

## ISOLIERUNG, STRUKTUR UND SYNTHESE DER FLAVONE VON *AMBROSIA GRAYI* NELSON

W. HERZ, G. D. ANDERSON,  
Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee

H. WAGNER,\* G. MAURER, I. MAURER, G. FLORES  
Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München 2, Karlstrasse 29

und

L. FARKAS  
Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Received in Germany 1 October 1974; Received in the UK for publication 31 January 1975)

**Zusammenfassung**—Aus den oberirdischen Teilen von *Ambrosia grayi* Nelson wurden vier Flavonol-Verbindungen isoliert und davon zwei als die bereits bekannten Verbindungen 7-Hydroxy-3,5,6,3',4'-pentamethoxy-flavon (1) und 5,7,4'-Trihydroxy-3,6-dimethoxy-flavon (2) identifiziert. Die beiden anderen Verbindungen wurden als die bisher nicht beschriebenen Verbindungen 5,7-Dihydroxy-3,6,8,4'-tetramethoxy-flavon (3) und 4',5,7-Trihydroxy-3,6,8-trimethoxy-flavon (4) aufgeklärt und ihre Struktur durch die Synthese bewiesen. Zusätzlich wurde das mit 3 isomere 3,5-Dihydroxy-4',6,7,8-tetramethoxy-flavon (5) synthetisiert. Das Flavon 2 wurde auch aus *Ambrosia tomentosa* Nutt. isoliert.

**Abstract**—From the upper parts of *Ambrosia grayi* Nelson four flavonol compounds were isolated. Two were identified as the known 7-hydroxy-3,5,6,3',4'-pentamethoxy-flavone and 5,7-trihydroxy-4',3,6-dimethoxy-flavone respectively. The two others were previously unknown and shown to be 5,7-dihydroxy-3,6,8,4'-tetramethoxy-flavone (3) and the 5,7,4'-trihydroxy-3,6,8-trimethoxy-flavone (4). These structures were confirmed by synthesis. Additionally an isomer of 3,3,5-dihydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxy-flavone (5) was synthesized. Flavone 2 was also isolated from *Ambrosia tomentosa* Nutt.

### Isolierung der *Ambrosia*-Flavone

Chloroform-Extraktion der oberirdischen Teile von *Ambrosia grayi* und anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Benzol-Chloroform-Mischungen bzw. reinem Chloroform lieferten insgesamt vier Flavonverbindungen.

Das Flavon 1 vom Schmp. = 231–235°C enthielt dem NMR-Spektrum zufolge fünf Methoxylgruppen und eine OH-Gruppe. Da nach dem NMR-Spektrum die Positionen C<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, und C<sub>6</sub>, unsubstituiert waren ( $\delta = 6.86, 7.20, 6.99$  und 7.21) und bei der Methylierung das bekannte 3,5,6,7,3',4'-Hexamethyl-Quercetagenin<sup>1</sup> (1a) erhalten wurde, sollte sich die freie OH-Gruppe in C<sub>7</sub> oder C<sub>4</sub> Stellung befinden. Da das Flavon einen wesentlich höheren Schmelzpunkt hatte als das in der Literatur beschriebene 4'-Hydroxy-3,3',5,6,7-pentamethoxy-flavon (Schmp. = 152–153°)<sup>2</sup>, musste es mit 7-Hydroxy-3,5,6,3',4'-pentamethoxy-flavon<sup>3,6</sup> (1) identisch sein.

Das Flavon 2 von Schmp. = 231–232°C enthielt zwei Methoxygruppen und ergab ein Triacetat vom Schmp. 170–171°. Dem NMR-Spektrum zufolge waren die Positionen C<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, und C<sub>6</sub>, unsubstituiert. Die Stärke der paramagnetischen Verschiebungen des H-8-Protons und der B-Ring-Protonen im Triacetat sprachen für freie OH-Gruppen in 7- und 4'-Stellung. Der Schmelzpunktvergleich mit authentischer Substanz ergab Identität mit dem bisher nicht im Pflanzenreich aufgefundenen 4',5,7-Trihydroxy-3,6-dimethoxy-flavon<sup>7</sup> (2).

Das Flavon 3, über das bereits in einer Kurzmitteilung berichtet worden war,<sup>8</sup> schmolz bei 170–171°. Das Flavon enthielt dem NMR-Spektrum zufolge vier Methoxylgruppen und lieferte ein Diacetat vom Schmp. = 134–135°

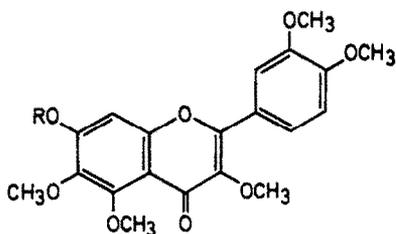
sowie einen Diäthyläther vom Schmp. = 101–103°. Durch Vollmethylierung von 3 wurde das bekannte 3,5,6,7,8,4'-Hexamethoxy-flavon (Dimethyl-calycopterin)<sup>9</sup> (3b) vom Schmp. 130–131° erhalten. Da nach dem Eisen-III-chlorid-Test eine freie C<sub>7</sub>-OH-Gruppe vorliegen musste und die unveränderte Lage der H-3'- und H-5'-Protonen im Diacetat ( $\delta = 6.96-7.12$ ) eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe in C-4'-Stellung anzeigte, musste sich die zweite OH-Gruppe im A-Ring befinden. Eine 5,8-Dihydroxy-Gruppierung kam nicht in Frage, da das von uns durch AFO-Oxidation von 2'-Hydroxy-3',4',5',6',4'-pentamethoxy-chalkon<sup>10</sup> zu 3-Hydroxy-5,6,7,8,4'-pentamethoxy-flavon, nachfolgende Methylierung, *para*-Oxidation mit Salpetersäure und Reduktion dargestellte 5,8-Dihydroxy-3,4',6,7-tetramethoxy-flavon<sup>11</sup> von Schmp. 203–205° nicht mit dem natürlichen Flavon identisch war. Von den noch verbleibenden beiden Möglichkeiten (5,6 oder 5,7-OH) war die 5,7-Dihydroxy-Gruppierung am wahrscheinlichsten, da das Signal für das C<sub>7</sub>-OH in DMSO bei einem C<sub>7</sub>-OH, C<sub>3</sub>-OH, C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>-Substitutionstyp ohne Verbreiterung allgemein um  $\delta = 16.0$  gefunden wird. Die anomal geringe UV-Verschiebung der kurzwelligen Bande auf Na-Äthylatzusatz ( $\Delta = +3$  nm) war ebenfalls charakteristisch für diese Anordnung.<sup>12</sup> Demnach sollte es sich um das bisher nicht beschriebene 5,7-Dihydroxy-3,4',6,8-tetramethoxy-flavon (3) handeln.

Das Flavon 4 schmolz bei 247–248°. Es lieferte ein Triacetat vom Schmp. = 159–160°. Das NMR-Spektrum des Trimethylsilyläthers in CCl<sub>4</sub> zeigte drei Methoxylgruppen ( $\delta = 3.78, 3.90$  und 3.95) an. Das NMR-Spektrum zeigte eindeutig einen 4'-OH-monosubstituierten B-Ring an ( $\delta = 7.0, H-3', 5'$  und  $\delta = 8.20, H-2', 6'$ ). Die C<sub>7</sub>- bzw.

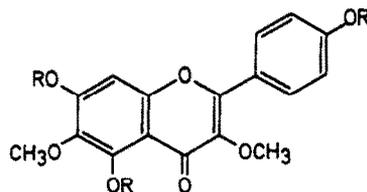
C<sub>5</sub>-Stellung der beiden anderen OH-Gruppen ergab sich aus den Na-Acetat- bzw. Aluminiumchlorid-UV-Verschiebungsspektren. Demnach blieben für die drei Methoxygruppen nur noch die Positionen C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>. Es sollte sich demnach um 5,7,4'-Trihydroxy-3,6,8-trimethoxy-flavon (4) handeln.

identisch. Der Schmelzpunkt des Diacetates (3a) lag bei 137–138° (natürl. Schmp. = 134–135°).

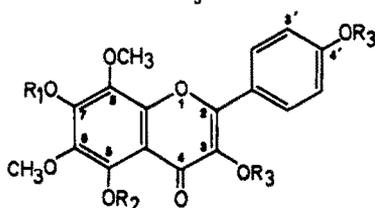
Ausgangsverbindung für die Synthese von Flavon 4 war das 3,4'-Dihydroxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxyflavon (3d), das bereits bei der Synthese von 3 bei der AFO-Oxydation von 2',4 - Dihydroxy - 4' -



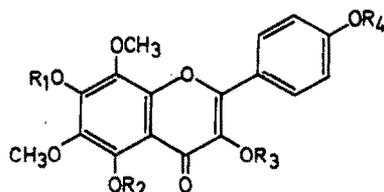
1 R = H  
1a R = CH<sub>3</sub>



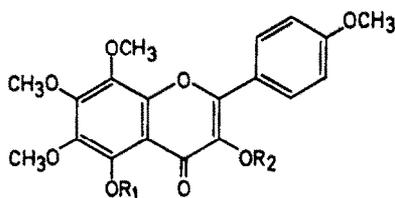
2 R = H  
2a R = OCOCH<sub>3</sub>



3 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
3a R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> CO; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
3b R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
3c R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
3d R<sub>1</sub> = Bz; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = H  
3e R<sub>1</sub> = Bz; R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>



4 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>4</sub> = H; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
4a R<sub>1</sub> = Bz; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>CO  
4b R<sub>1</sub> R<sub>4</sub> = Bz; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>CO  
4c R<sub>1</sub> R<sub>4</sub> = Bz; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = H  
4d R<sub>1</sub> R<sub>4</sub> = Bz; R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>  
4e R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Bz  
4f R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>



5 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = H  
5a R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H

### Synthese der Ambrosia-Flavone

Zur Synthese von Flavon 3 wurde 2,6-Dibenzyloxy-1,4-dimethoxy-benzol nach einer modifizierten Friedel-Crafts-Reaktion unter gleichzeitiger partieller Entbenzylierung direkt zum 4-Benzyloxy-2-hydroxy-3,6-dimethoxy-acetophenon<sup>13</sup> acyliert. Der Persulfatoxydation nach Elbs folgte Methylierung zum 4-Benzyloxy-2-hydroxy-3,5,6-trimethoxyacetophenon.<sup>12</sup> Dieses wurde mit *p*-Hydroxy-benzaldehyd zum bisher nicht beschriebenen 2',4-Dihydroxy-4'-benzyloxy-3',5',6'-trimethoxy-chalkon kondensiert und nach Algar-Flynn<sup>14</sup> und Oyamada<sup>15</sup> zum 3,4' - Dihydroxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon (3d) weiter oxydiert. Anschließend Methylierung zum 7-Benzyloxy-3,4',5,6,8-pentamethoxyflavon (3e), Entbenzylierung und partielle C<sub>5</sub>-Entmethylierung ergaben 5,7 - Dihydroxy - 3,6,8,4' - tetramethoxy-flavon (3). Dieses war im Mischschmelzpunkt und NMR-Spektrum mit dem natürlichen Produkt

benzyloxy - 3',5',6' - trimethoxy-chalkon als Zwischenverbindung erhalten worden war. Das Diacetat von 3d wurde partiell zum 3 - Acetoxy - 4',7 - dibenzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon benzyliert und nach vorsichtigen Verseifen zum 4',7 - Dibenzyloxy - 3,5,6,8 - tetramethoxyflavon (4d) methyliert. Selektive Entmethylierung in C<sub>5</sub>-Stellung, nachfolgende katalytische Entbenzylierung und Reinigung über das Triacetat lieferte die erwartete Verbindung. Im Mischschmelzpunkt und in allen anderen Daten war das synthetische Produkt mit dem natürlichen völlig identisch.

Zur Synthese des mit 3 isomeren, bisher nicht beschriebenen 3,5 - Dihydroxy - 4',6,7,8 - tetramethoxyflavons (5) wurde 2' - Hydroxy - 3',4,4',5',6' - pentamethoxy-chalkon,<sup>16</sup> hergestellt durch Kondensation von 2 - Hydroxy - 3,4,5,6 - tetramethoxy-acetophenon mit Anisaldehyd<sup>10</sup> in 62-proz. Ausbeute durch modifizierte Algar-Flynn-Oyamada-Oxydation<sup>17,18</sup> zum 3 - Hydroxy -

5,6,7,8,4' - pentamethoxy-flavon (5a) oxydiert und das Flavonol mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol partiell<sup>19</sup> in C<sub>7</sub>-Stellung entmethyliert. Die Entmethylierung war nicht selektiv. Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther, nachfolgende Ausschüttelung mit Natriumbicarbonat und 10-proz. Natriumcarbonatlösung lieferte durch Ansäuern der natriumcarbonatalkalischen Lösung das gesuchte Flavonol 5. Das NMR-Spektrum der bei 165–166° schmelzenden Verbindung bewies die obige Struktur.

#### EXPERIMENTELLES

Die UV-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Beckman DK-2A in Äthanol bzw. Methanol, die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> bzw. d<sub>6</sub>-DMSO mit TMS als int. Stand. mit dem Varian A-60A Spektrometer gemessen.

**Isolierung der Flavone aus *Ambrosia grayi* Nelson.** 7.25 kg der oberirdischen Teile von *Ambrosia grayi* Nelson\* wurden wie früher beschrieben<sup>20</sup> mit Chloroform extrahiert. Durch Eindampfen des Chloroformextraktes wurden 106.8 g einer gummiösen Masse erhalten. Diese wurde über 1 kg Kieselgel (Mallinckrodt, 100 mesh) mit den nachstehend angegebenen Lösungsmitteln chromatographiert und das Eluat in 21 Fraktionen unterteilt. Die Fraktionen 1–25 (Benzol) und Fraktion 26 (Benzol–Chloroform 1:1) lieferten gummiöse Massen. Die Fraktionen 29–44 (Benzol–Chloroform 1:1) gaben 3.5 g des Flavons 3 (Schmp. = 170–171° nach Kristallisation aus Äthylacetat–Pentan. Die Fraktionen 45 (Benzol–Chloroform 1:1) und 46 (Chloroform) gaben 7.5 g eines Gemisches der Flavone 3 und 1. Die Fraktionen 47–50 (Chloroform) gaben 0.75 g von Flavon 1 vom Schmp. = 231–235°. Die Fraktionen 51–75 (Chloroform) und Fraktion 76 (Chloroform–Methanol 99:1) ergaben gummiöse Rückstände. Die Fraktionen 77–79 (Chloroform–Methanol 99:1) lieferten 0.275 g Flavon 2 vom Schmp. = 231–232°. Die Fraktionen 80–86 (Chloroform–Methanol 99:1) ergaben einen gummiösen Rückstand. Die Fraktionen 87–89 (Chloroform–Methanol 99:1) gaben 0.225 g von Flavon 4 vom Schmp. = 247–248°. Die Fraktionen 90–100 (Chloroform–Methanol 99:1) und die Fraktionen 101–110 (Chloroform–Methanol 97:3) gaben wieder gummiöse Rückstände.

**Isolierung von Flavon 2 aus *Ambrosia tomentosa* Nutt.** 11.8 kg oberirdische Teile von *Ambrosia tomentosa* Nutt.† wurden in der üblichen Weise<sup>20</sup> mit Chloroform extrahiert. Der durch Eindampfen erhaltene gummiöse Rückstand (38.5 g) wurde über 1 kg Kieselgel in Anteilen zu 21 fraktioniert. Fraktionen 1–5 (Benzol) gaben gummiöse Rückstände. Fraktion 6 (Benzol) gab 0.095 g eines Steringemisches. Fraktionen 7–25 (Benzol), Fraktionen 26–40 (Benzol–Chloroform 1:1) und 41–63 (Chloroform) gaben gummiöse Mischungen. Die Fraktionen 64–68 (Chloroform) lieferten 0.32 g von Flavon 2 vom Schmp. = 231–232°.

**Flavon 1 isoliert.** Schmp. = 231–235°, UV (Äthanol) λ<sub>max</sub> (log ε): 335 (4.33), 263 Inf. (4.20) 251 (4.26) und 240 nm (4.32); Äthanol–Na–Acetat λ<sub>max</sub>: 368 (4.27), 317 (4.16) und 271 nm (4.40); Äthanol–Na–Acetat–Borsäure λ<sub>max</sub>: 350 (4.30), 323 (4.29) und 268 nm (4.40) (Äthanol–AlCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>: 336 (4.39), 265 Inf. (4.13) und 240 nm (4.31); (Äthanol–Na–Äthoxid) λ<sub>max</sub>: 368 (4.31), 315 (4.17) und 271 nm (4.43). C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (388.0) Ber. C, 61.85; H, 5.19; O, 32.96; Gef. C, 61.64; H, 5.40; O, 32.95. Der Mischschmelzpunkt mit synth. 7-Hydroxy-3,3',4',5,6-pentamethoxy-flavon<sup>2</sup> gab keine Depression. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.87, 3.97, 4.03, 4.11 (5 OCH<sub>3</sub>); 6.86 (H-8); 6.99 d (H-5', J<sub>o</sub> = 9.0 Hz); 7.20 (m, H-2', 6').

**Monomethyläther von Flavon 1 (= Hexamethyl-Quercetagenin) (1a).** 50 mg von 1 wurden mit 5 ml Methyljodid, 0.25 g Kaliumcarbonat und 5 ml Aceton über Nacht erhitzt. Der *i. Vak* erhaltene Reaktionsrückstand wurde in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Chloroform extrahiert. Die getrocknete und

eingeeigte CHCl<sub>3</sub>-Lösung wurde über eine kleine Florisil-Säule filtriert. Nach Umkristallisation aus Methanol 35 mg Monomethyläther von 1 vom Schmp. = 156–158°. Im Mischschmelzpunkt mit auth. Hexamethylquercetagenin (Lit. Schmp. = 155–157°) keine Depression. Das MS mit dem base peak bei *m/e* 402 stimmte mit Lit.<sup>21</sup> völlig überein.

**Flavon 2 isoliert.** Schmp. = 231–232° (Lit.<sup>7</sup> Schmp. = 227–228°) UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> (log ε) 345 (4.29), 273 nm (4.43); (Äthanol/AlCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 368 (4.38); 308 (4.15), 281 (4.25), 232 Inf. (4.33) 213 nm (4.54); (Äthanol/Na–Acetat) λ<sub>max</sub> 382 (4.45), 300 (4.43), 275 nm (4.61); Äthanol/Na–Äthoxid: λ<sub>max</sub> 400 (4.46), 327 (4.29), 278 nm (4.35); NMR (Trimethylsilyläther, CCl<sub>4</sub>, int. TMS): δ (ppm) = 3.73 und 3.86 (2 OCH<sub>3</sub>); 6.59 (H-8); 6.94 d (H-3', 5') und 8.06 d (H-2', 6').

**Triacetat von 2 (2a)** (hergestellt nach der Essigsäureanhydrid-Pyridin-Methode). Schmp. = 170–171° (Lit.<sup>7</sup> Schmp. = 170–172°): NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.27, 2.35, 2.53 (3 OCOCH<sub>3</sub>); 3.85, 3.88 (2 OCH<sub>3</sub>); 7.30 (H-8) 7.28 d (H-3', 5') und 8.15 d (H-2', 6').

**Flavon 3 isoliert.** Schmp. = 170–171°. UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> (log ε) 335 (4.20) und 281 nm (4.29) (Äthanol–AlCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 363 (4.31), 314 (4.25) und 292 (4.24) (Äthanol–Na–Äthoxid) λ<sub>max</sub>: 390 (4.09) und 284 (4.45); (Äthanol–Na–Acetat und Äthanol–Na–Acetat–Borsäure): keine UV Veränderung. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.83 (2 OCH<sub>3</sub>); 3.94 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.98 (1 OCH<sub>3</sub>), 6.92 d (H-3', 5'); 8.03 d (H-2', 6'); 10.24 (OH geb.); NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): 9.60 (OH geb. und 10.23 (OH geb.); C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (374.4) Ber. C, 60.96; H, 4.85; Gef. C, 61.06; H, 4.71.

**Diacetat von Flavon 3 (3a).** 400 mg von 3 wurden mit 4 ml Pyridin und 4 ml Essigsäureanhydrid 3 hr erhitzt und der Ansatz in üblicher Weise aufgearbeitet. Kristallisation aus Äthylacetat/Pentan lieferte 0.37 g Diacetat vom Schmp. = 134–135°. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = (ppm) 2.38 (1 OCOCH<sub>3</sub>), 2.43 (1 OCOCH<sub>3</sub>), 3.75 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.82 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.83 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.95 (1 OCH<sub>3</sub>), 6.93 d (H-3', 5') und 7.98 d (H-2', 6') C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (458.4) Ber. C, 60.26; H, 4.84; Gef. C, 60.46; H, 4.76.

**Dimethyläther von Flavon 3 (= Dimethylcalycopterin\* (3b).** 0.1 g von 3 wurden mit Methyljodid, Kaliumcarbonat in Aceton wie unter 1 beschrieben, methyliert. Kristallisation aus Äthylacetat–Pentan 90 mg des Dimethyläthers vom Schmp. = 130–131° (Lit.<sup>8</sup> Schmp. = 133–134°). NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 ppm (2 OCH<sub>3</sub>), 3.88 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.92 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.93 (1 OCH<sub>3</sub>), 4.03 (1 OCH<sub>3</sub>); 6.93 und 8.20 (dd 3', 5', 2', 6').

**Diäthyläther von Flavon 3 (3c).** 0.4 g von 3 wurden mit Äthyljodid, Kaliumcarbonat in Aceton, analog 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Kristallisation aus Äthylacetat–Pentan gab 0.35 g vom Schmp. = 101–103°. NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = (ppm) 1.37 tr. (CH<sub>3</sub> von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, J = 7 Hz), 1.43 tr. (CH<sub>3</sub> von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, J = 7 Hz), 3.75, 3.76, 3.78, 3.84 (4 OCH<sub>3</sub>), 6.79 und 7.89 dd (H-3', 5', 2', 6'); C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (430.45) Ber. C, 64.18; H, 6.09; Gef. C, 64.33; H, 6.02.

**Alkaliabbau von Flavon 3.** Eine Lösung von 0.1 g 3e in 5 ml 1-proz. alkoholischer Natriumhydroxid-Lösung wurde 3 hr lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Ansäuern wurde die Lösung mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat extrahiert, angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Aus der getrockneten Lösung nach Kristallisation aus Äthanol 25 mg Anissäure vom Schmp. = 181–184°.

**Flavon 4 isoliert.** Schmp. = 247–248°. UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> (log ε) 348 (4.44) und 279 nm (4.61); (Äthanol/Na–Acetat) λ<sub>max</sub> 395 (4.57) und 282.5 nm (4.81); (Äthanol/AlCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> 367.5 (4.64) 314 (4.53) und 289 (4.56); (Äthanol/Na–Acetat/Borsäure) λ<sub>max</sub> 365 (4.60) und 282 (4.81); (Äthanol/Na–Äthoxid) λ<sub>max</sub> 400 (4.43), 335 (4.49) und 283 (4.62) NMR (Trimethylsilyläther in CCl<sub>4</sub>): δ (ppm) = 3.78, 3.90, 3.95 (3 OCH<sub>3</sub>); 7.00 d (H-3', 5'), 8.20 d (H-2', 6') C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (360.32) Ber. C, 60.00; H, 4.48; Gef. C, 60.47; H, 4.67.

**Triacetat von Flavon 4 (4f).** 0.2 g Flavon 4 wurde in üblicher Weise acetyliert. Kristallisation aus Äthylacetat–Pentan gab 0.18 g des Triacetates vom Schmp. = 159–160° (Sinterpunkt 146.5–148°), NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = (ppm) 2.35 (1 OCOCH<sub>3</sub>), 2.45 (1 OCOCH<sub>3</sub>), 2.55 (1 OCOCH<sub>3</sub>); 3.90 (1 OCH<sub>3</sub>), 3.93 (1 OCH<sub>3</sub>), 4.01 (1 OCH<sub>3</sub>), 7.38 d (H-3', 5') 8.28 d (H-2', 6'); C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (486.44) Ber. C, 59.26; H, 4.56; Gef. C, 58.93; H, 4.55.

**Synthese von 5,7-Dihydroxy-3,4',6,8-tetramethoxy-flavon (3) 4,2'-Dihydroxy-4'-benzyloxy-3',5',6'-trimethoxy-chalkon.**

\*Gesammelt von Dr. N. Henderson im September 1967 entlang der Kansas Staatsstrassen 23 und 4, 11 Meilen nördlich von Dighton, Lane County, Kansas.

†Gesammelt von R. J. Barr im September 1968 auf dem Campus der Northern Arizona State University, Flagstaff, Coconin Co., Arizona, niedergelegt im Herbarium der Florida State University unter Nr. 68-609.

1.1 g 2 - Hydroxy - 4 - benzyloxy - 3,5,6 - trimethoxyacetophenon<sup>12</sup> und 600 mg *p*-Hydroxy-benzaldehyd wurden in 15 ml Äthanol gelöst. In die eisgekühlte Lösung wurde langsam 15 ml 60-proz. Kalilauge getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 48 hr bei Raumtemperatur geschüttelt. Unter Eiskühlung wurde die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 100 ml Wasser verdünnt. Das Äthanol wurde i. Vak abdestilliert. Es bildete sich dabei eine rote, zähe Flüssigkeit, die dann abdekantiert, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und eingengt wurde. Der ölige Rückstand kristallisierte nach einigen Tagen aus und konnte aus verd. Methanol umkristallisiert werden. Orangerote Prismen vom Schmp. = 115–116° Ausb.: 1.0 g (64% d.Th.) UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 361 nm (4.37) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10, Rf 0.79 FeCl<sub>3</sub>; schwarzbraun. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (436.5) Ber. C, 68.79; H, 5.54. OCH<sub>3</sub>, 21.32; Gef. C, 69.00; H, 5.54; OCH<sub>3</sub>, 22.34.

3,4' - Dihydroxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon (3d). 0.3 g 2,4 - Dihydroxy - 4' - benzyloxy - 3',5',6' - trimethoxy-chalkon wurden in 3.5 ml Äthanol und 0.75 ml einer 15-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung gelöst. In die leicht siedende Lösung wurde innerhalb von 15 min. 4.2 g einer 6.6-proz. Natronlauge getropft. Das Reaktionsgemisch blieb 2 hr bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und 30 min lang Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei fiel das Flavon amorph aus. Nach Reinigung über das Diacetat, gelbliche Prismen vom Schmp. = 178–180°. Ausl.: 60 mg (19% d.Th.) UV  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 262 nm (4.37), 364 nm (4.32) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10, Rf 0.71 UV: gelb; Polyamid, Methanol: Rf 0.56; FeCl<sub>3</sub>; schwarz C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (450.5) Ber. C, 66.66; H, 4.92; OCH<sub>3</sub>, 20.66; Gef. C, 67.00; H, 4.87; OCH<sub>3</sub>, 21.20.

3,5,6,8,4' - Pentamethoxy - 7 - benzyloxy-flavon (3e). 0.24 g 3,4'-Dihydroxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon, 3 ml Dimethylsulfat, 5 g trockenes Kaliumcarbonat und 25 ml Aceton wurden unter Rühren und Rückfluss 6 hr lang gekocht. Die heisse Lösung wurde abfiltriert und das zurückbleibende Kaliumcarbonat mit heissem Aceton mehrmals gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels gab man konz. Ammoniaklösung hinzu und liess bis zur Trockene rotieren. Anschließend wurde das amorph ausgefallene Produkt aus Methanol umkristallisiert. Weisse Nadeln vom Schmp. = 123–124°. 0.219 g 0.129 g (82% d.Th.) UV  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 268 nm (4.11), 330 nm (4.10) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10 Rf 0.87 UV: gelb. NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.87–4.09 s (5 OCH<sub>3</sub>) 5.31 s (OCH<sub>2</sub>); 6.98–7.17 d (H-3',5') 7.41–7.57 m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.10–8.29 d (H-2',6'; J<sub>m</sub> = 8.0 Hz) C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (478.5) Ber. C, 67.77; H, 5.47; OCH<sub>3</sub>, 32.42; Gef. C, 67.70; H, 5.42; OCH<sub>3</sub>, 32.20.

5,7 - Dihydroxy - 3,6,8,4' - tetramethoxy-flavon (3). 0.15 g 3,5,6,8,4' - Pentamethoxy - 7 - benzyloxy-flavon wurden in einer Lösung aus 50 ml abs. Äther und 150 mg Aluminiumchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur 8 hr lang gerührt. Das Gemisch wurde dann mit 30 ml Wasser und 3 ml konz. Salzsäure versetzt und 20 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abzug des Äthers fiel das Reaktionsprodukt aus. Gelbe Kristalle vom Schmp. = 170–171° Ausb.: 52 mg (46% d.Th.) UV  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 280 (4.31) 334 (4.21) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10 Rf 0.76 FeCl<sub>3</sub>; schwarz; C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (374.4) Ber. C, 60.96; H, 4.84; Gef. C, 61.00; H, 4.90.

3,6,8,4' - Tetramethoxy - 5,7 - diacetoxy-flavon (3a). 5,7 - Dihydroxy - 3,6,8,4' - tetramethoxy-flavon wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in üblicher Weise acetyliert. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. = 137–138°. UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 262 nm (4.36) 335 nm (4.45) DC: Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5:4 Rf 0.65 UV: blau NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.38–2.52 s (2 OCOCH<sub>3</sub>) 3.28–4.07 (4 OCH<sub>3</sub>) 7.05 d (H-3',5') 8.11 d (H-2',6') C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (458.4) Ber. C, 60.26; H, 4.83; OCH<sub>3</sub>, 18.77; Gef. C, 60.50; H, 4.83; OCH<sub>3</sub>, 18.94.

Synthese von 5,7,4' - Trihydroxy - 3,6,8 - trimethoxy-flavon (4) 3,4' - Diacetoxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon (4a). 3,4' - Dihydroxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in üblicher Weise acetyliert. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. = 158–159° UV: (Äthanol)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 268 (4.28) 306 nm (4.02) DC: Kieselgel,

Toluol/Äthylacetat 5:4 Rf 0.62 UV: gelblich. NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  (ppm) = 2.30–2.42 s (2 OCOCH<sub>3</sub>) 3.90–4.05 s (3 OCH<sub>3</sub>) 5.31 s (OCH<sub>2</sub>) 7.31 d (H-3',5') 7.47–7.60 m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.98 d (H-2',6') C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (534.5) Ber. C, 65.16; H, 4.90; OCH<sub>3</sub>, 16.10; Gef. C, 65.60; H, 4.74; OCH<sub>3</sub>, 15.28.

3 - Acetoxy - 4',7 - dibenzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon (4b). 0.1 g 3,4' - Diacetoxy - 7 - benzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon; gelöst in 20 ml trockenem Aceton, wurden mit 20 mg Kaliumjodid, 250 mg geglühten Kaliumcarbonat und 50 mg Benzylchlorid versetzt und 36 hr unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Die heisse Lösung wurde abfiltriert und mehrmals mit Aceton gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl solange mit Petroläther digeriert, bis alles Benzylchlorid entfernt war. Das entstandene Gemisch von mono-, di- und vermutlich tribenzyltem Flavonacetat wurde mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie an Kieselgel getrennt (aufgetragene Menge je Platte 20×20 cm: 20 mg, Toluol/Äthylacetat 5:4, Rf 0.78) UV: blau. Nach Eluieren mit Aceton p.a., Abzentrifugieren und Einengen, Umkristallisieren aus Methanol, farblose Nadeln vom Schmp. = 147–148° Ausb.: 20 mg (18% d.Th.) UV: (Äthanol)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 324 (4.44) und 266 nm (4.40) NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  (ppm) = 2.36 s (OCOCH<sub>3</sub>) 3.87–3.95 s (3 OCH<sub>3</sub>) 5.16 und 5.29 s (2 OCH<sub>2</sub>) 7.09 d (H-3',5') 7.42 m (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 7.89 d (H-2',6') C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (582.6) Ber. C, 70.09; H, 5.19; Gef. C, 70.15; H, 5.24.

3 - Hydroxy - 7,4' - dibenzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon (4c). 0.1 g 3 - Acetoxy - 4',7 - dibenzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon wurden in 10 ml Äthanol, 10 ml Chloroform und 0.2 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie 0.2 ml Wasser gelöst und 1 hr unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren der organischen Lösungsmittel und Verdünnen mit Wasser fiel das Flavon amorph aus. Umkristallisieren aus Methanol ergab hellgelbe Nadeln vom Schmp. 122–123° Ausb.: 88 mg (95% d.Th.) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin, Ameisensäure 72:18:10 Rf 0.87 FeCl<sub>3</sub>; schwarzbraun. NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  (ppm) 3.92, 3.97, 4.00 s (3 OCH<sub>3</sub>) 5.17 und 5.31 s (2 OCH<sub>2</sub>) 7.13 d (H-3',5') 7.42 m (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 8.24 d (H-2',6').

4',7 - Dibenzyloxy - 3,5,6,8 - tetramethoxy-flavon (4d). 80 mg 3-Hydroxy - 4',7 - dibenzyloxy - 5,6,8 - trimethoxy-flavon, 1 ml Dimethylsulfat, 1.5 g getrocknetes Kaliumcarbonat und 10 ml trockenes Aceton wurden unter Rühren und Rückfluss 4 hr lang erhitzt. Die Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels gab man konz. Ammoniaklösung hinzu und liess bis zur Trockene rotieren. Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform ergab weisse Rhomben vom Schmp. = 146–147° Ausb.: 60 mg (73% d.Th.) DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10 Rf 0.92 Toluol/Äthylacetat 5:4 Rf 0.69 NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  (ppm) = 3.88, 3.91, 3.98 (4-OCH<sub>3</sub>) 5.17 und 5.29 s (2 OCH<sub>2</sub>) 7.11 d (H-3',5') 7.41 m (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 8.12 d (H-2',6') C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (554.60) Ber. C, 71.47; H, 5.45; Gef. C, 71.75; H, 5.32.

5,7 - Dihydroxy - 4' - benzyloxy - 3,6,8 - trimethoxy-flavon (4e). 40 mg 4',7 - Dibenzoyloxy - 3,5,6,8 - tetramethoxy-flavon wurden in einer Lösung aus 10 ml abs. Äther und 40 mg Aluminiumchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur 8 hr lang gerührt. Das Gemisch wurde mit 10 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure versetzt und 20 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abzug des Äthers schied sich eine orangefarbene, ölige Masse ab, die mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie gereinigt wurde (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5:4, Rf 0.60). Aus Methanol gelbliche Nadeln, Schmp. = 158–160° Ausb.: 14.5 mg (45% d.Th.) UV: (Methanol)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 277 (4.38), 334 nm (4.36) DC: Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10, Kieselgel, Rf 0.84.

4',5,7 - Trihydroxy - 3,6,8 - trimethoxy-flavon (4). 30 mg 5,7 - Dihydroxy - 4' - benzyloxy - 3,6,8 - trimethoxy-flavon, gelöst in 10 ml Äthanol p.a., wurden mit einer kleinen Spatelspitze Palladiumkohle (10%) versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre 8 hr gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators, Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über das Triacetat gereinigt. Der sauren Hydrolyse folgte Umkristallisieren aus Methanol. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 243–245°. Der Mischschmelzpunkt mit der isolierten Substanz zeigte keine Depression. Ausb.: 19.5 mg (81% d.Th.) DC: Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5:4 Rf. 0.33. DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10 Rf. 0.71 Benzol/Methanol 9:1 Rf. 0.59. Alle Rf-Werte stimmten

mit denen des isolierten Flavons überein. UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 338 (4-24) 275 nm (4-28) (Methanol/Nä-Acetat)  $\lambda_{\max}$  402 (4-25) und 282 nm (4-36).

4',5,7 - *Triacetoxy* - 3,6,8 - *trimethoxy-flavon* (4f). 4',5,7-Trihydroxy-3,6,8 - *trimethoxy-flavon* wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in üblicher Weise acetyliert. Nach Aufarbeitung aus Äthanol weisse Nadeln vom Schmp. = 159° (Schmp. natürl. Acetat = 159-160°). DC: Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5:4, Rf 0-66 UV: blau UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 262 (4-28) 310 (4-16) 333 nm (sh 4-10); NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2-35, 2-42, 2-51 s (3 OCOCH<sub>3</sub>) 3-84, 3-88, 4-01 s (3 OCH<sub>3</sub>) 7-28 d (H-3', 5'); 8-15 d (H-2', 6') C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (486-44) Ber. C, 59-26; H, 4-56; Gef. C, 59-05; H, 4-52.

Synthese von 3,5 - *Dihydroxy* - 4',6,7,8 - *tetramethoxyflavon* (5)

3 - *Hydroxy* - 4',5,6,7,8 - *pentamethoxyflavon* (5a). 0-3 g 2' - *Hydroxy* - 3',4',5',6',4' - *pentamethoxy-chalkon*<sup>10</sup> wurden in 3-45 ml Äthanol und 0-72 ml einer 17-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst. In die leicht siedende Lösung wurde innerhalb von 15 min 4-2 g einer 6-6-proz. Natronlauge getropft. Das Reaktionsgemisch blieb 2 hr bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und 30 min lang Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei fiel das gelbe Flavon amorph aus. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. = 147-148°. Ausb.: 60 mg (19% d.Th.) UV: (Äthanol)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 260 nm (2-326) 362 nm (2-318); DC: Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10, Rf 0-77 UV: gelbe Fluoreszenz. Polyamid, Methanol/Äthylacetat 75:25, Rf 0-75 FeCl<sub>3</sub>: blauschwarz. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (388-4) Ber. C, 61-85; H, 5-19; 5 OCH<sub>3</sub>, 39-95; Gef. C, 62-85; H, 5-38; 5 OCH<sub>3</sub>, 40-17.

3,5 - *Dihydroxy* - 4',6,7,8 - *tetramethoxy-flavon* (5). 0-1 g 3 - *Hydroxy* - 5,6,7,8,4' - *pentamethoxy-flavon* (5a) wurden in Nitrobenzol gelöst, mit 200 mg Aluminiumchlorid versetzt und 24 hr bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Nitrobenzol mit Petroläther vollständig digeriert und der Rückstand mit 10 ml 2n Salzsäure 15 min auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Erkalten schüttelten wir das ausgefallene Flavon mit Äther aus. Die Ätherphase wurde nun solange mit 10-proz. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, bis die Natriumbicarbonatlösung farblos blieb und dann mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung extrahiert. Nach vorsichtigem Ansäuern der Natriumcarbonatlösung fiel das Flavon aus. Es wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. = 165-166° Ausb. 55 mg (57% d.Th.) UV: (Äthanol)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 258 (4-19), 274 (4-25), 338 (4-21) 379 nm (4-18); DC: Polyamid, Methanol/Äthylacetat 75:25, Rf 0-66 FeCl<sub>3</sub>: blauschwarz. NMR-

Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (pp) = 3-88-4-18 (4 OCH<sub>3</sub>) 6-7 s (OH-3) 7-08 d (H-3', H-5') 8-25 d (H-2', H-6'); C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> Ber. C, 60-96; H, 4-85; 4 OCH<sub>3</sub>; 33-16; Gef. C, 60-60; H, 4-95; 4 OCH<sub>3</sub>, 32-65.

**Danksagung**—Diese Arbeit wurde teilweise gefördert durch einen Grant des U.S. Public Health Service durch das National Cancer Institute (CA-13121). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bad Godesberg) danken wir herzlichst für Sachbeihilfen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>W. Herz, A. V. Bhat, H. Crawford, H. Wagner, G. Maurer und L. Farkas, *Phytochemistry* 11, 371 (1972).
- <sup>2</sup>L. Hörhammer, H. Wagner, E. Graf und L. Farkas, *Chem. Ber.* 98, 548 (1965).
- <sup>3</sup>L. Farkas, L. Hörhammer, H. Wagner, H. Rösler und R. Gurniak, *Ibid.* 97, 1666 (1964).
- <sup>4</sup>R. C. Sharma, A. Zaman and A. R. Kidwai, *Indian J. Chem.* 2, 83 (1964).
- <sup>5</sup>P. S. Rao and T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.* 14A, 289 (1941).
- <sup>6</sup>N. R. Bannerjee and T. R. Seshadri, *Ibid.* 44A, 284 (1956).
- <sup>7</sup>K. Fukui, T. Matsumoto, M. Nakayama and T. Horie, *Experientia* 25, 349 (1969).
- <sup>8</sup>W. Herz, G. D. Anderson, H. Wagner, G. Maurer, G. Flores und L. Farkas, *Tetrahedron Letters* 28, 2571 (1973).
- <sup>9</sup>J. Gripenberg, *Flavones*, In *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (Edited by T. Geissman). S. 427. McMillan, New York (1962).
- <sup>10</sup>A. Bellino, P. Venturella und S. Cuasmano, *Ann. Chim. (Rome)* 52, 795 (1962).
- <sup>11</sup>H. Wagner, G. Maurer und L. Farkas, unveröffentlicht.
- <sup>12</sup>H. H. Lee und C. H. Tann, *J. Chem. Soc.* 2743 (1965).
- <sup>13</sup>T. A. Geissman und T. G. Halsall, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1282 (1951).
- <sup>14</sup>J. Algar und J. P. Flynn, *Proc. Roy. Irish Aca.* 42B, 1 (1934).
- <sup>15</sup>T. Oyamada, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 10, 182 (1935).
- <sup>16</sup>J. Sehgal, T. R. Seshadri und K. Vadnova, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 42A, 252 (1955).
- <sup>17</sup>L. Hörhammer, H. Wagner, H. Rösler, E. Graf und L. Farkas, *Chem. Ber.* 97, 2857 (1964); *Ibid.* 98, 548 (1965).
- <sup>18</sup>L. Farkas, L. Hörhammer, H. Wagner, H. Rösler und R. Gurniak, *Ibid.* 97, 610 (1964); *Ibid.* 97, 1666 (1964).
- <sup>19</sup>V. D. N. Sastri and T. R. Seshadri, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 23A, 273 (1946).
- <sup>20</sup>W. Herz und G. Högenauer, *J. Org. Chem.* 27, 905 (1962).