, 64·43; H, 3·38; Gef.: C, 63·79; H, 3·12%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 234 m $\mu$ ; Max<sub>II</sub> = 263 m $\mu$ ; Max<sub>III</sub> = 303 m $\mu$ ; Max<sub>IV</sub> = 410 m $\mu$ .

(c) Der in der Reaktionslösung verbleibende Chinonanteil (ca. 0·8 g) wurde durch Zugabe von 1·0 g Ascorbinsäure und 5minütiges Erwärmen reduziert. Nach dem Verdünnen mit 500 ml Wasser wurde VIII der wässrigen Lösung durch Äthylacetatextraktion entzogen. Umkristallisation aus MeOH ergab Spiesse, die bei 195° schmolzen. Ausbeute 0·6 g; 75% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (300·3) Ber.: C, 64·0; H, 4·03; Gef.: C, 64·3; H, 3·87%) UV-Maximum = 305 m $\mu$ .

Zum Strukturbeweis wurde das Dihydroxy-4'-methoxyflavonol mit Dimethylsulfat zu IX methyliert (Schmp. 100–101°) und dieses mit einer Substanz verglichen, die aus dem 3',6'-Dihydroxy-4'-trimethoxychalcon durch Methylierung zum 2'-Hydroxy-3,4,6-trimethoxychalcon (Schmp. 187–188°), nachfolgende Algar-Flynn-Oyamada-Oxydation in der Siedehitze zum 3',4',6'-Trimethoxy-

<sup>84</sup> K. S. Pankajamani und T. R. Seshadri, *J. Ind. Chem. Soc.* **31**, 565 (1954).

<sup>85</sup> S. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Zasshi* **81**, 1332 (1960).

flavonol (Schmp. 177–178°) und erneute Methylierung erhalten wurde (Schmp. 100–101°).\* Im Mischschmelzpunkt zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tetramethoxyflavonen entstand keine Depression.

### 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavon (XI)

(a) Eine Lösung von 4·5 g X<sup>17</sup> in 750 ml Aceton und 150 ml MeOH wurde filtriert und mit einer Lösung von 15 g Kaliumnitrosodisulfonat in 250 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung und 1000 ml Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich orangefarbene Kristalle von 3',6'-Dioxo-5,7,4'-trimethoxyflavon ab, die aus Aceton umkristallisiert wurden. Schmp. 233–234° unter Zersetzung. Ausbeute 3·5 g der Theorie; = 75% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (342·3) Ber.: C, 63·16; H, 4·12; Gef.: C, 63·46; H, 4·25%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 242 mμ; Max<sub>II</sub> = 287 mμ; Max<sub>III</sub> = 352 mμ.

(b) Das Chinon (3 g) wurde in 100 ml MeOH suspendiert und die Lösung von 6 g Ascorbinsäure in 200 ml Wasser zugesetzt. Wir erwärmten unter Rühren bis zum Farbumschlag von orange nach gelb. Nach dem Erkalten schieden sich Kristalle ab, die mit Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert wurden. Ausbeute an 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavon 2·8 g; 93% d.Th. Schmp. 286–287°. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (344·3) Ber.: C, 62·79; H, 4·68; 3OCH<sub>3</sub>, 27·04; Gef.: C, 63·5; H, 4·71; OCH<sub>3</sub>, 26·62%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 241 mμ; Max<sub>II</sub> = 254 mμ; Max<sub>III</sub> = 296 mμ; Max<sub>IV</sub> = 362 mμ.

Diacetat des 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavons Schmp. 190–191°.

5,7,3',4',6'-Pentamethoxyflavon (XVII) Schmp. 219–220°. (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (372·4) Ber.: C, 64·51; H, 5·41; 5OCH<sub>3</sub>, 41·67; Gef.: C, 64·33; H, 5·47; 5OCH<sub>3</sub>, 40·94%)

5,7,3',4',6'-Pentahydroxyflavon durch Entmethylierung mit Pyridinhydrobromid Schmp. 355–360°. (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (302·2) Ber.: C, 59·62; H, 3·34; Gef.: C, 59·14; H, 3·38%)

5,7,3',4',6'-Pentaacetoxyflavon Schmp. 177–179°. (C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub> (512·4) Ber.: C, 58·60; H, 3·93; 5COCH<sub>3</sub>, 42·00; Gef.: C, 58·56; H, 3·78; COCH<sub>3</sub>, 42·62%)

Zum Strukturbeweis des 3',6'-Dihydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavons wurde das Pentamethoxyflavon dem Alkaliabbau unterworfen (50%ige KOH 8 Std. am Rückfluss). Die isolierte Säure (Schmp. 143°) gab im Mischschmelzpunkt mit authentischer Asarylsäure (2,4,5-Trimethoxybenzoesäure) keine Depression.

### 5,7,3'-Trihydroxy-4'-methoxyflavanon (6'-Hydroxyhesperetin (XIV))

(a) Zu einer Lösung von 3 g XII in 400 ml Aceton wurde in der Kälte eine Lösung von 6 g Kaliumnitrosodisulfonat in 500 ml Wasser und 40 ml m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung gegeben. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank wurde das ausgefallene XIII abgesaugt. Kristallisation aus Aceton-Wasser und MeOH-Aceton-Wasser (30:10:20) feine gelbe Nadeln Schmp. unter Zersetzung 207–209°. Ausbeute 2·8 g; 88% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (316·3) Ber.: C, 60·76; H, 3·82; Gef.: C, 61·15; H, 3·77%) UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 272 mμ, Max<sub>II</sub> = 288 mμ.

(b) Eine Suspension von 3·5 g XIII in MeOH wurde 10 Min. in der Hitze mit Ascorbinsäure reduziert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus MeOH farblose Nadeln des XIV, die bei 222° sintern und sich bei 227–228° zersetzen. Ausbeute 3·2 g, 89% d.Th. (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (318·3) Ber.: C, 60·37; H, 4·43; Gef.: C, 60·08; H, 4·64%). UV-Maxima: Max<sub>I</sub> = 226 mμ; Max<sub>II</sub> = 290 mμ. Tetraacetat des 4'-Methoxy-5,7,3',6'-tetrahydroxyflavanons Schmp. 181–182°.

Zum Strukturbeweis wurde XIV mit Dimethylsulfat methyliert, wobei eine Mischung aus XVI Schmp. 175–176° und XV Schmp. 175° entstand und anschließend das durch fraktionierte Kristallisation aus MeOH abgetrennte Chalcon mit Selendioxyd zu XVII Schmp. 219–220° oxydiert. Im Mischschmelzpunkt mit authentischer Substanz, hergestellt durch Methylierung von XI, trat keine Depression auf.

\* Teil der Dissertation von E. Graf. München (1964).