

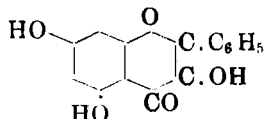
**420. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor:
Synthese des Galangins.**

(Eingegangen am 6. Juli 1904.)

Das Galangin wurde im Jahre 1881 von Jahns¹⁾ bei seinen schönen Untersuchungen über die krystallisirbaren Bestandtheile der Galangawurzel entdeckt. Jahns stellte fest:

1. dass das Galangin die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ besitzt,
2. dass es drei Hydroxylgruppen enthält,
3. dass es in der Kalischmelze Benzoësäure, Oxalsäure und einen phenolartigen Körper liefert, der mit Eisenchloridlösung eine schmutzig-violette Färbung gab.

Unsere Aufmerksamkeit auf diesen Farbstoff wurde im Jahre 1893 durch die über das Chrysin ausgeführte Arbeit²⁾ gelenkt. Wegen der grossen Aehnlichkeit, welche das Galangin in seinem Verhalten einerseits mit dem Chrysin, andererseits mit Kämpferid zeigte, haben es Herstein und Kostanecki³⁾ unter der Annahme, dass der von Jahns beobachtete phenolartige Körper Phloroglucin sei, als das 1.3-Dioxy-flavonol:



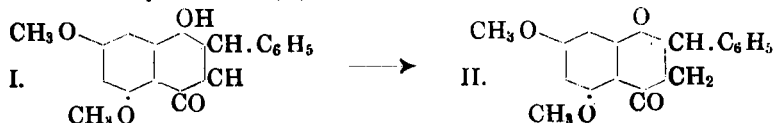
angesprochen.

Diese Ansicht hat sich nun als richtig erwiesen.

Wir haben auf ganz demselben Wege, wie wir die Synthese des Fisetins, des Quercetins und des Kämpferols bewerkstelligt haben, das 1.3-Dioxy-flavonol dargestellt und seine Identität mit dem Jahns'schen Galangin festgestellt.

1.3-Dimethoxy-flavanon (Formel II).

Die Umwandlung des 2'-Oxy-4'6'-Dimethoxy-chalkons⁴⁾ (I) in das 1.3-Dimethoxy-flavanon (II):



geschah durch 24-stündiges Kochen einer Lösung dieses Chalkons (5 g) in 220 ccm Alkohol mit verdünnter Salzsäure [40 ccm Salzsäure ($D=1.19$)

¹⁾ Diese Berichte 14, 2305, 2807 [1881];; Archiv d. Pharmacie 1882, 161.

²⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893].

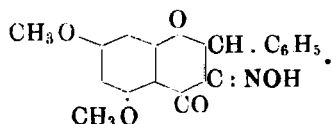
³⁾ Diese Berichte 32, 318 [1899]; vergl. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

⁴⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2260 [1899].

und 120 ccm Wasser]. Das auskrystallisirte Product zog man, um das unangegriffene Chalkon zu entfernen, wiederholt mit kaltem Schwefelkohlenstoff aus und krystallisirte das zurückgebliebene Flavanon mehrmals aus Alkohol um. In reinem Zustande bildet das 1.3-Dimethoxy-flavanon farblose, prismatische Nadeln, welche bei 146—147° schmelzen und von alkoholischer Natronlauge mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit sehr schwach gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.62, » 5.76.

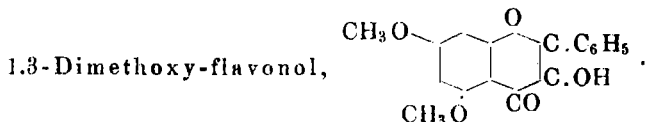
Isonitroso-1.3-Dimethoxy-flavanon,



Durch Versetzen einer siedenden Lösung von 2 g 1.3-Dimethoxy-flavanon in 150 ccm Alkohol mit 4 g Amylnitrit und 20 ccm Salzsäure bildet sich das Isonitroso-1.3-Dimethoxy-flavanon, welches aus Benzol in blassgelben, dicken Nadeln krystallisirt.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.07.

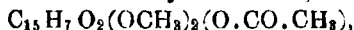
Es schmilzt bei 175—177° unter Zersetzung. In verdünnter Natronlauge ist es mit sehr schwach gelber Farbe leicht löslich und färbt die Kobaltbeize orange gelb an.



In der üblichen Weise dargestellt, bildet das 1.3-Dimethoxy-flavonol blassgelbe Prismen (aus Alkohol), welche bei 177—178° schmelzen. Es färbt die Thonerdebeize blassgelb an. In verdünnter Natronlauge ist es unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelbes, schwer lösliches Natriumsalz. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit grünlich-gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf.

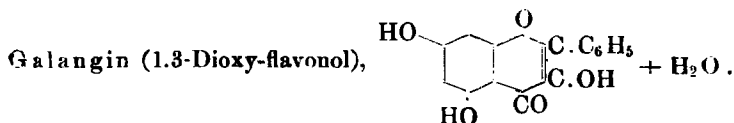
$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.48, H 4.69.
Gef. » 68.18, » 4.78.

Das Acetyl-1.3-Dimethoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 192—193° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 67.05, » 4.95.



Kocht man das fein pulverisirte 1.3-Dimethoxy-flavonol mehrere Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure und trägt das Reactionsgemisch in Natriumbisulfatlösung ein, so erhält man einen orange-gefärbten Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in schönen, aber noch nicht rein gelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Um den hartnäckig anhaftenden, in geringer Menge entstandenen, rothen Farbstoff zu entfernen, löst man das Rohproduct in warmem Aether auf, lässt die Lösung einige Zeit stehen und filtrirt die ausgeschiedenen rothen Flocken ab. Der nach dem Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Rückstand wird getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Man reinigt alsdann die gebildete Acetylverbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol und verseift sie mittels Jodwasserstoffsäure.

Das so gewonnene 1.3-Dioxy-flavonol krystallisirte aus verdünntem Alkohol in gelblich-weissen Nadeln, welche wie das Galangin ein Molekül Krystallwasser enthielten:

$$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. H}_2\text{O } 6.25. \quad \text{Gef. H}_2\text{O } 6.63.$$

$$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5. \quad \text{Ber. C } 66.66, \text{ H } 3.70.$$

$$\text{Gef. } \gg 66.58, \gg 4.04.$$

Es schmolz bei 217—218° (Jahns 214—215°, Testoni¹⁾ 219—221°) und gab alle von Jahns für das Galangin angegebenen Reactionen. Einen Unterschied haben wir nur insofern gefunden, als nach Jahns das Galangin von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen werden soll, während das 1.3-Dioxy-flavonol sich bei dieser Reaction ähnlich wie das Kämpferid verhielt. Es löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz, die aber nach einigem Stehen der stark verdünnten Lösung mit schön bläulicher Nuance auftrat. So geringfügig auch dieser Unterschied erscheinen mag, war es uns doch sehr willkommen, dass wir die Identität des 1.3-Dioxy-flavonols mit dem Galangin durch directen Vergleich feststellen konnten.

Hr. Jahns hatte vor zehn Jahren die Güte gehabt, uns eine kleine Probe des schwer zugänglichen Galangins zu überlassen, allerdings mit dem ausdrücklichen Bemerken, dass dieses Präparat noch Spuren vom Kämpferid enthalten könnte. Auch wir hielten lange Zeit dieses Galangin für unrein, da seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach

¹⁾ Gazz. chim. ital. 30, II, 327 [1900].

einigem Stehen eine ganz ähnliche bläuliche Fluorescenz annahm, wie sie bisher als charakteristisch für das Kämpferid angesehen wurde. Erst der Vergleich mit dem 1.3-Dioxy-flavonol belehrte uns, dass das Jahns'sche Präparat reines Galangin war. Es schmolz bei 215—216° und sein Schmelzpunkt wurde durch Zusatz des synthetischen Productes nicht verändert. Es färbte auch genau so wie das 1.3-Dioxy-flavonol die Thonerdebeize nicht allzu kräftig, aber doch schön gelb an. Hiernach war an der Identität des 1.3-Dioxy-flavonols mit dem Galangin nicht mehr zu zweifeln.

Zum Ueberfluss haben wir noch die Acetylverbindungen der beiden Galangine dargestellt. Sie waren in warmem Alkohol leicht löslich und krystallisirten in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die den von Jahns angegebenen Schmelzpunkt 140—142° besaßen. Ein Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 140—142°.

Analyse des Acetyl-1.3-Diacetoxy-flavonols:

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63 H 4.04.

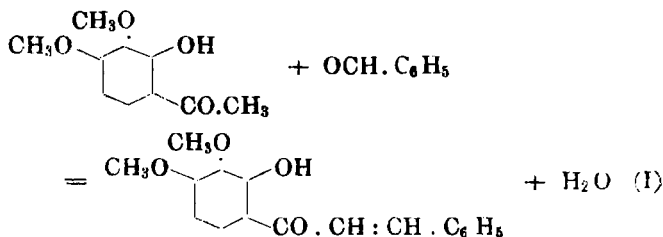
Gef. » 63.61, 4.13.

Bern, Universitätslaboratorium.

421. F. Dobrzyński und St. v. Kostanecki: Ueber ein Isomeres des Galangins.

(Eingegangen am 6. Juli 1904.)

Vor kurzem haben Kostanecki, Tambor und Woker über das 3.4-Dimethoxy-flavanon berichtet, welches sie bei der Paarung des Gallacetophenondimethyläthers mit Benzaldehyd in geringer Menge erhalten haben. Bessere Ausbeuten an diesem Flavanon werden erzielt, wenn man durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallacetophenondimethyläther das 2'-Oxy-3'.4'-Dimethoxy-chalkon (I) darstellt:



¹⁾ Diese Berichte 36, 4243 [1903].