

In gleicher Weise, wie oben dargelegt, habe ich Kaolin unter Zusatz von Kieselerde, in Verhältnissen, wie man sie bei der Darstellung der kieselreichen Ultramarine anwendet, mit wechselnden Mengen von Soda behandelt.

Die Versuchsbedingungen, hier wie oben, waren namentlich, was Höhe und Dauer des Glühens anbetrifft, denen des Ultramarinbrennens möglichst angepasst. Die Proben wurden sämmtlich in grösserem Massstabe dargestellt und öfter wiederholt. Es gelang mir so bei Anwendung von etwas weniger als 1 Molekül Soda zu dem berechneten Gemisch von Kaolin und Kieselerde einige Male ein Silicat zu erhalten, das im salzsäurelöslichen Theil mit der Formel $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ (gef.: Si 23.7, Al 15.8, Na 14.2 pCt.) gut übereinstimmende Zahlen gab.

Die Darstellung einer solchen kieselreicheren Verbindung, die zum natürlichen Natrolith in näherer Beziehung stehen würde, scheint nach meinen bisherigen Erfahrungen aber nicht mit der gleichen Leichtigkeit von Statten zu gehen, wie die Bildung der Verbindung aus Kaolin und Soda ohne Kieselerdezusatz (Nephelin).

Die auf Zugabe von etwas mehr als 1 Molekül Soda zum Gemenge von Kaolin und Kieselerde entstehenden Produkte sind schon stark zum Sintern geneigt, eine relativ bedeutende Menge von kiesel-saurem Natrium lässt sich immer aus den Glühprodukten durch Wasser ausziehen.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, aus dem beim Glühen einer Mischung von Kaolin und Kieselerde (1 Molekül : 1 Molekül) unter Zusatz von 2 Molekülen Soda entstandenem Produkt eine entsprechende natriumreichere Verbindung zu erhalten.

Diese und andere Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Verbindungen, wenn sie entstehen, leicht unter Abgabe von SiO_2 an Na_2O in die Verbindungsverhältnisse des Nephelin zurückfallen.

Marienberg, Blaufarbenwerk, im März 1881.

183. Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin, ein Glucosid der Aurantiaceen, und seine Spaltungsproducte.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLIV; vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. Tiemann.)

In der Pflanzenfamilie der Aurantiaceen findet sich ein Glucosid, welches durch eine bemerkenswerthe Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durch bestimmte Farbenreactionen ausgezeichnet ist. Dasselbe wird nur von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen und aus seinen alkalischen Lösungen selbst durch

schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, wiedergefällt. Aus der Litteratur lässt sich mit Bestimmtheit nur ersehen, dass das im Vorstehenden kurz charakterisirte Glucosid bereits von Sachs¹⁾ und von Pfeffer²⁾ isolirt worden ist. Eine eingehendere chemische Untersuchung desselben hat E. Hoffmann³⁾ im Laboratorium des Professors A. Hilger in Erlangen ausgeführt. Auch E. Paternò und G. Briosi⁴⁾ haben sich mit dem Studium des nämlichen Glucosids beschäftigt, aber ihre Arbeit nach dem Erscheinen der Hoffmann'schen Publicationen, wie es scheint, nicht fortgesetzt. Alle diese Forscher bezeichnen das nach einer bestimmten, von Pfeffer angegebenen Methode isolirte Glucosid als Hesperidin, welchen Namen auch wir beibehalten. Wir unterlassen jedoch nicht, dabei besonders darauf aufmerksam zu machen, dass den gleichen Namen auch krystallisirte Präparate erhalten haben, welche unter abweichenden Bedingungen von einer grösseren Anzahl von Forschern⁵⁾ aus verschiedenen Pflanzenarten der Familie der Aurantiaceen und aus verschiedenen Theilen dieser Pflanzen (aus Blättern, Blüten, Früchten etc.) dargestellt worden sind und welche den beschriebenen Eigenschaften nach sowohl von einander als von dem von uns untersuchten Hesperidin abweichen. Aus den angeführten Litteraturangaben, sowie aus den von uns angestellten Versuchen geht unzweideutig hervor, dass die erwähnten Präparate zum grossen Theil Gemische verschiedener chemischer Verbindungen gewesen sind, von denen einige wahrscheinlich wechselnde Mengen von Hesperidin enthalten haben; es erhellt daraus aber auch, dass in einzelnen, wenn nicht in allen Aurantiaceen in bestimmten Entwicklungsstadien neben oder an Stelle von Hesperidin noch ein anderes in Alkohol und Wasser leichter lösliches Glucosid auftritt, welches zu dem Hesperidin allem Anschein nach in naher Beziehung steht.

1) Sachs, Lehrbuch der Botanik 1874, S. 65.

2) Botanische Zeitung 1874, 481.

3) Sitzungsberichte der physikalisch medicinischen Societät zu Erlangen 1876, Heft VIII, 67. — A. Hilger, diese Berichte IX, 26 und E. Hoffmann, diese Berichte IX, 685.

4) Diese Berichte IX, 250.

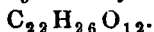
5) Lebreton, Journal de Pharmacie et des sciences accessoires 1828, XIV, 377. — Repertorium f. Pharmacie 1829, XXXI, 281. — Brandes, Archiv des Apotheker-Vereins XXVII, 1 R., 187. — Widtmann, Repert. f. Pharmacie 1829, XXXII, 207. — Jonas, Archiv f. Pharmacie 1847, XXVII, 186. — Lepage, Journ. Chim. méd. XVII, 588. — Landerer, Repertor. f. Pharmacie LII, 215. — De Vry, Jahresber. f. Pharmakognosie 1866, 132. — Riker, Jahresber. f. pr. Pharmacie XIV, 327. — Ohme, Archiv Pharm. LIII, 287. — Wiggers, Archiv d. Apotheker-Vereins XXVII, 187. — C. Blas, Murrayin, Zeitschrift f. Chemie 1869, 316. — Bullet. de l'Acad. Royale Belgique (2) XXVI, 808. — Dehn, Zeitschrift f. Chemie 1866, 108. — E. Hoffmann, diese Berichte IX, 690. — Bernay, Limonin, Repertor. f. Pharmacie LXXI, 806. — K. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. LI, 388.

Wir werden hierauf am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen und theilen zunächst die Versuche mit, durch welche die chemische Natur des Hesperidins aufgeklärt worden ist.

Bereits E. Hoffmann¹⁾ hat nachgewiesen, dass diese Verbindung in Traubenzucker und ein krystallisirtes Spaltungsproduct, welches den Namen Hesperetin erhalten hat, zu zerlegen ist. Derselbe hat ferner gezeigt, dass aus dem Hesperetin Phloroglucin und eine Säure, welche bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure liefert, gewonnen werden können. Hr. E. Hoffmann hat die Güte gehabt, uns das von ihm bereitete Material für unsere Versuche zur Verfügung zu stellen; sein vorzeitiges Dahinscheiden hat ihn selbst leider verhindert, sich an den Arbeiten über Hesperidin weiter zu betheiligen. Unter diesen Umständen halten wir es für eine Ehrenpflicht, die von dem lebenswürdigen und strebsamen Manne begonnene, unter Aufwand von viel Kraft und Zeit geschickt weitergeführte Untersuchung zu einem klaren Abschluss zu bringen.

Wir haben die Hoffmann'schen Versuche wiederholt und die angeführten Resultate derselben bestätigt gefunden. Um ein anschauliches Bild von der chemischen Natur des Hesperidins geben zu können und um Gelegenheit zu haben, neu gemachte Beobachtungen an geeigneter Stelle einzufügen, glauben wir, auch die zur Controle angestellten Versuche beschreiben zu sollen.

Darstellung und Eigenschaften des Hesperidins.



Das Hesperidin, welches von Pfeffer²⁾ mit Bestimmtheit in den Früchten von *Citrus vulgaris* Risso und *Citrus medica* L. (*Citrus Limonum* Risso) nachgewiesen ist, welches A. Tschirch bei einer auf unsere Veranlassung vorgenommenen Prüfung in den Früchten, sowie zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium* Risso, *Citrus vulgaris* Risso var. *Curassaviensis*, *Citrus chinensis*, *Citrus longifolia* und *Citrus Mandarin*. aufgefunden hat und welches demnach ein in der Familie der Aurantiaceen weit verbreitetes Glucosid ist, lässt sich, wie bereits E. Hoffmann³⁾ gezeigt hat, am leichtesten und in grösster Menge aus den officinellen, getrockneten, unreifen Pomeranzen (*Fructus aurantii immaturi*) gewinnen. Zu dem Ende werden die grüblich zerstoßenen Pomeranzen solange mit grossen Mengen von Wasser ausgelaugt, als in den wässerigen Auszügen durch Bleiacetat noch eine Fällung hervorgerufen wird. Man erschöpft den Rückstand darauf mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Al-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

kohol und Wasser, dem man 1—2 pCt. seines Gewichtes an Natriumhydrat binzugefügt hat. Die Extraction ist beendet, wenn die verdünnte alkoholische Natronlauge sich nicht mehr färbt. Man kann sie beschleunigen, indem man die stark aufgequollene Masse wiederholt durch scharfes Abpressen von der aufgesogenen Lösung befreit. Aus den alkoholischen Auszügen wird durch verdünnte Mineralsäuren rohes Hesperidin gefällt. Die letzteren Auszüge liefern ein reineres, weniger gefärbtes Product als die ersteren. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe Hesperidin mit nicht zu kleinen Mengen 90procentigen Alkohols ausgekocht, wobei färbende Verunreinigungen neben geringen Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die so behandelte, nunmehr fast farblose Masse wird in stark verdünnter Alkalilauge, der man eine kleine Menge Alkohol hinzugesetzt hat, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten eines sehr langsamen Stromes von Kohlensäure wieder gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag besteht aus reinem Hesperidin. Man kann sich durch Glühen einer Probe auf Platinblech leicht überzeugen, dass dasselbe völlig frei von Alkali und anderen glühbeständigen Beimengungen ist.

Das reine Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose Masse, welche aus mikroskopischen, feinen Nadeln besteht. Es ist unlöslich in Aether und nahezu unlöslich in Wasser; auch Alkohol nimmt davon nur sehr geringe Mengen auf. Durch vorsichtiges Abdestilliren sehr grosser Quantitäten einer alkoholischen Abkochung des Hesperidins lässt sich dasselbe in etwas grösseren Krystallnadeln gewinnen; eine weitere Reinigung der Verbindung wird jedoch auf diesem Wege nicht erzielt. Auch aus siedendem Eisessig lässt sich das Hesperidin umkrystallisiren. Dieses Verfahren ist deshalb zur Reinigung des Glucosids nicht zu empfehlen, weil darauf Eisessig, wie auch schwächere Essigsäure bei längerer Berührung und höherer Temperatur zersetzend einwirken.

Das reine Hesperidin schmilzt unter Zersetzung bei 251° ; es ist eine ungemein hygroskopische Substanz. Dieselbe verträgt längeres Trocknen bei Temperaturen bis zu 200° , ohne verändert zu werden; bereits im Wasserbade lässt sich jedoch die anhaftende Feuchtigkeit verjagen, wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt.

Die unter verschiedenen Bedingungen, im geschlossenen und offenen Rohre, nach der gewöhnlichen Liebig'schen Kupferoxyd-Methode und nach der Kopfer'schen Platinasbest-Methode, ausgeführten Elementaranalysen der bei Temperaturen von 100 — 180° bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert:

	Theorie		Versuch				
			Getrocknet bei				
			I	II	III	IV	V
			100°	120°	150°	160°	180°
C ₂₂	264	54.77	54.25	54.43	54.55	54.70	54.18
H ₂₆	26	5.39	5.96	5.88	5.77	5.57	5.73
O ₁₂	192	39.84	—	—	—	—	—
	482	100.00					

Wir stellen den analytischen Resultaten ausser den soeben angeführten Werthen, die sich aus der bereits von E. Hoffmann aufgestellten Formel C₂₂H₂₆O₁₂ ergeben, auch diejenigen Zahlen gegenüber, welche die Formel C₂₂H₂₄O₁₁ verlangt, weil nach den im Folgenden beschriebenen Zersetzungen des Hesperidins auch diese Formel in Frage kommt.

	Theorie	
C ₂₂	264	56.89
H ₂₄	24	5.17
O ₁₁	176	37.94
	464	100.00

Wie ersichtlich, lassen die analytischen Ergebnisse zwischen beiden Formeln keine Wahl; die Formel C₂₂H₂₆O₁₂, welche mit den Umsetzungen des Hesperidins ebenfalls im Einklang steht, muss daher als Molecularformel dieses Glucosids angesprochen werden.

Das Hesperidin besitzt, wie schon bemerkt, schwach saure Eigenschaften; aus seinen alkalischen Lösungen werden durch Alkohol amorphe Alkaliverbindungen von gallertartigem Aussehen gefällt. Dieselben sind sehr unbeständig, und schon bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich daraus undeutliche Krystallaggregate von Hesperidin ab. In concentrirter Lösung wirken die fixen Alkalien, namentlich beim Erhitzen, rasch zersetzend auf Hesperidin ein; die Flüssigkeit färbt sich immer tiefer gelbroth und zuletzt braunroth. Säuren fällen aus den so behandelten Lösungen amorphe, rothe bis braunrothe Niederschläge.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Hesperidin mit gelber Farbe aufgenommen; die Auflösung färbt sich beim Erhitzen roth und wird schliesslich dunkel missfarbig.

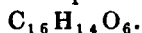
Wenn man das Hesperidin einige Minuten mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, die orangefarbene Lösung filtrirt und Salzsäure hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in Alkohol mit prachtvoll roth violetter Farbe löst. Die Farbennüance der alkoholischen Lösung stimmt mit der einer Rosanilinsalzlösung nahezu überein. Die Lösung des Hesperidinfarbstoffes ist an einer darin hervortretenden schwach blavioletten Fluorescenz zu erkennen.

Spaltungsproducte des Hesperidins.

Das Hesperidin erleidet unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eine einfache Zersetzung. Man hält dabei zweckmässig die folgenden Bedingungen inne:

40 Theile Hesperidin werden mit 200—250 Theilen eines zwei Gewichtsprocente Schwefelsäure enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser in geschlossenen, auf Druck geprüften Selterwasserflaschen etwa drei Stunden bei 115—120° im Chlorcalciumbade digerirt. Man erhält dadurch eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich lockere, deutlich ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge befinden. Man verdünnt mit Wasser, solange dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wird und trennt die ausgeschiedenen Krystalle nach etwa zwei Stunden durch Filtriren von der Flüssigkeit. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz ist das eine von den beiden nächsten Spaltungsproducten des Hesperidins, das Hesperetin.

I. Hesperetin.



Das rohe Hesperetin reinigt man, indem man es zunächst vollständig mit Wasser auswäscht und dann in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung versetzt man bis zur Entfernung aller färbenden Verunreinigungen mit Bleiacetat, filtrirt vom Bleiniederschlage ab, fügt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction binzu und fällt aus der zweckmässig erwärmten Lösung durch allmählichen Zusatz von heissem Wasser die reine Verbindung. Man gewinnt sie so in Gestalt weisser, atlasglänzender Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in Chloroform und Benzol und sehr schwer in Wasser auflösen. Das Hesperetin wird bei 224° schwarz und schmilzt bei 226° unter Zersetzung nieder.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C ₁₆	192	63.58	63.27	63.13	63.77	63.73
H ₁₄	14	4.63	4.78	4.87	4.93	4.59
O ₆	96	31.79	—	—	—	—
	302	100.00				

Für das Hesperetin hat bereits E. Hoffmann aus seinen Versuchen die Formel C₁₆H₁₄O₆ gefolgert; wie ersichtlich, stehen auch die Resultate der von uns ausgeführten Analysen mit dieser Formel im Einklang.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Hesperetin mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösung färbt sich bei längerem Stehen, sowie beim Erhitzen roth. Bei dem Behandeln von Hesperetin mit

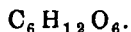
Natriumamalgam und Wasser wird der schon unter den Hesperidinreactionen beschriebene, schöne, rothe Farbstoff gewonnen.

Aus dem völlig gleichen Verhalten des Hesperidins und Hesperetins gegen die zuletzt erwähnten Reagentien geht hervor, dass ein Hesperetinrest die fraglichen Reactionen des Hesperidins bedingt.

Das Hesperetin besitzt die schwachsauren Eigenschaften eines Phenols; es vereinigt sich mit kaustischen Alkalien und Ammoniak zu leicht löslichen Verbindungen, aus welchen es bereits durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Bei dem Verdampfen der ammoniakalischen Lösung krystallisirt unverändertes Hesperetin in derben, platten Prismen aus. Bei dem Kochen des Hesperetins mit Wasser und Erdalkalimetallcarbonaten entstehen keine salzartigen Verbindungen.

Das Hesperetin kann je nach den Bedingungen, welche man beim Umkrystallisiren innehält, und je nach den Lösungsmitteln, welche man dabei anwendet, in sehr verschiedenen Krystallformen (Blättchen, flachen Nadeln u. s. w.) erhalten werden. Man gewinnt die Verbindung in Gestalt regelmässig ausgebildeter, flacher, rechteckiger Tafeln, wenn man sie aus siedendem Wasser umkrystallisirt, von welchem sie allerdings, wie schon bemerkt, nur in äusserst geringer Menge aufgenommen wird. Aus Aether scheidet sich das Hesperetin zunächst als Oel ab, welches, namentlich wenn man etwas Wasser hinzubringt, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

II. Traubenzucker.



Die von dem rohen Hesperetin abfiltrirte Flüssigkeit kann durch Erhitzen mit Bariumcarbonat leicht von der darin vorhandenen Schwefelsäure befreit werden. Man schüttelt die vom Bariumniederschlage abfiltrirte Lösung mehrfach mit Aether, um derselben darin befindliche Zersetzungsproducte des Hesperetins nach Möglichkeit zu entziehen, und dampft sie auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein. Durch wiederholtes Lösen des Syrups in Alkohol, partielles Ausfällen mit Aether, Eindampfen der alkohol-ätherischen Lösungen und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser gelingt es schliesslich, eine nur schwach gelb gefärbte Lösung des zweiten Spaltungsproductes des Hesperidins zu erhalten. Spuren eines gelben Farbstoffes haben wir daraus bis jetzt nicht entfernen können. Selbst längeres Schütteln mit gut ausgewaschenem Bleioxhydrat, Filtriren und kurzes Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff führte in dem vorliegenden Falle nicht zum Ziele. Der fragliche Farbstoff ist ein Umwandlungsproduct des Hesperetins und daraus leicht durch Einwirkung nicht allzu concentrirter Lösungen von Säuren oder Alkalien darzustellen.

Die auf die angegebene Weise gereinigte Lösung des zweiten Spaltungsproductes des Hesperidins schmeckt süß, dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts, wirkt sehr energisch reducirend auf Fehling'sche Lösung ein und wird durch Hefe in Gährung versetzt. Durch alle diese Reactionen giebt sich die Anwesenheit von Traubenzucker in der betreffenden Lösung deutlich zu erkennen.

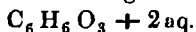
Neben Hesperetin und Traubenzucker haben wir anderweitige ursprüngliche Spaltungsproducte des Hesperidins nicht nachweisen können. Andersartige Verbindungen, welche sich in geringer Menge in den von der Behandlung des Hesperidins mit verdünnter Schwefelsäure herrührenden Flüssigkeiten zuweilen vorfanden, konnten stets mit Sicherheit als Zersetzungsproducte des Hesperetins charakterisirt werden.

Spaltungsproducte des Hesperetins.

Wir haben im vorstehenden Abschnitte erwähnt, dass das Hesperetin durch mässig concentrirte Lösungen von Säuren und Alkalien in farbstoffartige Producte umgewandelt wird. Dieselben sind amorph und laden daher nicht zur weiteren Untersuchung ein. Eine glattere Zersetzung des Hesperetins wird herbeigeführt, wenn man darauf einige Stunden sehr concentrirte, zum Sieden erhitzte Lösungen von Alkalihydraten oder Bariumhydrat einwirken lässt. Man verfährt dabei zweckmässig, wie folgt:

Eine Auflösung von 1 Theil Hesperetin und 3 Theilen Kaliumhydrat in 10 Theilen Wasser wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gelbroth und zuletzt braunroth. Aus dem mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Reactionsproduct scheidet Salzsäure einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag ab, welchen man nach dem Erkalten durch Filtriren von der Lösung trennt. In der Lösung ist das eine, in dem Niederschlage das andere von den, unter den angegebenen Bedingungen gebildeten, beiden nächsten Spaltungsproducten des Hesperetins enthalten.

I. Phloroglucin.



Wenn man die in der Lösung vorhandene überschüssige Salzsäure durch kohlenensaures Calcium abstumpft und allmählich Kochsalz hinzufügt, so werden zunächst kleine Mengen von den mehrfach erwähnten, aus dem Hesperetin leicht entstehenden, starkfärbenden Harzen gefällt. Man trennt davon die Flüssigkeit durch Filtriren und sättigt sie mit Kochsalz, wobei sich an der Oberfläche eine krystallinische, in Aether lösliche Materie abscheidet. Die Lösung sammt der darin vorhandenen festen Substanz wird wiederholt mit Aether

ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterlassen beim Abdestilliren harte, klingende, schwachroth gefärbte Krystallkrusten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie sich leicht auflösen, können daraus unschwer farblose Blättchen und Tafeln gewonnen werden, welche nach der Formel $C_6H_6O_3 + 2aq$ zusammengesetzt sind und aus reinem Phloroglucin bestehen.

Bestimmungen des Krystallwassers:

Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_6O_3 + 2aq$	I	II
22.22 pCt.	22.40 pCt.	22.39 pCt.

Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C ₆	72	57.14	56.93	57.08
H ₆	6	4.76	4.89	4.88
O ₃	48	38.10	—	—
	<hr/>			
	126	100.00		

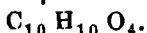
Zum Vergleich haben wir Phloroglucin synthetisch nach der Methode von Barth und Schreder ¹⁾ aus Resorcin dargestellt und die Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen vollständig identisch gefunden. Die wässerigen Lösungen beider wurden durch Eisenchlorid in ganz gleicher Weise blau violett gefärbt und durch Bromwasser gefällt. Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Phloroglucins haben wir bei 209° gefunden; Barth und Schreder ²⁾ geben 206° an. Bei dieser Gelegenheit bemerken wir, dass das synthetisch dargestellte Phloroglucin sich leicht von anhaftendem Resorcin befreien lässt, wenn man seine wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die von Zeit zu Zeit wieder angefeuchtete Masse längere Zeit bei 100° erhitzt. Dabei sublimirt das Resorcin in glänzenden, sehr lockeren Krystallen, welche sich mechanisch von dem auf dem Boden der Schale zurückbleibenden Phloroglucin trennen lassen. Ein analoges Verfahren dürfte auch zur Darstellung von reinem, für medicinische Zwecke verwendbarem Resorcin geeignet sein.

Ferner glauben wir, besonders darauf aufmerksam machen zu sollen, dass das Phloroglucin sich weit leichter neutralen, als stark sauren wässerigen Auflösungen durch Aether entziehen lässt, und dass man, wie angegeben, einen grossen Theil des in einer wässerigen Lösung vorhandenen Phloroglucins, ähnlich wie viele Farbstoffe, einfach aussalzen kann. Beide Punkte sind bei der Darstellung von Phloroglucin zu beachten, wenn man irgendwie erhebliche Ausbeuten haben will.

¹⁾ Diese Berichte XII, 503.

²⁾ Ibid. XII, 419.

II. Hesperetinsäure.



Der früher erwähnte Niederschlag, welcher die bei der Zerspaltung des Hesperetins durch Alkalien neben Phloroglucin gebildete Verbindung enthält, wird mit etwa dem gleichen Gewicht kohlen-sauren Calciums und mindestens der zweihundertfachen Menge Wassers eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Es empfiehlt sich, in einem sehr geräumigen Kolben zu kochen, da dabei starkes Schäumen eintritt. Aus der von dem ungelöst bleibenden Rückstande getrennten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein hellgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird durch Erhitzen mit Wasser und kohlensaurem Calcium von Neuem in Lösung gebracht und die Flüssigkeit durch halbstündiges Kochen mit Thierkohle entfärbt. Ist die Lösung genügend concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei, in welchem sich mit blossem Auge wohlausgebildete, glänzende, weisse Prismen erkennen lassen. Die ausgeschiedene Verbindung ist das Calciumsalz der bei der Einwirkung von Alkalien auf Hesperetin neben Phloroglucin gebildeten Säure, welche wir, wie schon vor uns E. Hoffmann, als Hesperetinsäure bezeichnen. Die freie Hesperetinsäure wird in schönen, weissen Nadeln erhalten, wenn man eine nicht gar zu concentrirte Lösung ihres Calciumsalzes bei Siedetemperatur mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zur Krystallisation einige Zeit sich selbst überlässt.

Die Hesperetinsäure ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Im reinen Zustande schmilzt sie bei 228° und erstarrt wieder um 200° . Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure; dabei tritt ein Geruch auf, welcher zugleich an den des Styrols und des reinen Guajacols erinnert. Derselbe Geruch macht sich zuweilen bei dem Erhitzen von Hesperetin mit concentrirter Alkalilauge bemerklich.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
	I	II	I	II	III
C_{10}	120	61.86	61.85	61.78	61.72
H_{10}	10	5.15	5.43	5.32	5.13
O_4	64	32.99	—	—	—
	194	100.00			

Die angeführten analytischen Ergebnisse entsprechen der Formel $C_{10}H_{10}O_4$, zu welcher auch E. Hoffmann durch seine Versuche gelangt ist.

Die Hesperetinsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure, welche blaue Lackmuslösungen röthet und aus Carbonaten Kohlensäure austreibt. Durch Kochen mit Calciumcarbonat ist die Hesperetinsäure am leichtesten von Hesperetin, welches das soeben genannte Carbonat nicht zersetzt, zu trennen. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass kleine Mengen von Hesperetin der Hesperetinsäure sehr hartnäckig anhaften, weshalb man bei der Trennung beider Verbindungen von einander das Kochen mit Calciumcarbonat zweckmässig wiederholt.

Phloroglucin und Hesperetinsäure sind die einzigen Spaltungsproducte des Hesperetins, welche wir unter den beschriebenen Bedingungen haben nachweisen können.

Salze der Hesperetinsäure.

Aus einer genau mit Ammoniak neutralisirten, im Verhältniss von 1 : 50 hergestellten Lösung der Hesperetinsäure scheidet sich auf Zusatz von Calciumchlorid nach einiger Zeit dasselbe in schönen weissen Nadeln krystallisirende Calciumsalz ab, welches auch auf die bereits beschriebene Weise, durch Kochen von Hesperetinsäure mit Calciumcarbonat, bereitet werden kann.

Aus hesperetinsaurem Ammoniak und Chlorbarium lässt sich durch Wechselersetzung ein in compacten Würfeln krystallisirendes, schwer lösliches Bariumsalz der Hesperetinsäure darstellen.

In der Lösung von hesperetinsaurem Ammoniak erzeugen:

Zinksulfat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünen, Silbernitrat einen dichten weissen und Bleiacetat einen voluminösen weissen Niederschlag. Die gefällten Zink- und Kupfersalze lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Zinksalz wird dabei in flachen, concentrisch gruppirten Nadeln, das Kupfersalz in baumförmig verzweigten Krystallen gewonnen. Das Silbersalz und das Bleisalz sind sehr schwer lösliche Verbindungen; das erstere schwärzt sich erst bei längerem Kochen:

Analysen des Calciumsalzes:

Dasselbe enthält Krystallwasser, welches erst bei 130° vollständig ausgetrieben wird, und ist nach der Formel: $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_2 + 2\text{aq}$ zusammengesetzt.

Krystallwasserbestimmungen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
aq	7.79 pCt.	7.87 pCt.	8.06 pCt.

Calciumbestimmungen im lufttrocknen Salze:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Ca	8.66 pCt.	8.85 pCt.	8.78 pCt.

Analyse des Silbersalzes:

Dasselbe ist nach der Formel $C_{10}H_9AgO_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.88 pCt.	35.94 pCt.

Versuche zur Ermittlung von Beziehungen der Hesperetinsäure zu Verbindungen von bekannter Constitution.

Die Hesperetinsäure wird nach E. Hoffmann durch schmelzendes Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt und ist demnach eine aromatische Verbindung. Wir haben zunächst auch diese Beobachtung controlirt.


Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Hesperetinsäure.

Wenn man 1 Theil Hesperetinsäure in etwa 10 Theile schmelzendes Kaliumhydrat trägt, damit etwa zehn Minuten im Schmelzen erhält, die beim Erkalten erstarrende hellgelbe Masse in Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so gewinnt man beim Verdunsten des Aethers gelbe, in Wasser unschwer lösliche Krystallkrusten. Aus der wässerigen Lösung sind die färbenden Verunreinigungen am besten durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat zu entfernen. Die vom schmutzigen Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff bei vorsichtigem Eindampfen farblose, krystallwasserhaltige Blättchen und Nadeln ab, welche nach dem Trocknen im Wasserbade genau bei 199° schmelzen, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid grün und auf allmählichen Zusatz stark verdünnten Ammoniaks zunächst blau, dann violett und schliesslich roth gefärbt wird. Durch die angeführten Reactionen, sowie die nachstehend verzeichneten Ergebnisse der Elementaranalyse wird die Verbindung als reine Protocatechusäure, $C_7H_6O_4 + 1aq$, charakterisirt.


Elementaranalyse der wasserfreien Säure:

	Theorie		Versuch
C_7	84	54.54	54.44
H_6	6	3.89	3.92
O_4	64	41.57	—
	154	100.00	

Aus dem Resultate des soeben beschriebenen Versuches geht unzweideutig hervor, dass im Molecül der Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$,


ein Protocatechusäurerest, C_6H_3  vorhanden ist. Um Aufschluss über die Gruppierung auch der übrigen Elemente der Hesperetinsäure

zu erlangen, war zunächst zu ermitteln, ob die freien Affinitäten der beiden am Benzolkern haftenden Sauerstoffatome des obigen Restes in der Hesperetinsäure durch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste gesättigt sind. Der eine¹⁾ von uns hat erst vor Kurzem von Neuem darauf aufmerksam gemacht, dass alle bisher untersuchten Verbindungen, welche den Protocatechusäure-

rest, C_6H_3 , enthalten, in wässriger Lösung durch Eisen-

chlorid grün und auf allmählichen Zusatz von verdünntem Ammoniak zunächst blau, dann violett und schliesslich roth gefärbt werden; derselbe²⁾ hat an einer anderen Stelle hervorgehoben, dass unter den in Frage kommenden Körpern in neutraler Lösung diejenigen die intensiveren Reactionen geben, in deren Kohlenstoffseitenketten sich die kleinere Anzahl von Kohlenstoffatomen befindet, und dass umgekehrt in ammoniakalischen Lösungen hellere Farbentöne bei den soeben erwähnten Körpern und dunklere Farbentöne bei den Verbindungen mit langen Kohlenstoffseitenketten hervortreten.

Die Hesperetinsäure zeigt derartige Reactionen nicht; man durfte daher von vornherein erwarten, dass nicht beide am Benzolkern

haftende Sauerstoffatome des darin befindlichen Restes C_6H_3 

mit Wasserstoff verbunden seien; es war vielmehr wahrscheinlicher, dass die freie Affinität mindestens eines der beiden fraglichen Sauerstoffatome in anderer Weise gesättigt sei. Wir haben uns zunächst bemüht, festzustellen, ob es sich dabei um Kohlenwasserstoffreste handelt.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hesperetinsäure.

Am Benzolkern haftende Alkyloxygruppen werden in Alkylchloride und Hydroxylgruppen verwandelt, wenn man auf Verbindungen, welche die fraglichen Gruppen enthalten, Salzsäure unter Druck einwirken lässt. Wir haben diesen Weg eingeschlagen, um den gewünschten Aufschluss zu erhalten. Aus Hesperetinsäure spaltet sich, wenn man dieselbe etwa acht Stunden mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. und Wasser im geschlossenen Rohre bei 160° digerirt, ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges, mit grünesäumter Flamme verbrennendes Alkylchlorid ab. Gleichzeitig wird eine hellgelb gefärbte Lösung und als Nebenproduct ein schwarzes Harz erhalten. Der gelben Lösung entzieht Aether eine in gelblichen Blättchen krystallisirende, nicht ohne

¹⁾ F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2380.

²⁾ F. Tiemann und N. Nagai, diese Berichte XI, 657.

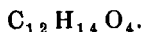
Zersetzung schmelzende, in Wasser unschwer lösliche Säure, welche mit Eisenchlorid eine hell grasgrüne und bei allmählichem Zusatz von verdünntem Ammoniak eine tief blaue, violette und schliesslich dunkelrothe Reaction giebt. Nach den früher gegebenen Erläuterungen deuten diese Erscheinungen darauf hin, dass in der Kohlenstoffseitenkette der fraglichen Säure mehrere Kohlenstoffatome vorhanden sind. Die Eigenschaften der betreffenden, sehr leicht veränderlichen Substanz luden nicht zur weiteren directen Untersuchung ein. Wir haben dieselbe um so weniger fortgesetzt, als wir hoffen durften, die Säure leichter durch das Studium ihrer nächsten Derivate zu charakterisiren.

Aus dem beschriebenen Versuche erhellet jedoch, dass die Annahme: im Molecül der Hesperetinsäure sei mindestens eine Alkyl-oxygruppe vorhanden, richtig ist; gleichzeitig wird dadurch die Hesperetinsäure von Neuem als ein Glied der Protocatechusäurereihe charakterisirt.

Zunächst war nunmehr zu ermitteln, ob in dem Hesperetinsäure-rest, C_6H_3 $\begin{matrix} \nearrow C \\ \vdots O \dots \\ \searrow O \dots \end{matrix}$, wenigstens eines der beiden Sauerstoffatome mit

Wasserstoff verbunden ist, ob also die Hesperetinsäure ein freies Phenolhydroxyl enthält. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Hesperetinsäure methylyirt.

Methylhesperetinsaurer Methyläther.



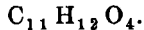
Wenn man eine methylalkoholische Lösung von 4 Theilen Hesperetinsäure, 2,6 Theilen Kaliumhydrat und 8 Theilen Jodmethyl etwa vier Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im lebhaften Sieden erhält, aus dem Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Wasser den Methylalkohol verjagt, so scheidet sich ein Oel ab, welches man am besten durch Aufnehmen in Aether von der wässrigen Jodkaliumlösung trennt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung der nicht vollständig ätherificirten Hesperetinsäure kurze Zeit mit stark verdünnter Kalilauge geschüttelt, wodurch gleichzeitig alle färbenden Verunreinigungen beseitigt werden. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine in grossen, zugespitzten, schiefen Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 64° schmilzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	64.86	64.64
H_{14}	14	6.31	6.34
O_4	64	28.83	—
	222	100.00	

Der beschriebene Aether ist, wie die angeführten analytischen Zahlen ersehen lassen, nach der Formel, $C_{12}H_{14}O_4$, zusammengesetzt und mithin aus der Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen zwei Methylgruppen entstanden. Die Hesperetinsäure, welche durch die Analyse ihrer Salze als einbasische Säure charakterisirt ist, enthält demnach ausser dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe noch ein zweites durch Alkylreste ersetzbares Wasserstoffatom. Nach den bei der Methylierung innegehaltenen Bedingungen kann es sich in dem vorliegenden Falle nur um die Substitution von Wasserstoff in einem Phenolhydroxyl durch Methyl handeln, und die im Vorstehenden charakterisirte Verbindung ist daher als der Methyläther einer Methylhesperetinsäure aufzufassen. Der beschriebene Aether muss durch Erhitzen mit Alkalilauge in Methylhesperetinsäure übergeführt werden, da durch dieses Agens nur die Gruppe, $COOCH_3$, verseift wird, während am Benzolkern haftende Alkyloxygruppen dadurch nicht verändert werden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Methylhesperetinsäure.



Der bei 64° schmelzende Aether wird von siedender, mässig concentrirter Kalilauge leicht aufgenommen. Aus der nach dem Erkalten filtrirten Lösung wird durch Salzsäure ein pulverförmiger, krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lässt sich die ausgeschiedene Verbindung in weissen, atlasglänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln gewinnen. Dieselbe ist eine starke Säure, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	63.46	63.58
H_{12}	12	5.77	6.10
O_4	64	30.77	—
	<hr/>		
	208	100.00	

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der fraglichen Säure sind in Wasser leicht löslich. In einer wässrigen Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes erzeugt Silbernitrat einen weissen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag, welcher sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt. Bleiacetat bringt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine weisse Fällung hervor und durch Kupfersulfat wird ein hellgrünes Kupfersalz gefällt.

Analyse des Silbersalzes:

Berechnet für $C_{11}H_{11}AgO_4$	Gefunden
Ag 34.29	34.18 pCt.

Aus den angeführten analytischen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die beschriebene Säure Methylhesperetinsäure ist.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die Hesperetinsäure in der That ein freies Phenolhydroxyl enthält und daher eine zwar einbasische aber zweiatomige Säure ist. Durch die nachträglich constatirte Bildung basischer Salze bei dem Zusammenbringen von Hesperetinsäure mit Alkali- und Erdalkalihydraten wird diese Auffassung bestätigt. Dass

das zweite Sauerstoffatom des Hesperetinsäurerestes C_6H_3 $\begin{matrix} \diagup C \text{---} \\ \diagdown O \text{---} \\ \diagup O \text{---} \end{matrix}$ nicht

mit Wasserstoff, sondern mit einem Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, haben wir bereits nachgewiesen. Damit im Einklang steht, dass aus der Hesperetinsäure unter keinen Bedingungen eine höher methy-
lirte Verbindung als die beschriebene erhalten werden konnte.

Was für eine Alkylgruppe sättigt die freie Affinität des zweiten Sauerstoffatoms, welches sich in dem nach den vorstehenden

Versuchen in der Hesperetinsäure vorhandenen Reste C_6H_3 $\begin{matrix} \diagup C \text{---} \\ \diagdown OH \\ \diagup O \text{---} \end{matrix}$

befindet? Diese Frage war nunmehr zu beantworten.

Die durch Salzsäure bewirkte Abspaltung eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Alkylchlorides aus der Hesperetinsäure deutete darauf hin, dass es sich in dem vorliegenden Falle um eine Aethyl- oder Methylgruppe handele. Unter den durch den Lebensprocess der Pflanzen erzeugten organischen Körpern hat man eine ganze Reihe von im Benzolkern methoxylirten Verbindungen z. B. Anethol, Eugenol, Vanillin etc. aufgefunden; natürlich vorkommende aromatische Substanzen, welche direct an den Benzolkern gebundene Aethoxyl- oder andere Alkyloxygruppen enthalten, sind dagegen unseres Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Es war daher von vornherein wahrscheinlich, dass auch in der Hesperetinsäure sich eine Methoxyl-
gruppe befinde.

Diese Frage liess sich endgültig am leichtesten durch Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette der Methylhesperetinsäure, d. i. durch Umwandlung derselben in eine Carboxylgruppe entscheiden; es musste dabei, je nachdem in der Hesperetinsäure Methoxyl oder Aethoxyl etc. vorkommt, Dimethylprotocatechusäure oder Aethylmethylprotocatechusäure etc. entstehen.

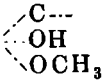
Bildung von Veratrumsäure¹⁾ (Dimethylprotocatechusäure)
aus der Methylhesperetinsäure.

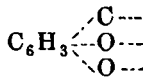
Wenn man 1 Theil Methylhesperetinsäure in kohlen-saurem Natrium löst, die Lösung mit 100 Theilen Wasser verdünnt und in die auf 60—80° erwärmte Flüssigkeit allmählich eine Auflösung von 3 Theilen Kaliumpermanganat in 300 Theilen Wasser fließen lässt, so erhält man nach kurzem Erhitzen eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich ein voluminöser Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat abgesetzt hat. Die davon abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und sammt dem dadurch entstandenen Niederschlage mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung behandelt man kurze Zeit mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, um gebildete keton- und aldehydartige Verbindungen daraus zu entfernen, und verdampft sie danach zur Trockne. Dabei bleibt reine bei 174—175° schmelzende Veratrumsäure $C_6H_3(COOH)(O^1CH_3)(O^4CH_3)$ zurück, welche als solche sowohl durch die Elementaranalyse, als auch durch eine Prüfung ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens charakterisirt wurde.

Elementaranalyse.

	Theorie		Versuch
C ₉	108	59.34	59.22
H ₁₀	10	5.49	5.63
C ₄	64	35.17	—
	182	100.00	

Es kann daher nicht mehr bezweifelt werden, dass die Hesperetinsäure eine am Benzolkern haftende Methoxylgruppe enthält, und ihre Constitution ist durch die bisher beschriebenen Versuche in soweit

aufgeklärt, als im Molecül derselben ein Rest C_6H_3  angenommen werden muss.

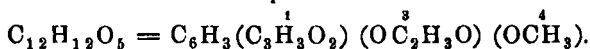
Der Hesperetinsäure und der Protocatechusäure ist der Rest C_6H_3  gemeinsam. In dem fraglichen Protocatechusäurerest steht ein Sauerstoffatom in der Meta-, das andere in der Parastellung zu dem seitlichen Kohlenstoffatom. Bezüglich der Hesperetinsäure war daher noch zu ermitteln, ob in derselben das Hydroxyl in der Meta-

¹⁾ Der eine von uns hat diese Säure früher (diese Berichte XI, 123 etc.) als Veratrinsäure bezeichnet; um Verwechslungen mit einer eventuell aus dem Veratrin darstellbaren, davon verschiedenen Säure vorzubeugen, werden wir uns in Zukunft des bereits in die Lehrbücher übergegangenen Namens Veratrumsäure bedienen.

und das Methoxyl in der Parabeziehung, oder umgekehrt das Methoxyl in der Meta- und das Hydroxyl in der Parabeziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht.

Es kann dies durch Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette der Hesperetinsäure selbst geschehen, wobei, je nachdem die eine oder andere Stellungsbeziehung obwaltet, Vanillinsäure oder Isovanillinsäure gebildet werden muss. Der eine von uns hat wiederholt hervorgehoben, dass die Aboxydation von Kohlenstoffseitenketten aromatischer Verbindungen, welche Phenolhydroxyle enthalten, erst gelingt, nachdem man die fraglichen Verbindungen vor der vollständigen Zerstörung durch die oxydirenden Agentien durch Austausch des Wasserstoffs ihrer Phenolhydroxyle gegen Alkohol- oder Säurereste geschützt hat. Da es sich in dem vorliegenden Falle darum handelte, die schützende Gruppe leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen zu können, haben wir die Hesperetinsäure acetyliert.

Acethesperetinsäure.



Wenn man die Hesperetinsäure in siedendem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung etwa 3 Stunden im Sieden erhält, so gewinnt man beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser eine in glänzenden, farblosen Blättchen krystallisirte Verbindung, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von allen anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt. Es ist dies Acethesperetinsäure. Dieselbe löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether und schmilzt im reinen Zustande bei 199°.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	61.02	60.94	60.77
H ₁₂	12	5.09	5.21	5.31
O ₅	80	33.89	—	—
	236	100.00		

Darstellung von Isovanilinsäure aus Acethesperetinsäure.

Die Acethesperetinsäure ist fast genau unter denselben Bedingungen wie die Methylhesperetinsäure abzuoxydiren. Nur hat man in diesem Falle darauf zu achten, dass die Lösung des acethesperetinsäuren Natriums genau neutral sei. Um zu verhüten, dass die Flüssigkeiten alkalisch werden, fügt man der verdünnten Chamäleonlösung Essigsäure hinzu. Nach beendigter Oxydation macht man die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit gelinde alkalisch, damit die gebildete neue Säure jedenfalls in Lösung gehe, filtrirt, dampft auf ein geringes Volum ein, fügt Alkali

im Ueberschuss hinzu, kocht kurze Zeit, um die entstandene Acet- säure zu entacetyliren, und säuert mit Schwefelsäure an. Der da- durch entstehende Niederschlag wird in Aether aufgenommen und die angesäuerte Lösung ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach der Behandlung mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium beim Verdunsten reine, bei 250° schmelzende Isovanillinsäure, welche in allen Eigenschaften mit der zuletzt von K. U. Matsmoto ¹⁾ untersuchten Isovanillinsäure übereinstimmt. Von der genannten Salzlösung werden kleine Mengen eines Aldehyds auf- genommen, auf welchen wir später zurückkommen.

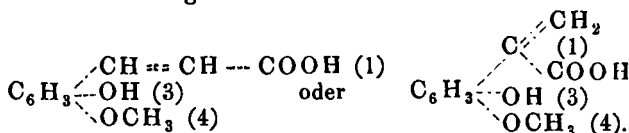
Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C ₈	96	57.14	57.27	57.02
H ₈	8	4.76	5.02	5.04
O ₄	64	38.10	—	—
	168	10.00		

Die Isovanillinsäure ist eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Benzoëssäure; es folgt daraus, dass auch in der Hesperetinsäure die Methoxylgruppe in der Para- und die Hydroxylgruppe in der Meta- beziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht.

Constitution der Hesperetinsäure. Identität derselben mit Isoferulasäure.

Die ansser dem Rest C₆H₃(C¹)(OH)(OCH₃)³ in der Hesper- retinsäure vorhandenen Elemente befinden sich in der Kohlenstoffseiten- kette. Die Gruppierung derselben kann eine zweifach verschiedene sein, wie aus den folgenden beiden Formeln ersichtlich ist:



Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die Hesperetinsäure ent- weder eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure oder eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Atropasäure ist. Die erste von diesen beiden Verbindungen ist bekannt und unter dem Namen Iso- ferulasäure vor einiger Zeit von N. Nagai und dem einen von uns ²⁾ beschrieben. Der Schmelzpunkt der Isoferulasäure ist früher zu 211—212° gefunden worden, der der Hesperetinsäure liegt bei 228°. Dieser Umstand musste es zunächst wahrscheinlich erscheinen lassen,

¹⁾ Diese Berichte XI, 125.

²⁾ Diese Berichte XI, 654.

dass die Hesperetinsäure ein Derivat der Atropasäure und nicht ein Abkömmling der Zimmtsäure sei. Es war uns jedoch nicht entgangen, dass die Eigenschaften der Isoferulasäure und der Hesperetinsäure vielfach übereinstimmten, und dass namentlich die Erdalkalimetallsalze beider Säuren gleiche Löslichkeitsverhältnisse und gleiche Krystallformen zeigten. Wir haben daher die Frage nach der Identität der Hesperetinsäure und der Isoferulasäure alsbald weiter verfolgt und dies umso mehr gethan, als die Schmelzpunkte der aus Ferulasäure und Isoferulasäure dargestellten Dimethylkaffeesäure und der Methylhesperetinsäure ebenfalls übereinstimmten.

Bei einem genauen Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften hat es sich herausgestellt, dass die Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure und die Methylhesperetinsäure mit der Dimethylkaffeesäure identisch ist. Die Isoferulasäure ist von N. Nagai und dem einen von uns früher durch partielle Methylierung der Kaffeesäure, d. i. der meta- und parahydroxylierten Zimmtsäure, dargestellt worden; sie entsteht daraus, indem der Wasserstoff des in der Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt wird. Gleichzeitig bilden sich aber, indem in einem Theil der zur Reaction verwandten Kaffeesäure das in der Metastellung befindliche Hydroxyl in eine Methoxylgruppe verwandelt wird, auch kleine Mengen der isomeren Ferulasäure. Dadurch, dass es früher nicht gelungen ist, Spuren derselben von der Isoferulasäure zu trennen, erklärt sich der oben erwähnte zu niedrige Schmelzpunkt der letzteren.

Um die Identität der Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure und der Methylhesperetinsäure mit der Dimethylkaffeesäure noch weiter nachzuweisen, haben wir aus der Hesperetinsäure und Methylhesperetinsäure auch ihre, unter den Namen Hydroisoferulasäure und Dimethylhydrokaffeesäure bereits bekannten Hydroderivate dargestellt.

Hydroisoferulasäure (Hydrohesperetinsäure) aus Hesperetinsäure. $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH_2 \overset{1}{---} CH_2 \overset{3}{---} COOH)(OH)(OCH_3 \overset{4}{})$.

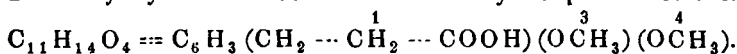
Dieselbe lässt sich leicht durch Kochen von Hesperetinsäure mit Wasser und Natriumamalgam gewinnen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 147° ; N. Nagai und der eine von uns¹⁾ haben früher 146° beobachtet. Die übrigen Eigenschaften der, verschiedenen Quellen entstammenden Hydrosäuren haben sich als vollständig identisch erwiesen.

Elementaranalyse der aus Hesperetinsäure dargestellten Hydroisoferulasäure:

¹⁾ Diese Berichte XI, 656.

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	61.23	61.21
H ₁₂	12	6.12	6.27
O ₄	64	32.65	—
	<u>196</u>	<u>100.00</u>	

Dimethylhydrokaffeesäure aus Methylhesperetinsäure.

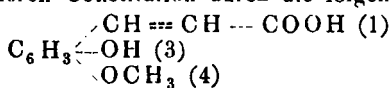


Den Schmelzpunkt der auf gleiche Weise aus der Hesperetinsäure bereiteten Dimethylhydrokaffeesäure haben wir genau übereinstimmend mit den früheren Angaben¹⁾ bei 97° gefunden. Die weitere Untersuchung der freien Säure, sowie ihrer Salze hat ebenfalls zu den gleichen Resultaten wie früher geführt; namentlich wurde auch von Neuem beobachtet, dass die Dimethylhydrokaffeesäure durch die leichte Löslichkeit ihres Bleisalzes unschwer von der Dimethylkaffeesäure (Methylhesperetinsäure, Methylisoferulasäure, Methylferulasäure) zu unterscheiden ist.

Elementaranalyse der aus Methylhesperetinsäure dargestellten Dimethylhydrokaffeesäure:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₁₁	132	62.86	63.08	62.59
H ₁₄	14	6.67	6.63	6.92
O ₄	64	30.47	—	—
	<u>210</u>	<u>100.00</u>		

Nach den Resultaten der beschriebenen Versuche kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure identisch und mithin eine paramethoxylierte, metahydroxylierte Zimmtsäure ist, deren Constitution durch die folgende Formel:



wiedergegeben werden muss.

Gleichzeitig ist dadurch auch die chemische Natur der aus Hesperetinsäure durch die Einwirkung von Salzsäure entstandenen, durch eine grasgrüne Reaction mit Eisenchlorid ausgezeichneten Säure aufgeklärt worden; die fragliche Verbindung kann nichts anderes als Kaffeesäure sein.

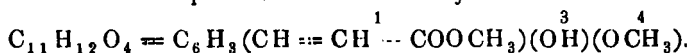
Abkömmlinge der Hesperetinsäure.

Von der Hesperetinsäure (Isoferulasäure) lassen sich durch partielle Methylierung der Kaffeesäure nur schwierig grössere Quantitäten

¹⁾ Diese Berichte XI, 658.

gewinnen, sie ist dagegen aus dem Hesperetin in jeder beliebigen Menge darzustellen. Dieser Umstand hat uns veranlasst, einige Umwandlungsproducte der Hesperetinsäure noch etwas weiter zu studiren. Obschon unsere nach dieser Richtung angestellten Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind, theilen wir doch die Resultate von einigen derselben schon jetzt mit, weil dadurch einmal die Hesperetinsäure näher definiert wird, ferner einige von E. Hoffmann früher gemachte Beobachtungen eine einfache Erklärung finden und endlich die Aussicht auf eine genauere Charakterisirung eines Aldehyds sich eröffnet, welcher als ein Abkömmling des bis jetzt noch unbekanntes Metoxybenzaldehyds und als eine mit dem Vanillin isomere Verbindung ein gewisses Interesse beanspruchen darf.

Hesperetinsaurer Methyläther.

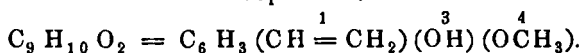


Dieser Aether lässt sich leicht erhalten, wenn man Hesperetinsäure mit wenig absolutem Methylalkohol übergiesst und gasförmige Salzsäure einleitet, bis die Hesperetinsäure gelöst ist und das Gas die Flüssigkeit unabsorbirt passiert. Der gebildete hesperetinsäure Methyläther scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen bei 79° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.20
H ₁₂	12	5.77	6.06
O ₄	64	30.77	—
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>		
	208		

Hesperetol.



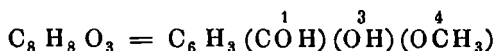
E. Hoffmann¹⁾ erwähnt in seinen Veröffentlichungen wiederholt einen vanilleartigen Geruch, welcher namentlich bei dem Schmelzen der Hesperetinsäure und bei dem Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperaturen (250°) aufgetreten sei. Wir haben bei der Beschreibung der Hesperetinsäure hervorgehoben, dass dieselbe bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und einen Körper zerfalle, dessen Geruch zugleich an den des Styrols und des reinen Guajacols erinnere. Als vanillinartig kann der fragliche Geruch nach unserer Ansicht nicht eigentlich

¹⁾ Diese Berichte IX, 686 u. 689.

bezeichnet werden. Ueber die chemische Natur des neben Kohlensäure aus der Hesperitinsäure erhaltenen Körpers können Zweifel nicht obwalten. Wie bei Abspaltung von Kohlensäure aus der Zimmtsäure Styrol entsteht, wird sich unter gleichen Verhältnissen aus der Hesperitinsäure, einer im Benzolkern substituirten Zimmtsäure, ein in gleicher Weise substituirtes Styrol bilden, für welches wir den Namen Hesperetol vorschlagen und dessen voraussichtliche Formel wir der Ueberschrift dieses Abschnittes beigefügt haben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist das Hesperetol am leichtesten rein zu erhalten, wenn man das krystallwasserhaltige Calciumsalz der Hesperitinsäure in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterwirft. Es geht dabei ein hellgelbes Oel über, welches beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die gut abgepresste Substanz schmolz bei 57° . Sie ist in Alkohol und Aether leicht, schwieriger in Wasser löslich. Das Hesperetol documentirt seine Phenolnatur dadurch, dass es von Alkalilauge aufgenommen und aus concentrirten alkalischen Lösungen durch Säuren wieder gefällt wird. Bringt man concentrirte Schwefelsäure damit in Berührung, so löst es sich darin mit heller, prachtvoll carminrother Farbe auf. Der in dem Hesperidin, dem Hesperetin, der Hesperitinsäure etc. vorhandene Hesperetolrest ist es demnach, welcher die rothen Schwefelsäurereactionen aller dieser Körper bedingt.

Wir werden versuchen, noch günstigere Bedingungen für die Darstellung des schön riechenden Hesperetols aufzufinden.

Isovanillin.



Bei der Oxydation von Zimmtsäure entsteht neben Benzoësäure Benzaldehyd. Wenn man berücksichtigt, dass die Hesperitinsäure eine paramethoxylierte, metahydroxylierte Zimmtsäure ist, so wird man sofort verstehen, was für ein Aldehyd sich bei einer geeigneten Oxydation dieser Substanz bilden muss. Der bereits erwähnte, bei der Umwandlung der Acethesperitinsäure in Isovanillinsäure erhaltene Aldehyd kann nach diesen Erwägungen nichts anderes als Isovanillin-aldehyd sein. Die letztere Verbindung ist das eine, das Vanillin das andere von den beiden durch die Theorie angezeigten Monomethylderivaten des Protocatechualdehyds. Das Isovanillin ist zur Zeit noch unbekannt. Aus den entacetylierten Oxydationsproducten der Acethesperitinsäure wird es gewonnen, wenn man die ätherische Lösung dieser Producte mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium schüttelt, in der wässerigen Lösung das Bisulfid durch Schwefelsäure zersetzt und danach mit Aether auszieht. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt es als gelbe, krystallinische

Masse zurück, deren Eigenschaften und besonders deren Geruch von den Eigenschaften und speciell dem Geruche des Vanillins durchaus verschieden sind. Dieser bemerkenswerthe Unterschied veranlasst uns, das Isovanillin, dessen genauere Charakterisirung neuen Versuchen vorbehalten bleibt, bereits in dieser Abhandlung kurz zu erwähnen.

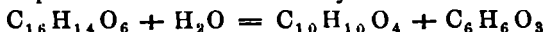
Wir haben die sich darbietende Gelegenheit benutzt und bereits auf die Beziehungen des Isovanillins zu dem Metoxybenzaldehyd hingewiesen.

Das Isovanillin ist paramethoxylirter Metoxybenzaldehyd, das Vanillin metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd.

Der Metoxybenzaldehyd ist vor Kurzem auf Veranlassung des einen von uns im Berliner Universitäts-Laboratorium von Hrn. Sandmann dargestellt worden. Er bildet sich bei der Reduction von Metoxybenzoësäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam neben Metoxybenzylalkohol, welche Verbindung v. d. Velden¹⁾ näher untersucht hat. Der Metoxybenzaldehyd, der sich von dem Metoxybenzylalkohol durch Natriumbisulfit leicht trennen lässt, ist eine bei gewöhnlicher Temperatur starre, um 240° siedende, sehr zersetzliche, aus Wasser schwer krystallisirende Substanz, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid nicht charakteristisch gefärbt wird und deren Geruch eigenthümlich stechend und durchaus verschieden von dem der damit isomeren Verbindungen, des Salicylaldehyds und des Paroxybenzaldehyds, ist. Die Eigenschaften des Metoxybenzaldehyds sollen in diesen Berichten ausführlich beschrieben werden, sobald die sehr mühsame Darstellung von etwas grösseren Mengen dieses Körpers im reinen Zustande gelungen ist. Schon jetzt weisen wir jedoch darauf hin, dass das Isovanillin in seinen physikalischen Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten vielfach mit dem Metoxybenzaldehyd übereinstimmt, während sich andererseits bezüglich der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens gewisse Analogien zwischen Vanillin und Paroxybenzaldehyd nicht verkennen lassen. Wir fassen dabei die Löslichkeitsverhältnisse, die Art und Weise der Krystallisation, sowie das Verhalten der betreffenden Verbindungen gegen Eisenchlorid besonders ins Auge.

Constitution des Hesperetins.

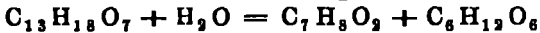
Das Hesperetin wird durch Alkalihydrate nach der Gleichung:



in Hesperetinsäure und Phloroglucin zerlegt. Der durch die Gleichung erläuterte Process verläuft genau in derselben Weise und tritt auch unter den nämlichen Bedingungen ein, wie der Zerfall eines zusammengesetzten Aethers in seine Bestandtheile.

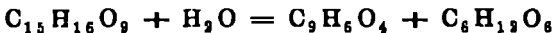
¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, N. F. XV, 165.

glatt in Saliretin und Zucker zu zerfallen, während es keinem Zweife unterliegt, dass dabei nach der Gleichung:



zunächst Saligenin und Zucker entstehen, und dass erst in einer zweiten Phase des Processes aus dem ursprünglich gebildeten Saligenin Wasser wieder abgespalten und dasselbe dadurch in Saliretin übergeführt wird. Man kann sich leicht durch den Versuch davon überzeugen, dass das Saligenin durch verdünnte Schwefelsäure die angeführte Umwandlung erleidet.

Das Aesculin wird durch verdünnte Mineralsäuren nach der Gleichung:



in Aesculetin und Traubenzucker zerlegt. Aesculetin neben einer zuckerartigen Substanz entsteht aber auch, wenn man Aesculin auf eine höhere Temperatur erhitzt, d. i. unter Bedingungen, unter denen von einer Wasserzufuhr von aussen nicht die Rede sein kann. H. Schiff¹⁾ hat jedoch nachgewiesen, dass im letzteren Falle nicht Traubenzucker, sondern das um ein Molecül Wasser ärmere Glucosan gebildet wird; es ist mithin der Traubenzuckerrest des Aesculins, welcher das zur Verseifung nöthige Wasser liefert.

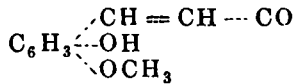
Wie ist nun die auffallende ohne Aufnahme von Wasser erfolgende Zersetzung des Hesperidins zu erklären?

Darf man annehmen, dass der Zucker in dem Hesperidin eine ähnliche Rolle spiele, wie das Krystallwasser in krystallwasserhaltigen Substanzen, dass also das Hesperidin abweichend von den übrigen Glucosiden nicht ein ätherartiges Condensationsproduct, sondern eine sogenannte moleculare Verbindung von Hesperetin und Traubenzucker sei? Die grosse Beständigkeit des Hesperidins spricht entschieden gegen eine solche Auffassung. Ist es wahrscheinlich, dass das Hesperidin nach der Formel: $C_{23}H_{24}O_{11} + 1aq$ zusammengesetzt sei und ein Molecül Krystallwasser mit grosser Hartnäckigkeit zurückhalte? Der Umstand dass die Analyse der bei 100° und der bei 180° getrockneten Substanz zu fast genau denselben Resultaten geführt hat, dass die Zahlen, welche sich bei der Verbrennung der selbst bei noch höherer Temperatur getrockneten Präparate ergeben haben, sich durchaus nicht den von der Formel, $C_{23}H_{24}O_{11}$, verlangten Werthen nähern, lässt auch diese Frage mit nein beantworten.

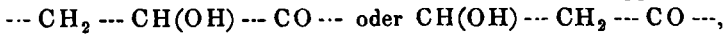
Sprechen endlich Gründe dafür, dass verdünnte Schwefelsäure das Hesperidin in analoger Weise wie das Salicin zersetze, dass daraus also in einer ersten Phase der Reaction neben Traubenzucker nicht Hesperetin $C_{16}H_{14}O_6$, sondern ein nach der Formel, $C_{16}H_{16}O_7$,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 302.

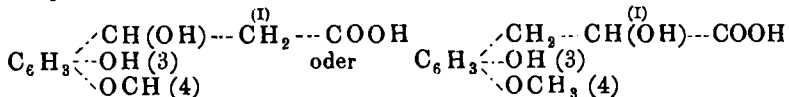
zusammengesetztes, um ein Molecül Wasser reicheres Product gebildet werde, welches erst in einer zweiten Phase der Reaction unter Abspaltung von Wasser in Hesperetin übergeht? Alle unsere Bemühungen, einen derartigen Spaltungskörper zu fassen, sind bis jetzt gescheitert. Gleichwohl erscheint diese Annahme nicht, wie die beiden übrigen, von vornherein ausgeschlossen, wenn man den folgenden Ueberlegungen Rechnung trägt. In dem Rest:



des Hesperetins befindet sich eine ungesättigte Kohlenstoffseitenkette, $\cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{CO} \cdots$, welche, wie man aus bekannten Analogien erschliessen darf, durch Addition von Wasser in die Gruppen,



umzuwandeln sein wird. Umgekehrt lässt sich voraussehen, dass die zuletzt angeführten beiden Gruppen unter dem Einfluss von Säuren bei höherer Temperatur durch Wasserabspaltung leicht in die Gruppe, $\cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{CO} \cdots$ zurückzuverwandeln sind. Es fragt sich nun, ob in dem Hesperidin nicht an Stelle des im Hesperetin vorhandenen Hesperetinsäurerestes der Rest einer nach den Formeln:



zusammengesetzten Säure, d. i. einer paramethoxylierten, metahydroxylierten Phenylmilchsäure vorkommt. Die Beantwortung dieser Frage bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Bezüglich der Constitution des Hesperidins sind ausserdem noch die folgenden Punkte klarzustellen. Es fragt sich, ob in dem Hesperidin mit einem zweiwerthigen Rest der Hesperetinsäure resp. einer in der Seitenkette hydroxylierten Hydrohesperetinsäure einwerthige Reste von Traubenzucker und Phloroglucin verbunden sind, oder ob umgekehrt darin ein zweiwerthiger Phloroglucinrest einwerthige Reste von Traubenzucker und Hesperetinsäure resp. Oxyhydrohesperetinsäure mit einander verkettet.

Wir haben, um eine Entscheidung dieser Fragen herbeizuführen, versucht, unter abweichenden Bedingungen eine von der beschriebenen verschiedene Spaltung des Hesperidins zu bewirken, daraus aber bis jetzt weder eine Zuckerhesperetinsäure, noch ein Condensationsproduct aus Phloroglucin und Traubenzucker darzustellen vermocht. Vielleicht wird ein weiteres Verfolgen der in dem nachstehenden Abschnitte angedeuteten Beziehungen des Hesperidins zu einem anderen in den Aurantiaceen vorkommenden Glucoside auch die gewünschte

Aufklärung über die Art und Weise der Verkettung der einzelnen Bestandtheile des Hesperidins bringen.

Das Hesperidin kommt in grösster Menge in den unreifen Früchten der Aurantiaceen vor; aus den unreifen, getrockneten Pomeranzen lassen sich 10 pCt. ihres Gewichtes an Hesperidin gewinnen. Es geht daraus hervor, dass das Hesperidin in dem Lebensprocess der genannten Pflanzen eine wichtige Rolle spielt.

Der Name Hesperidin rührt von Lebreton ¹⁾ her, welcher denselben einem aus den Früchten verschiedener Aurantiaceen dargestellten, in Alkohol löslichen, krystallisirten Präparate gegeben hat. Wir haben bereits im Anfang dieses Aufsatzes erwähnt, dass viele von den früher unter dem Namen Hesperidin beschriebenen Präparaten unzweifelhaft Gemische verschiedener chemischer Verbindungen gewesen sind, die zum Theil wechselnde Mengen von Hesperidin enthalten haben; gleichzeitig haben wir aber auch betont, dass allem Anschein nach in einzelnen, ja vielleicht in allen Aurantiaceen in bestimmten Entwicklungsphasen neben oder an Stelle von Hesperidin noch ein anderes, in Alkohol und Wasser leichter lösliches Glucosid auftritt. Zu dem nämlichen Resultat ist auch Rochleder ²⁾ bei einer einschlägigen Untersuchung gekommen, über welche wir weitere Angaben leider nicht haben finden können. Eine, wie es scheint, durchaus einheitliche, von dem Hesperidin verschiedene Verbindung ist von de Vry ³⁾ aus den Blüten von *Citrus decumana* dargestellt und vor längerer Zeit von Hrn. H. Will analysirt worden. Derselbe hat uns die von ihm ausgeführten Analysen, sowie das noch in seinem Besitze befindliche Material für unsere Versuche zur Verfügung gestellt. Der betreffende Körper ist ein Glucosid, enthält Krystallwasser, ist un schwer schon in heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich und besitzt im krystallwasserfreien Zustande fast genau die nämliche procentische Zusammensetzung wie das Hesperidin. Beide Körper verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich und geben bei dem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam die gleichen Farbenreactionen, so dass nahe Beziehungen derselben zu einander im hohen Grade wahrscheinlich werden. Wir wollen versuchen, dieselben aufzuklären und namentlich auch festzustellen, ob das in Alkohol lösliche Glucosid allgemein neben Hesperidin in den Aurantiaceen vorkommt. Wir werden uns ferner bemühen, die chemische Constitution des schönen Farbstoffs zu ermitteln, in welchen das Hesperidin durch Natriumamalgam umgewandelt wird. Bereits Berzelius ⁴⁾ hat

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Chem. Centralblatt 1874, 462.

³⁾ E. Hoffmann, diese Berichte IX, 691.

⁴⁾ Berzelius, Jahresb. XXII, Jahrgang II, III, 451.

darauf aufmerksam gemacht, dass der gelbe Farbstoff der Orangenschalen vielleicht aus Hesperidin, resp. dem damals für Hesperidin gehaltenen Gemisch entstehe; durch die beschriebenen Reactionen des Hesperidins und des in Alkohol leichter löslichen Glucosids der Aurantiaceen treten diese Beziehungen wieder mehr in den Vordergrund, und die aus dem Hesperetin entstehenden Farbstoffe gewinnen dadurch ein erneutes Interesse.

Schliesslich bemerken wir noch, dass Hr. Dr. A. Tschirch beabsichtigt, das Hesperidin in botanischer Beziehung weiter zu untersuchen.

184. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss der Pyridincarbonensäuren.

(Eingegangen am 12. April.)

Wie bekannt, gehen die mehrbasischen Carbonsäuren des Pyridins beim Erhitzen unter Kohlensäureverlust in Pyridincarbonensäuren von niedrigerer Basicität über. Wir haben gefunden, dass dieser Uebergang in vielen Fällen einfach sich dadurch erreichen lässt, dass man die betreffenden Säuren mit Eisessig kocht. Es entsteht in dieser Weise unter Kohlensäureentwicklung aus der Tricarboxypyridinsäure die Cinchomeronsäure, welche dann nicht weiter zerfällt, aus der Chinolinsäure die Nicotinsäure, während aus der Methylchinolinsäure die unlängst beschriebene Methylpyridincarbonensäure ¹⁾ vom Schmelzpunkt 210⁰ gebildet wird.

Es werden mithin auf diesem Wege dieselben Produkte wie beim Erhitzen der Säuren für sich gebildet. — Die Reaktion scheint ganz glatt zu verlaufen; es sollen jedoch die Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt werden, um neben den angeführten Säuren vielleicht in geringer Menge entstehende Isomeren isoliren zu können.

Die anderen bekannten mehrbasischen Pyridincarbonensäuren standen uns nicht zur Verfügung, so dass wir sie nicht auf ihr Verhalten gegen Eisessig untersuchen konnten.

Die Thatsache, dass die Cinchomeronsäure, deren Zersetzungstemperatur bei 250⁰ liegt, durch Eisessig nicht verändert wird, während die Säuren, welche beim Kochen mit diesem Lösungsmittel Kohlensäure entwickeln, schon bei weit n edrigerer Temperatur sich zersetzen, scheint anzudeuten, dass nur die mehrbasischen Pyridincarbonensäuren durch kochenden Eisessig werden zerlegt werden, welche, für sich erhitzt, bei nicht zu hoher Temperatur Kohlensäure entwickeln.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 645.