

511. E. Jahns: Ueber Galangin und Alpinin.

(Eingegangen am 19. December.)

Die Galangawurzel enthält, wie ich kürzlich (diese Berichte XIV, 2385) mitgetheilt habe, mehrere krystallisirbare gelbe Farbstoffe, die, früher unter dem Namen Kämpferid zusammengefasst, als Kämpferid, Galangin und Alpinin unterschieden wurden. Ueber die Darstellung dieser Körper und ihre Trennung von einander ist bereits kurz berichtet, ebenso über die Eigenschaften und das Verhalten des Kämpferids und einiger seiner Verbindungen. Das Galangin wurde vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in dem das letztere leichter löslich ist, getrennt und war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein und von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Das Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$, krystallisiert aus absolutem Alkohol in hellgelben schmalen, sechseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abseheidung in flachen Säulen, die $\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallalkohol enthalten und an der Luft durch Verwittern bald trübe und undurchsichtig werden. Aus verdünntem, 60—80 prozentigen Weingeist krystallisiert es mit 1 Molekül Wasser in gelblichweissen, luftbeständigen Nadeln. Es schmilzt bei $214-215^{\circ}$ und ist, vorsichtig stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirbar. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Aether, ferner in 68 Theilen kaltem 90 prozentigen und in 34 Theilen absolutem Alkohol (als $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ berechnet), schwer löslich in Benzol, wenig in siedendem Chloroform. In seinen Reaktionen verhält sich das Galangin dem Kämpferid sehr ähnlich. Es löst sich ebenfalls mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Maasse und ohne Kohlensäure auszutreiben auch in Natriumcarbonatlösung, theilt mit dem Kämpferid ferner die grüne Eisenchloridreaktion, die Fällbarkeit durch Bleiacetat, sowie das Reducirungsvermögen für Silber- und alkalische Kupferlösung. Dagegen unterscheiden sich beide Körper durch ihr abweichendes Verhalten gegen Schwefelsäure. Reine concentrirte Säure löst beide mit gelber Farbe, beim Kämpferid fluorescirt diese Lösung, beim Galangin nicht; rauchende Schwefelsäure nimmt das Kämpferid mit grüner¹⁾ respektive rother, Galangin mit sich nicht verändernder gelber Farbe auf. Das Galangin ist ebenso wenig wie das Kämpferid glycosidischer Natur.

Der Krystallalkohol entweicht bei $100-110^{\circ}$ (gefunden 7.6 bis 7.95 pCt., berechnet 7.81 pCt.). Zum Nachweis desselben wurde das Alkoholat in einem Destillirkölbchen erhitzt, wobei in der Vorlage einige Tropfen einer die Jodoformreaktion gebenden und an

¹⁾ Durch einen Druckfehler steht in der früheren Mittheilung grau statt grün.

ihren Eigenschaften leicht als Alkohol zu erkennenden Flüssigkeit aufgefangen wurden.

Das Galanginhydrat verliert sein Krystallwasser bei 130—140°. Gefunden wurden bei zwei Versuchen 6.43 und 6.42 pCt. Wasser (berechnet 6.25 pCt.).

Bei der Analyse des getrockneten Galangins wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$
	I	II	
C	66.41	66.34	66.66 pCt.
H	3.82	3.85	3.7 -

Mit Basen bildet das Galangin Verbindungen, welche denen des Kämpferids sehr ähnlich sind und auf die gleiche Weise wie jene erhalten werden können. Dargestellt wurden eine Blei-, Baryt- und Kalkverbindung, von denen jedoch nur die erstere analysirt ist.

Die Bleiverbindung, $C_{15}H_8O_5Pb$, wird durch Fällung einer heissen alkoholischen Galanginlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat als amorpher, orangegelber Niederschlag erhalten. Zur Analyse wurde derselbe bei 120—130° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8O_5Pb$
	C	H	
Pb	37.6	1.99	37.89 pCt.
	43.33		1.69 -
			43.85 -

Beim Fällen aus kalten Lösungen ist der Bleiniederschlag nicht homogen, sondern enthält zugleich eine, wahrscheinlich bleiärmere, hellgelbe Verbindung, die sich erst allmählich aus der Flüssigkeit abscheidet.

Triacetylgalangin, $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, wurde durch Kochen gleicher Theile getrockneten Galangins und wasserfreien Natrium-acetates mit einem Ueberschusse Essigsäureanhydrid dargestellt. Auf Zusatz von Wasser schied sich das gebildete Acetat ab, das nach dem Auswaschen und vollständigen Trocknen durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Weniger gut krystallisierte es aus wasserhaltigem Weingeist. Es bildet farblose Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und schmilzt bei 140—142°. In kalter, verdünnter Kalilauge ist es unlöslich und färbt diese nicht, erst nach einiger Zeit findet Einwirkung und Gelbfärbung statt. Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$
	I	II	
C	63.62	63.66	63.63 pCt.
H	4.26	4.23	4.04 -

Hiermit übereinstimmende und gleichfalls für ein Triacetat entscheidende Resultate lieferte der Versuch, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen direkt zu bestimmen. Die Verbindung wurde durch Kochen mit Zehntelnormal-Kalilauge zerlegt, die Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisiert und das hierdurch gefällte Galangin nach dem Trocknen bei 130° gewogen. Es besass den unveränderten Schmelzpunkt der reinen Substanz (214—215°), wurde aber in etwas geringerer Menge erhalten, als die Rechnung verlangt:

	Gefunden	Berechnet	
		für 2 Acetyle	für 3 Acetyle
Acetyl	32.11	24.29	32.57 pCt.
Galangin	66.24	76.27	68.18 -

Aus diesen Versuchen ist auf die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Galangin zu schliessen.

Dibromgalangin, $C_{15}H_8Br_2O_5$, scheidet sich auf Zutropfeln von 1 Theil Brom zu einer Lösung von 2 Theilen Galangin in Eisessig in gelben Nadeln aus. Das Bromid ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Weingeist und scheint nicht ohne Zersetzung schmelzbar zu sein. Von Kalilauge wird es leicht mit gelber Farbe gelöst. Gefunden wurden 36.76 pCt. Brom (berechnet 37.28 pCt.).

Ganz analog dem Kämpferid bildet auch das Galangin ein leichter lösliches, höher bromirtes Produkt.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das in alkalischer Lösung befindliche Galangin entsteht aus letzterem ein durch Säuren fällbarer rother Farbstoff, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Durch Salpetersäure von 1.18 specifischem Gewicht wird das Galangin, ebenso wie das Kämpferid, beim Erwärmen leicht oxydiert und gelöst. Die anfänglich gelbrothe Flüssigkeit wurde bei fortgesetztem Erhitzen und schliesslichem Kochen heller und hatte nach Beendigung der Oxydation eine blassgelbe Farbe angenommen. Beim Erkalten krystallisierte eine Säure aus, welche sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit Benzoësäure erwies. Neben Spuren eines gelben Körpers war ausserdem Oxalsäure gebildet.

Von schmelzendem Aetzkali wird das Galangin schwieriger als das Kämpferid und erst bei höherer Temperatur angegriffen. Unter den Schmelzprodukten wurden Benzoësäure und Oxalsäure bestimmt nachgewiesen, nicht ganz sicher Essigsäure, zweifelhaft blieb die Natur eines phenolartigen Körpers, der mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Farbenreaktion gab. Wegen Mangel an Material konnte der Schmelzversuch nur mit sehr wenig Substanz angestellt werden und es musste daher auf eine eingehendere Untersuchung der entstandenen Produkte verzichtet werden.

Erhebliche Schwierigkeit machte die Reindarstellung des Alpinins. Vielfache Versuche, das bereits früher erwähnte, bei 180—190° schmelzende alpininhaltige Gemenge weiter in seine Bestandtheile zu zerlegen, scheiterten grösstenteils an den nahezu gleichen Löslichkeitsverhältnissen der hier vorliegenden Körper, die zudem isomorph zu sein schienen. Am besten gelang fraktionirte Krystallisation aus 70—80 prozentigem Weingeist, bei der eine kleine Menge Alpinin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 172—174° erhalten wurde, daneben unentwirrbare Gemenge von unregelmässigem Schmelzpunkt (180—190°), die möglicherweise noch andere, von den bisher beschriebenen verschiedene Farbstoffe enthielten. Auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren war das Alpinin nicht von ganz constantem Schmelzpunkt zu erhalten, doch schwankte derselbe immerhin nur um 1—2 Grade, woraus zu schliessen war, dass die Substanz vom Zustand völliger Reinheit nicht ganz weit entfernt sein konnte.

Das Alpinin gleicht, abgesehen von dem niedrigeren Schmelzpunkte und der leichteren Löslichkeit, in seinen Eigenschaften und Reaktionen durchaus dem Kämpferid und verbült sich namentlich gegen gewöhnliche und raubende Schwefelsäure ganz wie dieses. Es enthält ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser, das bei 130—140° entweicht. Die Analyse der bei dieser Temperatur getrockneten Substanz gab folgende, am besten für die Formel $C_{17}H_{12}O_6$ stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}O_6$
	I	II	
C	65.45	65.46	65.38 pCt.
H	4.06	3.95	3.84 -

Eine Controlirung dieser Formel durch Untersuchung von Verbindungen des Alpinins war bei der geringen Menge Substanz, welche zur Verfügung stand, nicht ausführbar.

Die gelben Farbstoffe der Galangawurzel, deren Reihe, wie bereits angedeutet, mit den beschriebenen drei Körpern wohl noch nicht erschöpft sein dürfte, stehen zu einander in offenbar naher Beziehung. Diese klarzustellen, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, denn die mitgetheilten Versuche, in erster Linie auf die Ermittelung der Zusammensetzung und die Begründung der aufgestellten Formeln gerichtet, haben in jener Hinsicht nur wenige Anhaltspunkte ergeben. Dabin gehört das Verhalten des Kämpferids und des Galangins bei der Oxydation mit Salpetersäure, bei der das erstere Anissäure, das letztere Benzoësäure liefert. In der That weisen die empirischen Formeln des Kämpferids, $C_{16}H_{12}O_6$, und des Galangins, $C_{15}H_{10}O_5$, ebendieselbe Zusammensetzungsdifferenz auf, wie jene Säuren, das Kämpferid enthält die Methoxylgruppe an Stelle eines Wasserstoff-

atomes im Galangin. Das Auftreten von Phenolen beim Schmelzen mit Aetzkali, deren nähere Charakterisirung allerdings noch aussteht, lässt es ferner als möglich erscheinen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe neben den Säureresten C_6H_5 , C — resp. C_6H_4 , OCH_3 , C — zugleich Phenolreste, in irgend einer Weise mit jenen verknüpft, enthalten. Vielleicht ist eine ketonartige Bindung, wie sie von H. Aschwetz für das in mancher Beziehung ähnliche Gentisin nachgewiesen ist, anzunehmen.

512. F. Wunderlich: Trennung des in Gesteinen vorhandenen Quarzes von Silicatkieselsäure.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Dissertation „Beiträge zur Kenntniss der Kieselschiefer, Adinolen und Wetschiesiefer des nordwestlichen Oberharzes“¹⁾ wird bei Erörterung der Frage, ob es überhaupt möglich sei, in einem Gestein die als Quarz vorhandene Kieselsäure von der als Silicat vorhandenen, also chemisch gebundenen Kieselsäure zu trennen, auch der von E. Laufer angegebenen Methode gedacht.

Letzterer hatte (diese Berichte XI, 60) saures Ammonnatriumphosphat als geeignetes Mittel empfohlen. Meinen, an reinem Bergkrystall, Orthoklas, Oligoklas und Kieselschiefer vorgenommenen Versuchen zufolge hatte sich hingegen jenes Salz für erwähnten Zweck als unbrauchbar erwiesen.

Auf eine Zuschrift des Hrn. E. Laufer hin erkenne ich selbstredend unbedenklich an, dass er selbst bereits in demselben Jahrgange dieser Zeitschrift S. 935 durch direkt an Bergkrystall vorgenommene Versuche die Unzulänglichkeit jener Methode dargethan, muss aber ausdrücklich constatiren, dass der chemische Theil meiner Arbeit zu Anfang des betreffenden Jahres bereits fertiggestellt und die spätere Notiz Laufer's mir völlig unbekannt war, — ich hätte mir ja sonst die eigenen direkten Versuche mit Phosphorsalz gänzlich ersparen können.

Dampfförmige Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Monokaliumsulfat, Borsäure, Phosphorsäure und Phosphorsalz sind demnach zur Trennung des Quarzes von chemisch gebundener Kieselsäure ungeeignet. Natürlich handelt es sich hier nicht nur um die Trennung

¹⁾ Abdruck aus den Mittheil. des brandenburg. und hannov. Vereins Maja zu Clausthal, Neue Folge, Heft II.