ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die krystallisirbaren gelben Farbstoffe der Galangawurzel.

Von E. Jahns in Göttingen.

In der Galangawurzel wurde 1839 von Brandes¹ eine von ihm Kämpferid genannte Substanz aufgefunden, die sich aus dem balsamartigen Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges der Wurzel in Krystallen ausschied. Die Reinigung dieses Körpers gelang nur schwierig; durch 10—12maligen Lösen in warmem 65proc. Weingeist, Erhitzen über 100° (um das ätherische Oel zu entfernen), wiederholtes Umkrystallisiren aus 90—95proc. Weingeist und Waschen mit Aether wurde das Kämpferid schliesslich frei von Harz und ätherischem Oel erhalten, doch führte diese umständliche Methode zugleich einen nicht unerheblichen Verlust an Substanz herbei. Die Ausbeute betrug 0,12—0,14 Proc. der Wurzel. Brandes beschreibt das Kämpferid als körnige und blättrige, weisse und gelblichweisse Krystalle, fast unlöslich in Wasser, löslich in 25 Thln. kaltem Aether, sowie in 50 Thln. kaltem und in 6,6 Thln. siedendem 95proc. Weingeist, ferner mit intensiv gelber Farbe in Alkalien und unter Kohlensäure-Entwicklung auch in wässrigem kohlensauren Natron. Als bemerkenswerthe Reaction wird angeführt, dass sich das Kämpferid in Schwefelsäure mit grüner Farbe löse. Zwei Analysen ergaben 64,54 und 64,41 Proc. Kohlenstoff,² 4,26 und 4,54 Proc. Wasserstoff, eine Formel ist hieraus nicht berechnet.

1) Archiv d. Pharm. (2) 19, 52.

2) Bei Zugrundelegung der heutigen Atomgewichtszahlen. Brandes hatte nach den damals angenommenen Atomgewichten 65,34 und 65,28 Proc. Kohlenstoff berechnet.

Weitere Mittheilungen von anderer Seite liegen nicht vor, unsere Kenntniss des Kämpferids beschränkt sich auf die Angaben, welche von dem Entdecker herrühren. Dass dieselben indessen einer Controle sehr bedürftig sind, konnte schon bei einigen zur Orientirung über diesen Gegenstand angestellten vorläufigen Versuchen constatirt werden, die erkennen liessen, dass Brandes ein Gemenge von mehreren Körpern als vermeintlich einheitliche Substanz unter Händen gehabt hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus Weingeist konnte es, abgesehen von anderen Beimengungen, in drei Hauptbestandtheile zerlegt werden, in einen schwerer löslichen, für den der Name Kämpferid beibehalten ist, und zwei leichter lösliche, welche im Folgenden als Galangin und Alpinin bezeichnet sind. Vermuthlich machten die letztgenannten beiden Körper die Hauptmenge des von Brandes untersuchten Materiales aus, während er den schwerer löslichen Gemengtheil bei seinem Reinigungsverfahren grösstentheils beseitigt zu haben scheint.

Zur Darstellung erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig. Die zerkleinerte Galangawurzel wurde durch zweimaliges Digeriren mit 90proc. Weingeist erschöpft, von den filtrirten Tincturen der Weingeist abdestillirt und das honigdicke Extract mehrere Male mit Aether ausgezogen, bis dieser kaum noch gefärbt wurde. Von den ätherischen Auszügen wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand noch weiter bis zur völligen Entfernung des Aethers und Weingeistes auf dem Wasserbade erwärmt und der hinterbleibende Balsam nach dem Einrühren einer geringen Menge Wasser der Ruhe überlassen. Es wurde dieser Umweg der directen Extraction mit Aether nur deshalb vorgezogen, weil die letztere bei Verarbeitung einer grösseren Quantität Wurzeln mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Durch vergleichende Versuche war vorher ermittelt, dass auf beide Weisen qualitativ und quantitativ die gleiche Ausbeute erhalten wird. Nach einigen Tagen war der Balsam durch Ausscheidung von Krystallen zu einem steifen, trüben Brei erstarrt, Anwesenheit von wenig Wasser beschleunigte diesen Vorgang. Die Masse wurde mit dem gleichen bis doppelten Volum Chloroform verdünnt, der Brei auf ein Filter gebracht und die ungelöst bleibenden Krystalle mit Chloroform abgewaschen, bis dieses nur noch wenig gefärbt ablief. Es ward hierdurch das scharfschmeckende Harz und ätherische Oel entfernt. Der hell-

braune Inhalt des Filters wurde nach vorherigem Abpressen mit 50proc. Weingeist angerührt, auf einem Filter noch einige Male mit Weingeist derselben Stärke nachgewaschen und nach dem Auspressen getrocknet. Durch diese Behandlung beseitigte man die geringe Menge rothbraunen Gerbstoffs, welche der Aether aus dem alkoholischen Extracte aufgenommen hatte, während von dem Krystallgemenge, das nunmehr hellgelb zurückblieb, kaum etwas in Lösung ging. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct, 0,3—0,35 Proc. der Wurzel betragend, zweimal aus 90proc. Weingeist umkrystallisirt und hierdurch von einem in der Mutterlauge bleibenden braunen Farbstoffe befreit.

Zur Trennung der Gemengtheile von einander wurde das Rohproduct in der 30—40fachen (oder eben genügenden) Menge heissen 75proc. Weingeistes gelöst. Beim Erkalten krystallisirte fast nur Kämpferid in gelben Nadeln aus, das abfiltrirt wurde. Das Filtrat, erhitzt und mit einem Fünftel seines Gewichts heissen Wassers gemischt, lieferte beim Erkalten eine zweite, aus Alpinin und Galangin mit wenig Kämpferid gemengte Krystallisation. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch successives Eindampfen noch zwei, hauptsächlich aus Galangin bestehende Abscheidungen gewonnen. Das Kämpferid war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol, das so lange fortgesetzt wurde, bis der Schmelzpunkt der Krystalle bei 221 bis 222° constant blieb, leicht zu reinigen. Bei einer späteren Darstellung fand sich demselben noch ein anderer, schwer schmelzbarer (noch nicht bei 250°) und selbst in siedendem Weingeist schwer löslicher Körper in geringer Menge beigemischt, zu dessen Abscheidung das Kämpferid zunächst in soviel absolutem Alkohol gelöst wurde, dass in der Kälte nichts davon auskrystallisirte. Beim Stehen der Lösung schied sich die erwähnte Substanz fast vollständig ab, aus der abgegossenen, durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit krystallisirte dann reines Kämpferid.

Die dritte und vierte des anfänglich erhaltenen, im wesentlichen aus Galangin bestehenden Abscheidungen wurden durch weitere Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt, wobei die leichter löslichen Beimengungen in der Mutterlauge blieben. Das Galangin wurde so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 214—215° constant blieb. Es krystallisirte vollkommen rein in hellgelben flachen, an den Enden von je zwei Flächen begrenz-

ten vierseitigen Prismen, weniger rein bildete es sechsseitige Tafeln mit oft gerundeten Ecken oder flache Säulen mit bogenförmig verlaufenden Kanten. In diesem Falle lag auch der Schmelzpunkt um $1-2^{\circ}$ niedriger. Aus verdünntem Weingeist krystallisirte es in gelblichweissen Nadeln, welche keine äusseren Merkmale für das Vorhandensein von Verunreinigungen darboten.

Erhebliche und bislang nicht ganz überwundene Schwierigkeiten stellten sich der Reindarstellung des als Alpinin bezeichneten Körpers entgegen. Bei wiederholter Krystallisation des auf oben angegebene Weise gewonnenen Alpinin-haltigen Gemenges aus absolutem Alkohol wurden zuerst Krystalle von Galangin (mit wenig Kämpferid) erhalten, dann sechsseitige und rundliche Tafeln von unregelmässigen, zwischen 180 und 200° schwankenden Schmelzpunkten, nebenbei auch Abscheidungen des schon beim Kämpferid erwähnten, oder eines sehr ähnlichen, schwerschmelzbaren Körpers, dessen vollständige Beseitigung nur schwierig zu erreichen war. Vielfache Versuche, das bei $180-200^{\circ}$ schmelzende Gemenge weiter in seine Bestandtheile zu zerlegen, scheiterten grösstentheils an den nahezu gleichen Löslichkeitsverhältnissen der hier vorliegenden Körper, die zudem isomorph zu sein schienen. Es wurden Krystallisationsversuche aus Aether, heissem Benzol, Eisessig, absolutem und verdünntem Alkohol angestellt. Am geeignetsten schien fractionirte Krystallisation aus $70-80$ proc. Weingeist, bei der eine kleine Menge Alpinin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $172-174^{\circ}$ erhalten wurde, daneben im Aeusseren ganz gleiche Krystalle vom Schmelzpunkt $182-184^{\circ}$ und weiter bis zu 190° . Auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren wurde das Alpinin nicht von völlig constantem Schmelzpunkt erhalten, doch schwankte derselbe immerhin nur um 1 bis 2 Grade, woraus zu schliessen war, dass die Substanz vom Zustande völliger Reinheit nicht ganz weit mehr entfernt sein konnte. Vielleicht enthielten die höher schmelzenden Producte noch einen anderen, vom Galangin verschieden, dem Alpinin sehr ähnlichen Körper, zu dessen Isolirung nach den gemachten Erfahrungen wohl ein anderer Weg, etwa die Ueberführung in Verbindungen, eingeschlagen werden müsste.

Der Gehalt der Galangawurzel an jedem einzelnen der genannten Körper kann nur annähernd angegeben werden. Die

Gesammtausbeute betrug, wie schon erwähnt, 0,3—0,35 Proc., hiervon mögen auf das Kämpferid 0,06—0,08 Proc., auf die anderen Körper etwa je 0,1 Proc. kommen.

Kämpferid, $C^{16}H^{12}O^6$.

Das Kämpferid krystallisirt aus Weingeist in schwefelgelben flachen Nadeln, schmilzt bei $221-222^{\circ}$ und ist stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, löslich in 43 Thln. kaltem (15°) absoluten Alkohol, in 400 Thln. kaltem 90proc. und nur wenig in verdünntem Weingeist, ferner in Aether und Eisessig, schwerlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. In Alkalien und Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit intensiv gelber, noch in sehr starker Verdünnung wahrnehmbarer Farbe, wenig in Natriumcarbonatlösung, ohne hierbei Kohlensäure auszutreiben. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls, besonders beim Erwärmen, mit gelber Farbe gelöst, nach einiger Zeit zeigt die Lösung ausgezeichnete blaue Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure in nicht zu grossem Ueberschusse löst es mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Ueberschusses von Säure in weinroth übergeht. Die alkoholische Lösung des Kämpferids wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt, durch Bleiacetat gelb gefällt. Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch das Kämpferid beim Erhitzen reducirt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht verändert.

Das Kämpferid enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 130 bis 140° entweicht. Fortgesetztes, bis zum beginnenden Schmelzen gesteigertes Erhitzen hatte keinen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Das zu den Wasserbestimmungen verwandte Präparat hatte längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, wobei die lufttrockne Substanz keine Gewichtseinbusse erlitt. Darauf folgendes Trocknen bei der angegebenen Temperatur ergab folgende Resultate:

I.	0,262 Substanz verloren	0,0165 H^2O	= 6,29 Proc.
II.	0,2675	-	0,017 H^2O = 6,35
III.	0,2605	-	0,0165 H^2O = 6,33

Die Formel $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$ verlangt 5,6 Proc. Krystallwasser. Bei der Elementaranalyse des derart getrockneten Kämpferids wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I.	0,251	Substanz	gaben	0,587	CO ²	und	0,098	H ² O.
II.	0,319	-	-	0,7431	-	-	0,1215	-
III.	0,2472	-	-	0,575	-	-	0,0903	-
IV.	0,3145	-	-	0,7385	-	-	0,1197	-
V.	0,2287	-	-	0,533	-	-	0,0867	-

	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 Proc.
H	4,34	4,23	4,08	4,22	4,19	4,0 -

Aus den gefundenen Zahlen würden sich ebensogut auch die Formeln C²¹H¹⁶O⁸ (verlangt 63,63 Proc. C, 4,04 Proc. H, 1½ Mol. Krystallwasser = 6,3 Proc.) und C¹³H¹⁰O⁵ (verlangt 63,41 Proc. C, 4,06 Proc. H, 1 Mol. Krystallwasser = 6,81 Proc.) berechnen lassen. Den Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel lieferte die Zusammensetzung von Verbindungen, welche das Kämpferid mit Basen eingeht, sowie die Untersuchung einiger anderer gut charakterisirter Derivate.

Die Bleiverbindung, C¹⁶H¹⁰O⁶Pb, wurde durch heisse Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat als amorpher orangegelber Niederschlag erhalten. Auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Bleiacetat blieb die Flüssigkeit tief gelb gefärbt und die Fällung war keine vollständige, wahrscheinlich weil die hierbei freiwerdende Essigsäure sie zum Theil verhinderte. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wurde er zur Analyse bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Bleibestimmung geschah als Bleioxyd durch Einäschern, Schmelzen mit Ammonnitrat und Glühen.

0,461 Substanz gaben 0,6418 CO² und 0,097 H²O.
0,3045 - - 0,133 PbO.

	Gefunden	Berechnet für C ¹⁶ H ¹⁰ O ⁶ Pb
C	37,96	38,01 Proc.
H	2,32	1,98 -
Pb	40,52	40,98 -

Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit den berechneten Werthen überein. Wesentlich abweichend würde die Zusammensetzung der Bleiverbindung sein, wenn dem Kämpferid eine der

anderen, oben als möglich hingestellten Formeln zukäme. Es müsste enthalten:

Der Versuch lässt, wie ersichtlich, keinen Zweifel, dass für das Kämpferid die Formel $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6$ als einfachster Ausdruck seiner Zusammensetzung anzunehmen ist.

Eine basische Bleiverbindung, $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{Pb} + \text{PbO}$, wurde durch Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit Bleiessig erhalten. Der amorphe orangegelbe Niederschlag nahm beim Auswaschen eine dunklere Farbe an und wurde beim Trocknen braun. Der Wassergehalt entwich erst vollständig bei 150° und es wurde die Verbindung daher behufs der Bleibestimmung zuvor bei dieser Temperatur getrocknet.

0,273 Substanz gaben 0,167 PbO.

Gefunden	Berechnet
Pb 56,77	56,86 Proc.

Die Barytverbindung, $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ba}(\text{OH})^2$, wurde auf Zusatz von Barytwasser zu einer alkoholischen Kämpferidlösung, besser durch Fällung einer mit Baryumacetat versetzten alkoholischen Kämpferidlösung mit Ammoniak als orangegelber Niederschlag erhalten. Die Verbindung erlitt beim Auswaschen und Trocknen Veränderung und wurde braun. Sie wurde bei 120° getrocknet und der Barytgehalt als Sulfat bestimmt (durch Einäschern, wiederholten Zusatz von Schwefelsäure, jedesmaliges Abrauchen und Glühen).

0,213 Substanz gaben 0,106 BaSO^4 .

Gefunden	Berechnet
Ba 29,2	für $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ba}(\text{OH})^2$ 29,08 Proc.

Die Kalkverbindungen, a) $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ca}(\text{OH})^2$, durch Fällung der gemischten alkoholischen Lösungen von Kämpferid und Chlorcalcium mit überschüssigem Ammoniak als gelber, sehr bald dunkler werdender Niederschlag erhalten. b) $(\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6)^2, \text{Ca}(\text{OH})^2$, wurde ebenso, jedoch mit Vermeidung eines Ueberschusses von Ammoniak dargestellt. Auf vorsichtigen Zusatz eines oder weniger Tropfen Ammoniak zu der Kämpferid-Chlorcalciumlösung fiel die

Verbindung nach einigen Augenblicken als gelber Niederschlag aus. Sie wurde bei 120° getrocknet.

0,0612 Substanz gaben 0,0127 CaSO^4 .

Gefunden	Berechnet
	für $(\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6)^2, \text{Ca}(\text{OH})^2$
Ca 6,04	5,93 Proc.

Diacetylkämpferid, $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$. Die Fähigkeit des Kämpferids, mit Basen Verbindungen einzugehen, ohne den Charakter einer Säure zu besitzen, liess auf das Vorhandensein alkoholischer Hydroxylgruppen schliessen, deren Anzahl durch Acetyliren des Kämpferids zu bestimmen versucht wurde. Acetylchlorid wirkte auf das in Eisessig gelöste Kämpferid auch bei längerem Erhitzen nur langsam ein. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol wurde ein bei etwa 170° schmelzender, in blassgelben Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der sich mit verdünnter Kalilauge sofort gelb färbte, ein Zeichen, dass die Acetatbildung nicht vollkommen durchgeführt war.

Besser war der Erfolg bei Anwendung des Liebermann'schen Verfahrens. Das zuvor entwässerte Kämpferid wurde mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetates und einem Ueberschusse Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Das Kämpferid löste sich leicht und war, wie das Verschwinden der anfänglich gelben Farbe der Lösung erkennen liess, schon nach wenigen Minuten in die neue Verbindung übergeführt. Zur sicheren Vollendung der Reaction wurde noch eine Stunde gekocht, dann die noch heisse Flüssigkeit anfangs mit wenig Wasser und nach erfolgter Lösung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit mehr Wasser versetzt, wodurch das Acetylkämpferid ausgefällt wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wurde dasselbe gereinigt. Es krystallisirte in farblosen feinen Nadeln, war unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist und schmolz bei $188-189^{\circ}$. Beim Uebergiessen mit kalter, verdünnter Kalilauge trat keine Gelbfärbung derselben ein, erst nach einiger Zeit färbte sie sich schwach. Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° getrocknet, es erwies sich hierbei als wasserfrei, verlor auch bei vorsichtigem Schmelzen nicht an Gewicht.

0,2867 Substanz gaben 0,6537 Co^2 und 0,1137 H^2O .

Gefunden	Berechnet	
	für $C^{16}H^{10}O^6(C^2H^3O)^2$	für $C^{16}H^9O^6(C^2H^3O)^3$
C 62,15	62,5	61,97 Proc.
H 4,39	4,16	4,22 -

Wegen der wenig differirenden procentischen Zusammensetzung des Diacetyl- und Triacetylderivates gewährte das Resultat der Elementaranalyse keinen sicheren Aufschluss darüber, welche dieser beiden Verbindungen vorlag. Versuche, die Verbindung zu verseifen und die Anzahl der Acetylgruppen sowie die Menge des regenerirten Kämpferids direct zu bestimmen, haben ebenfalls zu keinem entscheidenden Resultate geführt. Das Verfahren von Schiff, die Verbindung durch Kochen mit Magnesia zu zerlegen, war hier nicht anwendbar, weil das Kämpferid, wie Controlversuche lehrten, mit Magnesia eine, wenn auch schwerlösliche Verbindung eingeht. Da sich das Acetyl-Kämpferid durch Kochen mit Kalilauge anscheinend leicht spalten liess, wurde die Acetylbestimmung in der Weise auszuführen versucht, dass die Verbindung mit einer genügenden Menge Zehntelnormal-Kalilauge bei zu erfolgter Lösung gekocht wurde, dann die Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisirt und das hierdurch ausgefällte, regenerirte Kämpferid nach dem Auswaschen und Trocknen (bei 130°) gewogen wurde. Auch nach dieser Methode war kein brauchbares Resultat zu erzielen, als Beispiel mögen die Details eines dieser Versuche mitgetheilt werden:

0,329 bei 120° getrocknete Substanz wurden mit 50 C.C. Zehntelnormal-Kalilauge gekocht. Zur Neutralisation waren erforderlich 28,3 C.C. Zehntelnormal-Schwefelsäure. 21,7 C.C. Kalilauge entsprechen 0,0933 Acetyl = 28,35 Proc. Kämpferid wurden 0,2225 = 67,62 Proc. erhalten.

Zwei weitere Versuche mit Präparaten anderer Darstellung lieferten nahezu dieselben Zahlen, dagegen ergibt die Rechnung:

für Diacetylkämpferid		für Triacetylkämpferid	
Acetyl	22,39		30,28 Proc.
Kämpferid	78,12		70,42 „

Die erheblich differirenden, weder für das eine, noch für das andere stimmenden Resultate der Versuche lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass das Acetylkämpferid beim Kochen mit Kalilauge eine tiefergehende, über die Verseifung hinausgreifende

Veränderung erleidet. Es scheint sich in dieser Beziehung anders zu verhalten, als das reine Kämpferid, das von verdünnter Kalilauge selbst bei längerem Kochen fast gar nicht angegriffen wird. Gestützt wird jene Annahme durch die Beobachtung, dass beim Kochen ein, allerdings nur schwacher, aromatischer Geruch (an Anisaldehyd erinnernd) auftrat.

Weitere, voraussichtlich ebenso erfolglose Versuche mit dem Acetylkämpferid unterblieben, da inzwischen die Analyse des Benzoylkämpferids zweifellos erwiesen hatte, dass das Kämpferid zwei durch Säureradikale leicht ersetzbare Wasserstoffatome, resp. zwei Hydroxylgruppen enthält. Mit grosser Wahrscheinlichkeit lässt sich aus diesem Befunde schliessen, dass auch in dem beschriebenen Acetate nur zwei Säurereste enthalten waren.

Dibenzoylkämpferid, $C^{16}H^{10}O^6(C^7H^5O)^2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde entwässertes Kämpferid mit der dreifachen Menge Benzoösäureanhydrid zusammengeschmolzen und die Masse noch einige Minuten auf 180^0 erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit 90proc. Weingeist, in dem die gebildete Verbindung nur sehr wenig löslich war, ausgekocht und das Ungelöste aus einer Mischung von Benzol und absol. Alkohol umkrystallisirt. Es wurde dies in der Weise ausgeführt, dass das Benzoat in wenig heissem Benzol gelöst und dann soviel absol. Alkohol hinzugefügt wurde, als ohne eine Fällung zu erzeugen anging. Beim Erkalten krystallisirte der Benzoylkämpferid in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die bei $185-186^0$ schmolzen und sich mit kalter Kalilauge nicht färbten. Der Schmelzpunkt blieb auch nach abermaligem Umkrystallisiren constant. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120^0 getrocknet.

0,232 Substanz gaben 0,6003 Co^2 und 0,086 H^2O .

Gefunden	Berechnet	
	für $C^{16}H^{10}O^6(C^7H^5O)^2$	für $C^{16}H^9O^6(C^7H^5O)^3$
C 70,56	70,86	72,86 Proc.
H 4,09	3,93	3,92 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich das schon oben angegebene Resultat, dass im Kämpferid zwei Hydroxyle anzunehmen sind.

Dibromkämpferid, $C^{16}H^{10}Br^2O^6$. Auf Zutropfen von 1 Th. Brom, mit Eisessig verdünnt, zu einer Lösung von 2 Th. Kämpferid in Eisessig schied sich das Bromid in gelben Nadeln aus. Es

wurde abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in siedendem und nur sehr wenig im kaltem Alkohol, leicht in Kalilauge. Sie scheint nicht ohne Zersetzung schmelzbar zu sein, unter Braunwerden erweicht sie bei etwa 224°.

0,1832 Substanz gaben 0,148 Ag Br.

	Berechnet
Gefunden	für $C^{16}H^{10}Br^2O^6$
Br 34,33	34,93 Proc.

Wird nach dem Eintröpfeln der angegebenen Menge Brom ein Ueberschuss desselben hinzugefügt, so lösen sich die anfangs abgeschiedenen Krystalle wieder auf. Durch Verdünnen mit Wasser wird das gebildete, höher bromirte Product in gelben Flocken ausgefällt. Es scheint wenig beständig, schon während des Trocknens bei gewöhnlicher Temperatur entweicht Brom. Von Weingeist wird es leicht gelöst.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Kämpferid, wie schon erwähnt, löslich und wird aus der kalt bereiteten Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Erhitzt man es aber mit Schwefelsäure auf etwa 120°, so wird eine Sulfosäure gebildet. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser krystallisirt sie beim Erkalten der heissen Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die sich auf Zusatz von mehr Wasser leicht lösen. Sie theilt mit manchen anderen Sulfosäuren (z. B. Cymolsulfosäure) die Eigenschaft, in Schwefelsäure einer gewissen Verdünnung schwerer löslich zu sein, als in concentrirter Säure und in Wasser, lässt sich daher aus der wässerigen Lösung durch Schwefelsäure fällen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das in alkalischer Lösung befindliche Kämpferid wird letzteres in einen Farbstoff verwandelt, der beim Ansäuern in purpurrothen Flocken ausfällt. Das Product wird von Aether und Alkohol leicht aufgenommen, beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt es als ein schön rothes Harz, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. wurde das Kämpferid sehr lebhaft oxydirt und leicht gelöst. Es färbte sich hierbei anfangs roth und schwamm in Form harziger Tropfen in der Flüssigkeit, nach kurzer Zeit verschwanden diese und die

gelbrothe Farbe der Lösung ging in hellgelb über. Theilweise aus der heissen Flüssigkeit, vollständiger nach dem Erkalten, krystallisirte eine Säure in farblosen Nadeln aus, die sich bei näherer Untersuchung als identisch mit Anissäure erwies. Als zweites Hauptproduct der Oxydation war Oxalsäure nachzuweisen, zugleich war in geringerer Menge ein in Wasser löslicher gelber Körper entstanden. Mit dem Stickoxyd entwich eine Spur Blausäure, die sich, nach dem Auffangen der entwickelten Gase in verdünnter Kalilauge, in bekannter Weise zu erkennen gab.

Die bei der Oxydation erhaltene Anissäure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, zarten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $179-180^{\circ}$ liegend gefunden wurde. Die Analyse ergab für die Formel $C^8H^8O^3$ stimmende Zahlen.

0,2533 Substanz gaben 0,5817 Co^2 und 0,1235 H^2O .

Gefunden		Berechnet für $C^8H^8O^3$
C	62,61	63,15 Proc.
H	5,4	5,25 „

Das Silbersalz, durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, war in viel kochendem Wasser löslich und krystallisirte beim Erkalten dieser Lösung in kleinen Nadeln.

0,2262 Salz geben 0,0947 Ag.

Gefunden		Berechnet für $C^8H^7O^3 Ag$
Ag	41,86	41,69 Proc.

Das Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, war eine farblose Flüssigkeit von Anisgeruch. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali, Auflösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether wurde eine Säure vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure erhalten. Die zweifellose Identität der aus Kämpferid gewonnenen Säure mit Anissäure ergab sich endlich aus der sorgfältigen Vergleichung ihrer Eigenschaften und Reactionen mit denjenigen, welche aus Anisöl dargestellte Anissäure darbot. Hierbei wurde vollständige Uebereinstimmung constatirt.

Weder wässrige noch alkoholische Kalilauge wirken, selbst in concentrirtem Zustande und bei Siedhitze, merkbar auf das

Kämpferid ein, erst beim Schmelzen mit Aetzkali findet eine Reaction statt. Es scheinen hierbei Phloroglucin, Oxalsäure, Essigsäure, wahrscheinlich auch Paraoxybenzoësäure, gebildet zu werden. Auf eine nähere Untersuchung der entstandenen Schmelzproducte musste verzichtet werden, da der Versuch wegen Mangel an Material nur mit einer kleinen Menge Substanz angestellt werden konnte.

Galangin, $C^{15}H^{10}O^5$.

Das Galangin krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben flachen Säulen, oder bei schnellerer Abscheidung in schmalen sechseckigen Tafeln, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft durch Verwittern bald trübe und undurchsichtig werden. In einer anderen Form wird das Galangin bei der Krystallisation aus verdünntem, 70—80proc. Weingeist erhalten, es bildet in diesem Falle gelblichweisse, seidenglänzende Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei $214—215^\circ$ schmilzt es und ist vorsichtig stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ferner bei 15° in 34 Theilen absolutem und in 68 Theil. 90proc. Alkohol (als $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$ berechnet), schwer in heissem Benzol, nur wenig in siedendem Chloroform. In seinen Reactionen verhält es sich dem Kämpferid sehr ähnlich. Es wird gleichfalls von Alkalien mit intensiv gelber Farbe gelöst, nur in geringem Maasse und ohne Kohlensäure-Entwicklung von Natriumcarbonatlösung, theilt ferner mit dem Kämpferid die grüne Eisenchloridreaction, die Fällbarkeit durch Bleiacetat, sowie das Reducirungsvermögen für Silber- und alkalische Kupferlösung. Dagegen unterscheiden sich beide Körper durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure werden beide mit gelber Farbe aufgenommen, beim Kämpferid fluorescirt diese Lösung nach einiger Zeit, beim Galangin nicht; rauchende Schwefelsäure löst Kämpferid mit grüner, resp. roth werdender, Galangin mit sich nicht verändernder gelber Farbe auf. Das Galangin ist ebensowenig wie das Kämpferid glykosidischer Natur.

Das Krystallalkohol entweicht bei $100—110^\circ$. Zum Nachweis desselben wurden einige Gramm des Alkoholates in einem Destillirkölbchen getrocknet, wobei einige Tropfen einer die Jodoformreaction gebenden und an ihren übrigen Eigenschaften leicht

als Alkohol zu erkennenden Flüssigkeit aufgefangen wurden. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes ergab folgende Resultate:

I.	0,4652	Substanz verloren	0,037	Alkohol.
II.	0,4337	-	-	0,033 -
	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5 + \frac{1}{2} C^2H^6O$	
C^2H^6O	7,95	7,6	7,81 Proc.	

Das zu dem zweiten Versuche verwandte Präparat zeigte an den Rändern der Krystalle bereits beginnende Verwitterung.

Das Galanginhydrat verliert sein Krystallwasser bei 130 bis 140°. Hierbei wurden folgende Zahlen gefunden:

I.	0,2797	Substanz verloren	0,018	H^2O .
II.	0,2417	-	-	0,0155 -
	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$	
H^2O	6,43	6,42	6,25 Proc.	

Bei der Elementaranalyse des getrockneten, wasser- und alkoholfreien Galangins wurden folgende Resultate erhalten:

I.	0,34	Substanz gaben	0,828	CO^2 und	0,1175	H^2O .
II.	0,3295	-	-	0,8018 -	-	0,1143 -

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5$	
C	66,41	66,34	66,66 Proc.	
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. Da sie weiter kein Interesse gewähren, ist von einer näheren Untersuchung Abstand genommen und nur die Bleiverbindung, welche hierzu am geeignetsten erschien zur Controle der berechneten Formel des Galangins der Analyse unterworfen.

Bleiverbindung, $C^{15}H^8O^6Pb$. Beim Zutropfen einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat zu einer Lösung von Galangin in Alkohol entsteht, wenn beide Flüssigkeiten kalt sind, anfänglich keine Fällung, oder die entstehende verschwindet beim Umschütteln. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein Niederschlag von hellgelber Farbe ab. Wendet man einen Ueberschuss der Bleilösung an, so entsteht eine

bleibende Fällung von orangegelber Farbe, nebenbei scheidet sich allmählich aber auch die eben erwähnte, hellgelbe (wahrscheinlich bleiärmere) Verbindung ab. Wird dagegen heiss gefällt, so entsteht sofort ein orangegelber Niederschlag und die Bildung jener anderen Verbindung wird vermieden. Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen wurde das Bleisalz durch heisse Fällung dargestellt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und zur Analyse bei $130-140^{\circ}$ getrocknet. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei, die Bleibestimmung in der früher angegebenen Weise als Bleioxyd.

0,572 Substanz gaben $0,7888 \text{ CO}^2$ und $0,103 \text{ H}^2\text{O}$.

0,288 - - $0,1345 \text{ PbO}$.

Gefunden		Berechnet für $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^5\text{Pb}$
C	37,6	37,89 Proc.
H	1,99	1,69 -
Pb	43,33	43,57 -

Triacetylgalangin, $\text{C}^{15}\text{H}^7\text{O}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$, war leicht durch Kochen gleicher Theile getrockneten Galangins und wasserfreien Natriumacetates mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid zu erhalten. Das durch Zusatz von Wasser ausgefällte Acetylgalangin wurde nach dem Auswaschen und vollständigen Trocknen mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Weniger gut krystallisirte es aus wasserhaltigem Weingeist, meist schied es sich aus einer solchen Lösung in öligen Tropfen aus, welche erst allmählich erstarrten. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei $140-142^{\circ}$. Kalte, verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung, erst nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen, tritt Gelbfärbung ein. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2812 Substanz gaben $0,656 \text{ CO}^2$ und $0,1085 \text{ H}^2\text{O}$.

II. 0,3215 - - $0,7505$ - - $0,1225$ -

Gefunden		Berechnet	
I.	II.	für $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$	für $\text{C}^{15}\text{H}^7\text{O}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$
C 63,62	63,66	64,4	63,63 Proc.
H 4,26	4,23	3,95	4,04 -

Wie vorstehende Zusammenstellung zeigt, stimmen die gefundenen Zahlen scharf für ein Triacetylderivat. Zweifellos noch als diese liess der Versuch, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen direct zu bestimmen, erkennen, dass ein Triacetat vorlag und dass im Galangin demnach drei durch Säureradikale ersetzbare Wasserstoffatome, resp. drei Hydroxylgruppen enthalten sind.

0,391 Substanz wurden mit 50 C.C. Zehntelnormal-Kalilauge bis zur völligen Lösung gekocht, dann ward die tiefgelbe Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisirt und hierdurch das regenerirte Galangin ausgefällt. Die eintretende Entfärbung der Flüssigkeit beim Verschwinden der alkalischen Reaction liess, unter Zuhülfenahme der Prüfung mit Lackmuspapier, den Neutralisationspunkt scharf erkennen. Verbraucht wurden 20,8 C.C. Schwefelsäure. 29,2 C.C. Kalilauge waren demnach durch Essigsäure gesättigt, 0,1255 Acetyl entsprechend. Das gefällte Galangin, bei 140° getrocknet, wog 0,259.

	Gefunden	Berechnet	
		für 2 Acetyls	für 3 Acetyls
Acetyl	32,11	24,29	32,57 Proc.
Galangin	66,24	76,27	68,18 -

Das wiedergewonnene Galangin besass den unveränderten Schmelzpunkt der reinen Substanz (214 — 215°), wurde aber in etwas geringerer Menge erhalten, als die Rechnung verlangt. Die Differenz ist indessen nicht so erheblich, dass Zweifel an der Richtigkeit des aus dem Resultate gezogenen Schlusses obwalten konnten.

Von der Untersuchung des Benzoylgalangins wurde Abstand genommen, da dasselbe schlecht krystallisirte und das Aeussere des erhaltenen Productes nicht die erforderliche Reinheit und Einheitlichkeit gewährleistete.

Dibromgalangin, $C^{15}H^8Br^2O^5$, wurde durch Zutropfen von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Galangin in Eisessig erhalten. Das Bromid schied sich in gelben Nadeln aus, die aus siedendem Weingeist umkrystallirt wurden. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Weingeist und scheint nicht unzersetzt schmelzbar zu sein. Von Kalilauge wird sie leicht gelöst.

0,383 Substanz gaben 0,331 AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C^{15}H^8Br^2O^5$.
Br	36,76	37,38 Proc.

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

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus dem Galangin ebenfalls ein rother, in Alkalien löslicher und durch Säuren fällbarer, anscheinend unkrySTALLISIRBARER Farbstoff.

Von Salpetersäure (1,18 spec. Gew.) wird das Galangin, ebenso wie das Kämpferid, beim Erwärmen leicht oxydirt und gelöst. Die anfänglich rothe Flüssigkeit wurde bei fortgesetztem Erhitzen und schliesslichem Kochen heller und hatte nach dem Aufhören der Stickoxydentwicklung eine blassgelbe Farbe angenommen. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine Säure aus, deren Identität mit Benzoësäure festgestellt wurde, neben derselben wurde Oxalsäure nachgewiesen und eine gelbe Substanz in sehr geringer Menge.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird das Galangin schwieriger und erst bei höherer Temperatur angegriffen, als das Kämpferid. Als hierbei entstandene Producte wurden Benzoësäure und Oxalsäure bestimmt nachgewiesen, nicht ganz sicher Essigsäure, zweifelhaft blieb die Natur eines phenolartigen Körpers. Da zu dem Schmelzversuch nur eine geringe Menge Substanz verwandt werden konnte, war eine nähere Untersuchung des letztgenannten Körpers nicht ausführbar.

Alpinin.

Das Alpinin, in gelben Nadeln krystallisirend, gleicht in seinen Eigenschaften und Reactionen, abgesehen von dem niedrigeren Schmelzpunkte ($172 - 174^{\circ}$) und der leichteren Löslichkeit, durch aus dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure ganz wie dieses. Es enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, das bei $130 - 140^{\circ}$ entweicht, und scheint ebenso wie das Galangin, obwohl weniger leicht, auch alkoholhaltig krystallisiren zu können, in diesem Falle vierseitige Blättchen bildend.

Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende, am besten zu der Formel $C^{17}H^{12}O^6$ stimmende Zahlen.

I.	0,3248	Substanz	gaben	0,7797	CO ²	und	0,1195	H ² O.
II.	0,311	-	-	0,7466	-	-	0,1112	-

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ¹⁷ H ¹² O ⁶ .
C	65,45	65,46	65,38 Proc.
H	4,06	3,95	3,84 -

Es muss dahin gestellt bleiben, ob diese Formel die richtige ist, da eine Controlirung derselben durch die Untersuchung von Verbindungen des Alpinins wegen Mangel von ausreichendem Material nicht auszuführen war.

Den beschriebenen Farbstoffen schliesst sich ferner, hinsichtlich des gleichen Verhaltens gegen Kalilauge, Eisenchlorid etc., der schwerlösliche Körper an, welcher bei der Darstellung des Kämpferids erwähnt wurde. Er kann aus Alkohol, in dem er wie in Aether äusserst schwer löslich ist, in gelblichen vierseitigen Blättchen krystallisirt erhalten werden. Gegen 260° beginnt unter Braunwerden und anscheinender Zersetzung theilweise Schmelzung.

In ihren Eigenschaften und Reactionen haben die im vorhergehenden besprochenen, farbstoffartigen Bestandtheile der Galangawurzel sehr viel Aehnlichkeit mit manchen anderen, natürlich vorkommenden oder aus Glykosiden darstellbaren gelben Farbstoffen, von denen namentlich das Quercetin, Rhamnetin, Morin und Gentisin hervorzuheben sind. Schon Brandes (l. c.) macht auf die Aehnlichkeit seines Kämpferids mit dem letztgenannten Körper aufmerksam und fügt hinzu, dass es an der medicinischen Wirkung der Droge keinen Antheil habe. Dagegen scheinen die Curcumafarbstoffe,¹ obwohl einer der *Alpinia* systematisch nahe stehenden Pflanze entstammend, nicht hierher zu gehören, sondern sich den Anthracenabkömmlingen (wie Chrysophansäure, Emodin, Frangulinsäure) anzuschliessen.

Ueber die muthmaassliche Constitution der Galangafarbstoffe und die Beziehungen, in denen sie zu einander stehen, lässt sich

1) Die in der Literatur sich findenden Angaben über die procentische Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Curcumins weisen so erhebliche Differenzen auf, dass sich die Vermuthung aufdrängt, es möchten in der Curcumawurzel ebenfalls mehrere, unter sich sehr ähnliche und von einander schwer trennbare Farbstoffe enthalten sein. Vergl. Jackson, Ber. d. chem. Ges. XIV, 485.

aus den bis jetzt angestellten Versuchen, streng genommen, noch nicht viel schliessen. Doch haben sich hierbei einige bemerkenswerthe Thatsachen ergeben, an welche sich weitere Folgerungen knüpfen lassen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Kämpferid, $C^{16}H^{12}O^6$, Anissäure, während das Galangin, $C^{15}H^{10}O^5$, Benzoësäure giebt, daneben entsteht in beiden Fällen Oxalsäure. Vergleicht man die empirischen Formeln der beiden Körper miteinander, so ergibt sich eben dieselbe Zusammensetzungsdifferenz, welche die Anissäure und Benzoësäure aufweisen; das Kämpferid enthält demnach eine Methoxylgruppe (OCH^3) an Stelle eines Wasserstoffatoms im Galangin. Ferner hat die Untersuchung ergeben, dass im Kämpferid zwei, im Galangin drei Hydroxylgruppen enthalten sind, welche den Charakter von Phenolhydroxylen tragen, und dass auch beim Schmelzen mit Aetzkali phenolartige Körper, deren nähere Charakterisirung allerdings noch aussteht, gebildet werden. Neben den Gruppen C^6H^5 , $C-$ resp. C^6H^4 , OCH^3 , $C-$, aus denen die genannten aromatischen Säuren entstehen, enthalten die beiden Körper daher wahrscheinlich zugleich Phenolreste, welche in irgend einer Weise mit jenen verknüpft sind. Die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Galangin macht für dieses wenigstens eine esterartige Bindung, wie sie bei einer Anzahl ähnlicher Naturproducte nachgewiesen ist, wenig wahrscheinlich und lässt eher eine ketonartige Bindung als möglich erscheinen. Wenn diese Auffassung richtig ist, würde das Galangin zu den von mehrwerthigen Phenolen sich ableitenden Oxyketonen gehören und seine Zusammensetzung könnte vielleicht der Formel

entsprechen. Zu diesen Verbindungen gehört nach den Untersuchungen von Hlasiwetz¹ auch das ähnliche Gentisin; als weitere Beispiele derart constituirter Ketone sind die von Doebner² durch Einwirkung von Benzoychlorid auf Resorcin und Hydrochinon erhaltenen Körper zu nennen.

Die Constitution des Kämpferids, in dem nur zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden, kann möglicherweise durch die Formel

1) Ann. Ch. Pharm. 180, 347.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 2268; XII, 661.

ausgedrückt werden, aus der die nahe Beziehung dieses Körpers zum Galangin hervorgehen würde.

Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die hier berührten Fragen zu lösen und zu prüfen, ob die vorläufig und nur als möglich aufgestellten Constitutionsformeln berechtigt sind oder auf irrigen Vorstellungen beruhen. Ebenso, wie die Erreichung dieses Zieles, darf von künftigen Untersuchungen auch weitere Aufklärung über die anderen, nur in geringer Menge erhaltenen und in der vorliegenden Mittheilung daher nur flüchtig berührten Farbstoffe erwartet werden, wenn es gelingt, die im Wege stehende Hauptschwierigkeit, in der Beschaffung einer ausreichenden Menge Material liegend, zu überwinden.

Magnesia alba.

Von K. Kraut.

Unter dem Titel „Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums“ hat H. Beckurts vor Kurzem in diesem Archiv ¹ eine Abhandlung veröffentlicht, welche von der fabrikmässigen Darstellung der *Magnesia alba*, der Zusammensetzung der neutralen kohlensauren *Magnesia* und der durch Zersetzung dieser Verbindung entstehenden *Magnesia alba* handelt. Da ich mich vor einigen Jahren, gelegentlich der Bearbeitung des Kapitels Magnesium für mein Handbuch der anorganischen Chemie mit demselben Gegenstande beschäftigt habe und zu anderen Resultaten wie Beckurts gelangt bin, so nehme ich Anlass, die streitigen Punkte hier zu erörtern.

Ich bedaure zunächst, dass Beckurts sich mit den über die kohlensauren Salze der *Magnesia* publicirten Untersuchungen nicht oder nicht genügend bekannt gemacht hat. Hätte er die ausgedehnten Arbeiten von Nörsgaard, von Marignac, die von mir gegebene Notiz u. A. im Original oder in meiner Bearbeitung ² gelesen,

1) Archiv (3) 18, 429; 19, 13.

2) Gmelin-Kraut, Handbuch II, 1, 432 u. f.