

125. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Ueber die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel.

(Eingegangen am 24. März.)

Die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel sind vor längerer Zeit von E. Jahns¹⁾ untersucht worden. Ueber die nähere Constitution der von ihm beschriebenen, in dem Extract der erwähnten Wurzel aufgefundenen Körper, dem Kämpferid, dem Galangin und Alpinin, ist jedoch bis zur Zeit nichts weiter bekannt geworden. Wir haben daher eine Neuaufnahme der Untersuchung der in der Galangawurzel enthaltenen krystallinischen Bestandtheile nöthig erachtet. In dieser vorläufigen Mittheilung beschränken wir uns darauf, über einige Versuche, die das Kämpferid betreffen, zu berichten, und behalten uns vor, später eingehender darauf und auch auf die anderen Körper, die in der Galangawurzel vorkommen, zurückzukommen.

Der von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogene alkoholische Extract der Wurzel stellte einen dunkel gefärbten, stark aromatisch riechenden Balsam dar, der mit schmutzig-gelben, krystallinischen Körnern oder Warzen durchsetzt war.

Anstatt den sehr umständlichen, von Jahns angegebenen Weg der Reinigung zu verfolgen, gelangten wir ohne grosse Mühe und in kurzer Zeit zu einem leidlich reinen Rohproduct, indem wir den oben erwähnten Extract kalt mit dem doppeltem Volumen Benzol versetzten, und die dünnflüssig gewordene Lösung durch ein Leinen-Filter filtrirten. Die auf dem Filter bleibenden krystallinischen Bestandtheile, die in kaltem Benzol unlöslich sind, wurden durch Nachwaschen mit wenig Benzol unter Absaugen von der braunschwarzen Lösung getrennt. Der so genügend ausgewaschene Filterrückstand wird nach dem Verdunsten des Benzols mit etwa dem gleichen Volumen gewöhnlichen Alkohols versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgt ist. Die dunkelbraune Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei, der auf's Filter gebracht und unter Nachwaschen mit möglichst wenig Alkohol scharf abgesaugt wird.

Das so erhaltene, relativ reine Rohproduct von strohgelber Farbe wird nun zunächst noch einige Male aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Die hierbei abfallenden, ersten Mutterlaugen erwiesen sich als völlig frei von Kämpferid. Sowie die bei weiterem Krystallisiren aus der heissen Lösung sich abscheidenden Krystalle den ungefähren Schmp. 220—225° besitzen, wurde mit bestem Erfolge, nach dem Trocknen der Krystalle auf dem Wasserbade, Methylalkohol als weiteres Krystallisationsmittel verwendet. Aus dieser Lösung scheidet sich das Kämpferid in centimeterlangen, glänzenden, goldgelben Nadeln

¹⁾ Diese Berichte 14, 2385 und 2807.

vom constanten Schmp. 227—229° ab. Es enthält indessen 1 Mol. Krystallalkohol, der beim Erhitzen bei 100° völlig entweicht. Bei weiterem Erhitzen bis auf 130—140° findet keine weitere Gewichtsabnahme statt.

1.2746 g krystallisiertes Kämpferid, über SO_4H_2 getrocknet, verlor, bei 100° getrocknet, 0.1224 = 9.60 pCt.

1.0920 g krystallisiertes Kämpferid, über SO_4H_2 getrocknet, verlor, bei 100° getrocknet, 0.1036 = 9.49 pCt.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$: 9.64 pCt. $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

Analysen des bei 100° getrockneten Kämpferids:

0.1913 g Stbst.: 0.447 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

0.2308 g Stbst.: 0.5414 g CO_2 , 0.0980 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.83, 63.98, » 4.88, 4.72.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse haben wir den Angaben von Jahns nichts weiter hinzuzufügen. Erwähnen möchten wir kurz noch, dass die aus Methylalkohol krystallisierten goldgelben Nadeln beim Trocknen bei 100° ihren Glanz verlieren und eine matte strohgelbe Farbe annehmen. — Kämpferid ist geruchlos und geschmacklos, während der in Benzol lösliche Antheil des Extracts einen bitteren und beissenden Geschmack aufweist. Beobachten konnten wir ferner noch die schöne Fluorescenzerscheinung, die eine mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Probe, bezw. Lösung nach einiger Zeit zeigt.

Zur weiteren Bestätigung der Formel des Kämpferids und zum Nachweis der in demselben vorhandenen freien Hydroxylgruppen haben wir zunächst nochmals die von Jahns schon erwähnte Acetylverbindung eingehender untersucht. Entgegen den Angaben von Jahns, der dieselbe als farblose, bei 188—189° schmelzende Nadeln beschreibt und als Diacetylverbindung auffasst, konnten wir die von uns erhaltene Verbindung, namentlich auch durch Bestimmung der in derselben enthaltenen Methoxylgruppe¹⁾ nach der Zeisel'schen Methode, sicher als Triacetylverbindung ansprechen.

Das aus bei 100° getrocknetem Kämpferid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene und sehr oft aus Alkohol umkrystallisirte Product stellte schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 193—195° dar.

0.2332 g Stbst.: 0.5296 g CO_2 , 0.0996 g H_2O .

0.3040 g Stbst.: 0.1637 g AgJ (Methoxylbestimmung).

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{OCH}_3$. Ber. C 61.97, H 4.22, OCH_3 7.27.

Gef. » 61.94, » 4.74, » 7.10.

¹⁾ Das Vorhandensein einer OCH_3 -Gruppe im Kämpferid wurde schon von Jahns durch Oxydation des letzteren mit Salpetersäure, wobei er Anisäure erhielt, bewiesen.

Die bei der Krystallisation aus Alkohol abfallenden Mutterlaugen enthielten mehr gelb gefärbte Krystalle, die möglicher Weise nicht völlig acetylierte Verbindungen darstellen; indessen war es uns bei der geringen Menge des verwandten Materials unmöglich, eine derartige Verbindung daraus zu isoliren.

Obwohl nach den Angaben von Jahns und unseren bisherigen Erfahrungen bezüglich der Natur des Kämpferids es von vornherein feststand, dass die Methylierung mit Hilfe von Jodmethyl nicht glatt verlaufen würde, haben wir dennoch die Methylierung mit einer grösseren Menge (3.5 g) ausgeführt, in der sicheren Voraussetzung, das eine oder andere der sich hierbei bildenden Producte fassen zu können. In unserer Voraussetzung wurden wir in der That nicht getäuscht, denn wir waren wenigstens in der Lage, ein in relativ grösserer Menge entstandenes Product zu isoliren.

Die Methylierung führten wir in bekannter Weise in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kalihydrat und unter Anwendung eines Ueberschusses von Jodmethyl aus, indem wir die Mischung anfangs sehr gelinde, später stärker am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss erwärmten. Der aus dem Reactionsproduct durch wiederholtes Krystallisiren aus Methylalkohol schliesslich erhaltene Körper stellte gelbe, quadratische oder rectanguläre Tafeln vom Schmp. 178° dar und gab bei der Analyse Zahlen, die bewiesen, dass 3 Methylreste in die neue Verbindung eingetreten waren.

0.1701 g Sbst.: 0.4142 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.

Gef. » 66.41, » 6.12.

Von diesen 3 Methylresten waren indessen nur zwei als in der Form von Methoxyl neu eingetreten nachweisbar; denn die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein von drei Methoxylen.

0.2108 g Sbst.: 0.4111 g AgJ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot (\text{OCH}_3)_3$. Ber. OCH_3 27.03. Gef. OCH_3 25.72.

Wir müssen das dritte Methyl daher als in den Kern eingetreten betrachten.

Von einer näheren Untersuchung der nebenbei noch erhaltenen Körper, gelbe Nadeln vom Schmp. $154-155^{\circ}$ und wollige, sehr licht gelbe Nadeln vom Schmp. $138-140^{\circ}$, mussten wir leider aus Mangel an genügendem Material Abstand nehmen.

Wir setzen diese Untersuchung fort und gedenken, bald über die weiteren krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel und deren Constitution Mittheilung machen zu können.