

444. E. Jahns: Ueber das Kämpferid.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

In der Galangawurzel wurde von Brandes¹⁾ eine von ihm Kämpferid genannte Substanz aufgefunden, die sich aus dem balsamartigen Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges der Wurzel in Krystallen ausschied. Unsere Kenntniss dieses Körpers beschränkt sich auf die Angaben, welche von dem Entdecker herrühren, weitere Mittheilungen von anderer Seite liegen nicht vor. Dass jene Angaben indessen einer Controle sehr bedürftig sind, konnte schon bei einigen, zur Orientirung über diesen Gegenstand angestellten vorläufigen Versuchen constatirt werden, denn es stellte sich hierbei heraus, dass Brandes ein Gemenge von mehreren Körpern als vermeintlich einheitliche Substanz unter Händen gehabt hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Weingeist konnte es in drei Gemengtheile zerlegt werden, in einen schwerer löslichen, für den der Name Kämpferid beibehalten ist, und zwei leichter lösliche, im folgenden als Galangin und Alpinin²⁾ bezeichnet.

Zur Darstellung wurde die zerkleinerte Galangawurzel durch zweimaliges Digeriren mit 90prozentigem Weingeist erschöpft, von den filtrirten Tinkturen der Weingeist abdestillirt und das honigdicke Extrait mit Aether ausgezogen, solange dieser noch gefärbt wurde. Von den ätherischen Auszügen wurde der Aether abdestillirt und der zurückbleibende Balsam nach dem Einröhren einer sehr geringen Menge Wasser (wodurch die Krystallisation beschleunigt wird) der Rahe überlassen. Nach einigen Tagen war derselbe durch Ausscheidung von Krystallen zu einem steifen, trüben Brei erstarrt. Er wurde mit dem gleichen bis doppelten Volum Chloroform verdünnt, die Masse auf ein Filter gebracht und mit Chloroform nachgewaschen. Das Krystallgemenge blieb hierbei ungelöst, während das Harz und ätherische Oel beseitigt wurde. Nach dem Abpressen des Filterinhaltens wurde derselbe, um noch beigemengten rothbraunen Gerbstoff zu entfernen, mit kaltem 50prozentigen Weingeist angerührt, auf einem Filter mit Weingeist derselben Stärke wenig abgewaschen, scharf gepresst und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das nunmehr hellgelb gewordene Rohprodukt, 0.3—0.35 pCt. der Wurzel betragend, zweimal aus 90prozentigem Weingeist umkrystallisiert und hierdurch von anhaftendem braunen Farbstoffe befreit.

Zur Trennung der Gemengtheile von einander wurde das Rohkämpferid in der 30—40fachen Menge heissem 75prozentigen Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisierte fast nur Kämpferid in

¹⁾ Arch. d. Pharm. (2) 19, 52.²⁾ Vom Namen der Stammpflanze der Galanga abgeleitet.

gelben Nadeln aus. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, erhitzt und mit einem Fünftel ihres Gewichts heissen Wassers versetzt, lieferte beim Erkalten eine zweite, aus Alpinin und Galangin mit wenig Kämpferid gemengte Krystallisation. Aus dem Filtrat wurden durch successives Eindampfen noch zwei Abscheidungen von Galangin gewonnen. Das Kämpferid war durch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus 90 procentigem Weingeist, bis der Schmelzpunkt bei 221 bis 222° constant blieb, leicht zu reinigen. Bei einer späteren Darstellung desselben fand sich ihm noch ein anderer, schwer schmelzbarer (noch nicht bei 250°) und selbst in siedendem Alkohol schwer löslicher Körper beigemengt, der sich durch Lösen des Kämpferids in der eben genügenden Menge kalten absoluten Alkohols und längeres Stehenlassen der Lösung ziemlich vollständig abscheiden liess. Die übrigen der anfänglich erhaltenen, aus Alpinin und Galangin bestehenden Krystallisationen wurden einer oft wiederholten, theilweise fraktionirten Krystallisation aus absolutem Alkohol unterworfen. Das Galangin krystallisiert in reinem Zustande aus absolutem Alkohol in blassgelben, verlängert sechseitigen Tafeln, aus verdünntem Weingeist in wasserhaltigen, gelblichweissen Nadeln und schmilzt bei 214 — 215°. Das Alpinin konnte bis jetzt noch nicht rein erhalten werden, es krystallisierte in körnigen Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 180 und 190° schwankte, meist lag er bei etwa 185°.

Von diesen Körpern ist zunächst nur das Kämpferid untersucht, über die anderen wird später berichtet werden.

Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$.

Das Kämpferid krystallisiert in schwefelgelben, flachen Nadeln, schmilzt bei 221 — 222° und ist vorsichtig stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in etwa 400 Theilen kaltem, leichter in siedendem, 90 prozentigen Weingeist, ferner in Aether und Eisessig, wenig in siedendem Chloroform und Benzol. In Alkalien und Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit intensiv gelber Farbe, wenig in Natriumcarbonatlösung, ohne hierbei Kohlensäure auszutreiben. Concentrirt Schwefelsäure löst es, besonders beim Erwärmen, mit gelber Farbe, nach einiger Zeit zeigt die Lösung ausgezeichnete blaue Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure in nicht zu grossem Ueberschuss löst es mit grauer Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in weinroth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivgrün gefärbt, durch Bleiacetat gelb gefällt. Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch das Kämpferid beim Erwärmen reducirt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht verändert.

Das Krystallwasser des Kämpferids entweicht bei 130—140°. Bei vier Versuchen wurden 6.29—6.35 pCt. gefunden (berechnet 5.6 pCt.). Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden					Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₆
I	II	III	IV	V		
C	63.74	63.51	63.39	64.04	63.53	64.0 pCt.
H	4.34	4.23	4.08	4.22	4.19	4.0 -

Aus den gefundenen Zahlen lassen sich ebenso gut auch die Formeln C₂₁H₁₆O₈ (verlangt 63.63 pCt. C und 4.04 pCt. H; 1½H₂O = 6.3 pCt.) und C₁₃H₁₀O₅ (verlangt 63.41 pCt. C und 4.06 pCt. H; H₂O = 6.81 pCt.) berechnen. Den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen empirischen Formel lieferte die Zusammensetzung von Verbindungen, welche das Kämpferid mit Basen eingeht, sowie die Untersuchung einiger gut charakterisierten anderen Derivate.

Die Bleiverbindung wurde durch Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Blei-acetat erhalten. Orangegelber, amorpher Niederschlag. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 120° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O ₆ Pb
C	37.96	38.01 pCt.
H	2.32	1.98 -
Pb	40.52	40.98 -

Dagegen müsste enthalten:

$$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Pb} = 34.3 \text{ pCt. Pb}, \\ \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{Pb} = 45.8 \text{ pCt. Pb}.$$

Wie ersichtlich, lässt der Versuch keinen Zweifel über die zu wählende Formel.

Eine basische Bleiverbindung wurde durch Fällung mit Blei-essig erhalten. Der orangegelbe, amorphe Niederschlag nahm beim Auswaschen eine etwas dunklere Farbe an und wurde beim Trocknen braun. Der Wassergehalt entwich erst vollständig bei 150°.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O ₆ Pb + PbO
Pb	56.77	56.86 pCt.

Die Barytverbindung wurde auf Zusatz von Barytwasser zu einer alkoholischen Kämpferidlösung, besser durch Fällung einer mit Baryumacetat versetzten Kämpferidlösung mit Ammoniak als orange-gelber, bald braun werdender Niederschlag erhalten. Er wurde bei 120° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₆ , Ba(OH) ₂
Ba	29.2	29.08 pCt.

Eine entsprechende Kalkverbindung konnte ebenso dargestellt werden. Auf Zusatz einer unzureichenden Menge Ammoniak zu einer gemischten Lösung von Kämpferid und Chlorcalcium fiel eine Verbindung ($C_{16}H_{12}O_6$)₂, $Ca(OH)_2$ (gefunden 6.04 pCt. Ca, berechnet 5.93 pCt.) nieder.

Diacetylkämpferid, $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$, entsteht leicht beim Kochen gleicher Theile Kämpferid und wasserfreien Natrium-acetates mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid, schon nach wenigen Minuten verschwindet die anfänglich gelbe Farbe der Lösung. Die noch heisse Flüssigkeit wird anfangs mit wenig Wasser und nach erfolgter Lösung des Essigsäureanhydrids mit mehr Wasser versetzt, wodurch das Acetylkämpferid ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird es gereinigt. Farblose, feine Nadeln, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, bei 188—189° schmelzend. Beim Uebergießen mit verdünnter Kalilauge tritt keine Gelbfärbung ein, erst nach einiger Zeit färbt sie sich schwach.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$
C	62.15	62.50 pCt.
H	4.39	4.16 -

Wegen der wenig differirenden prozentischen Zusammensetzung des Diacetyl- und Triacetyl-derivates (letzteres erfordert 61.97 pCt. C und 4.22 pCt. H) lässt die Elementaranalyse nicht sicher erkennen, welche dieser beiden Verbindungen vorliegt. Versuche, die Verbindung zu verseifen, und die Anzahl der Acetylgruppen direkt zu bestimmen, haben jedoch kein befriedigendes Resultat ergeben.

Die Methode von Schiff war nicht anwendbar, weil das Kämpferid mit Magnesia eine, wenn auch schwer lösliche Verbindung eingeht. Ebensowenig eignete sich Kalilauge zur Spaltung, weil die Verbindung hierbei eine tieferegehende, über die Verseifung hinausgreifende Veränderung erleidet.

Dibenzoylkämpferid, $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$, wird durch Erhitzen von Kämpferid mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhalten. Beim Auskochen der erkalteten Masse mit Alkohol bleibt das Benzoat ungelöst und wird durch Krystallisation aus einer Mischung von Benzol und absolutem Alkohol rein erhalten. Gelblich weisse, feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist, bei 185—186° schmelzend.

	Gefunden	Rerechnet für $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$
C	70.56	70.86 pCt.
H	4.09	3.93 -

Der Versuch lässt keinen Zweifel, dass das Kämpferid zwei durch Säureradikale leicht substituirbare Wasserstoffatome resp. zwei Hy-

droxylgruppen enthält, da die Theorie für ein Tribenzoylderivat erheblich abweichende Zahlen fordert.

Dibromkämpferid, $C_{16}H_{10}Br_2O_6$, scheidet sich auf Zutröpfeln von 1 Theil Brom zu einer Lösung von 2 Theilen Kämpferid in Eisessig in gelben Nadeln aus. Schwer löslich in Weingeist, schmilzt, wie es scheint, unter Zersetzung bei 224—225°. Gefunden 34,33 pCt. Brom (berechnet 34,93 pCt.).

Bei weiterem Zusatz von Brom löst sich das Dibromid wieder auf, das hierbei entstandene höher bromirte Produkt lässt sich durch Wasser in gelblichen Flocken ausfällen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Kämpferid in einen in Alkalien löslichen, durch Säuren in purpurrothen Flocken fällbaren Farbstoff übergeführt.

Beim Erhitzen von Kämpferid mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° wird eine Sulfosäure gebildet, die auf Zusatz von wenig Wasser in gelben Nadeln auskrystallisiert. Sie ist in Wasser leicht löslich, weniger in mässig verdünnter Schwefelsäure und lässt sich daher aus der wässrigen Lösung durch Zumischung von concentrirter Schwefelsäure fällen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1.18 spec. Gewicht wird das Kämpferid leicht oxydirt und gelöst. Theilweise aus der noch warmen Flüssigkeit, vollständiger nach dem Erkalten krystallisiert eine Säure in farblosen Nadeln aus, welche sich als identisch mit Anissäure erwies. Die Identität wurde festgestellt durch Analyse der freien Säure sowohl als des Silbersalzes, durch Darstellung des Aethyläthers, durch Ueberführung in Paraoxybenzoësäure beim Schmelzen mit Aetzkali, endlich durch sorgfältige Vergleichung ihrer Eigenschaften und Reaktionen mit denjenigen, welche aus Anisöl dargestellte Anissäure darbot. Als zweites Hauptprodukt der Oxydation war Oxalsäure nachzuweisen, außerdem in geringerer Menge eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz.

Die beim Schmelzen des Kämpferids mit Aetzkali entstehenden Produkte konnten, weil das vorhandene Material zur Neige ging, nicht eingehender untersucht werden. Es scheinen hierbei Phloroglucin, Oxalsäure, Ameisensäure und eine durch Bleiacetat fällbare Säure zu entstehen.

Das Kämpferid hat in seinen Eigenschaften und Reaktionen sehr viel Aehnlichkeit mit manchen anderen, natürlich vorkommenden oder aus Glykosiden darstellbaren gelben Farbstoffen, besonders mit dem Quercetin, Rhamnetin und Morin. Erhöht man die für das Kampferid aufgestellte Formel um die Hälfte, so tritt die offenbar nahe Verwandtschaft der genannten Körper auch in den Formeln hervor. Man hätte: Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$, Rhamnetin, $C_{24}H_{18}O_{10}$ (bei verdop-

pelter Formel), Kämpferid, $C_{24}H_{18}O_9$. Da diese Formel sich mit den Resultaten der Untersuchung ebenso gut vereinigen lässt, als jene den einfachsten Ausdruck repräsentirende mit 16 Atom Kohlenstoff, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die erstere der wahren Molekulargrösse des Kämpferids entspricht. So lange indessen nicht Thatsachen vorliegen, welche zur Annahme der complicirteren Formel nöthigen, liegt keine Veranlassung vor, die einfacheren aufzugeben.

445. C. Böttiger: Ueber den Zucker der Eichenrindegerbsäure. (Eingegangen am 27. Oktober.)

Der mir verspätet zu Gesicht gekommene Aufsatz von C. Etti¹⁾, „Ueber Lävulin in der Eichenrinde“ nöthigt mich in Kürze die Gründe anzugeben, welche mich veranlassten Zucker als Bestandtheil der Eichenrindegerbsäure anzusehen. Als ich die Flüssigkeit, welche ich in meiner Abhandlung²⁾ als „wesentlich“ aus Gerbsäure bestehend bezeichnete, mit Emulsin versetzte, trat keine Zuckerbildung, resp. Gährung ein. Ebensowenig konnte Zucker nachgewiesen werden, als die Lösung der nach den Angaben von C. Etti und J. Löwe mittelst Essigäther isolirten Gerbsäure mit Emulsin versetzt wurde. Meine Gerbsäurelösung²⁾ lieferte, mit Fehling'scher Lösung versetzt, einen braunrothen Niederschlag, der aber, selbst nach längerem Erhitzen mit Wasser, in verdünnter Essigsäure löslich war. Der von mir isolirte Traubenzucker reducire Fehling'sche Lösung, seine Lösung lenkte den Lichtstrahl nach rechts ab und lieferte nach dem Zusatz von gut gewaschener Bierhefe Kohlensäure und Alkohol. Ich musste also annehmen, dass in der von mir untersuchten Gerbsäurelösung freier Zucker nicht vorhanden war, oder dass Gerbsäure die Gährung vorhandenen Zuckers verhindert. Ein in meiner Lösung vorhandenes Kohlehydrat, welches unter dem Einfluss von Säuren Zucker erzeugt kann nicht Lävulin gewesen sein, denn dasselbe wird von Säuren nicht in Traubenzucker umgewandelt. Uebrigens habe ich kein Lävulin gefunden, bezweifle aber nicht, dass Etti diesen Körper fand, denn nach meiner Ansicht ist das Alter und der Standort des Eichbaums von wesentlichem Einfluss auf Menge und Natur der zuckerartigen Körper, welche durch Gährungsprocesse die für die Gerberei so wichtigen Säuren liefern. Die Verbindung des gerbenden Princips mit Zucker ist aber zweifelsohne eine sehr lockere und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1826.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 269. Diese Berichte XIV, 1599.