

bildet mit Säuren keine Salze, und vermag auch nicht, eine Doppelverbindung mit Platinchlorid einzugehen. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	76.90 pCt.	77.29 pCt.
H	5.11 »	4.94 »

Weitere Mittheilungen hoffe ich in Bälde folgen lassen zu können.

Ich hoffe, dem Geschmack der Leser dieser Berichte damit entsprochen zu haben, dass ich jede Berührung der letzten Notiz des Herrn Bernthsen vermieden habe: Ich werde das auch in Zukunft thun! Wen es interessirt, sich näher zu orientiren, den bitte ich z. B. zu vergleichen: diese Ber. XVII, 1955, Z. 10 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1015, Z. 9 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1017, Anm. mit meinen Angaben: diese Ber. XVII, 1597, Z. 9 v. o. etc. — Diese Ber. XVIII, 410, Z. 7 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 412, d. 2 l. Z. (vergl. diese Ber. XVIII, 29, Z. 7.)

Freiburg, den 3. April 1885.

264. W. Will: Ueber das Naringin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Während der Untersuchung des Hesperidins¹⁾, des Glukosids aus den Pomeranzenäpfeln, kam ich in den Besitz eines Pflanzenproduktes, welches diesem interessanten Körper hinsichtlich der Abstammung, wie auch vieler seiner Eigenschaften nahe steht. Ich habe mich bemüht, die Verwandtschaft, welche beide verknüpft, etwas aufzuklären.

Der in Frage stehende Körper ist im Jahre 1857 von de Vry in Java gewonnen und damals für das von Lebreton beschriebene Hesperidin gehalten worden. Die Quantität, welche mir zur Verfügung stand, war von ihm zur weiteren Untersuchung an das Laboratorium zu Giessen geschenkt.

In der chemischen Litteratur finden sich mehrere Mittheilungen über die Eigenschaften der Substanz selbst, sowie einiger ihrer Zersetzungsprodukte.

¹⁾ Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin u. s. w. diese Berichte XIV, 916 a.

Die Glukosidnatur des Körpers hat schon de Vry erkannt und auch die wichtigsten Reaktionen desselben beschrieben.

Dehn hat dann auf Veranlassung meines Vaters in Giessen die Zerlegung des damals Hesperidin de Vry bezeichneten Glukosids ausgeführt und eine eingehendere Untersuchung des dabei entstehenden, in Wasser löslichen Zersetzungsproduktes, des Hesperidinzuckers gegeben¹⁾. Er zeigte, dass derselbe die Zusammensetzung eines Mannits hat, bestimmte das Drehungsvermögen, Reduktionsvermögen, das Verhalten beim Versetzen seiner Lösung mit Hefe u. s. f. Ich komme weiter unten auf seine Angaben zurück. Das Glukosid selbst ist etwas eingehender im pharmaceutischen Institut in Erlangen von Ed. Hoffmann studirt worden²⁾. Er hat dasselbe analysirt, beschreibt das Verhalten gegenüber schmelzendem Kali und die Eigenschaften, durch welche es sich von den übrigen Glukosiden der Hesperideen unterscheidet. Er hält es für identisch mit dem noch nicht isolirten Bitterstoff der Orangen (Aurantiin), bestreitet die Angaben Dehn's und hält das in Wasser lösliche Spaltungsprodukt für Glukose. Im Jahre 1879 hat derselbe dann nochmals eine Mittheilung über diesen Gegenstand in dem Archiv der Pharmacie³⁾ veröffentlicht, welche auch die von de Vry ihm zur Verfügung gestellten Aufzeichnungen über Darstellung und Eigenschaften des Glukosids enthält. Hier scheint Hoffmann von seiner Ansicht, der eine Spaltungskörper sei Glukose, zurückgekommen zu sein. Auch die früher ausgesprochene Vermuthung: das Glukosid sei identisch mit dem Bitterstoff der Orangen, war inzwischen als irrig erkannt. De Vry hatte (laut brieflicher Mittheilung) nach seiner Rückkunft von Java Gelegenheit, grosse Mengen von Destillationsrückständen zu untersuchen, die bei der Darstellung des Orangenöls im südlichen Frankreich gewonnen worden waren. Er fand darin keine Spur des von ihm in Java entdeckten Körpers. Auf Vorschlag von Professor Flückiger wird daher hier von Hoffmann für unser Glukosid der neue Name Naringin eingeführt, von Naringi, im Sanskrit Orange abgeleitet. Dieser Name ist von da ab beibehalten worden und bezieht sich somit Alles, was über Hesperidinzucker, Hesperidin de Vry, Aurantiin, veröffentlicht ist, auf das Naringin.

Im Folgenden will ich zunächst die Darstellungsmethode nach de Vry's Angaben und die Eigenschaften des Glukosids, insofern darüber in diesen Berichten noch keine ausführlichen Mittheilungen vor-

¹⁾ Fr. Dehn: Ueber den Hesperidinzucker, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1865, S. 564.

²⁾ Ed. Hoffmann: Hesperidin de Vry, Aurantiin, Murrayin: diese Berichte IX, 692a.

³⁾ Ed. Hoffmann: Naringin. Arch. d. Pharm. III, Bd. XIV, p. 139.

liegen, beschreiben. Das Naringin ist von de Vry in Bandong auf Java bei der Darstellung von aq. Ol. flor. Aurantior. aus den Blüthen von *Citrus decumana* als Nebenprodukt erhalten worden. Diese Bäume liefern in Batavia vortreffliche Früchte, in dem höher gelegenen Bandong dagegen, wo sie in grosser Menge angepflanzt sind, sind ihre Früchte ungeniessbar. Im Oktober oder November sind dieselben mit Blüthen übersät, deren äusserst lieblicher, mit dem der Blüthen von *Citrus Aurantium* vollkommen identischer Geruch weithin die Luft erfüllt. De Vry versuchte aus diesen Blüthen, welche in den genannten Monaten in Bandong in Masse zu haben sind (ein einziger Baum in de Vry's Garten lieferte 100 Kilo frischer Blüthen), das ätherische Oel zu gewinnen, welches, da es sich mit dem im südlichen Frankreich aus den Blüthen von *Citrus Aurantium* gewonnenen identisch erwies, für Bandong ein bedeutender Ausfuhrartikel werden könnte¹⁾. Bei der Destillation der Blüthen bemerkte er, dass die mit den Blüthen in der Blase zurückgebliebene Flüssigkeit sich beim Erkalten trübte, beim Erhitzen aber wieder klar wurde, und dass diese Erscheinung aus der Gegenwart eines in heissem Wasser löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen, krystallinischen Körpers sich erklärte.

De Vry hat das Naringin in fast allen Theilen von *Citrus decumana* aufgefunden, am reichlichsten in den völlig entfaltenen Blüthen, die nach dem Trocknen einen Gehalt von etwa 2 pCt. enthielten. In noch nicht aufgeblühten fand er dagegen nur 0.29 pCt. Zur Isolirung und Reinigung desselben wurde das folgende Verfahren eingeschlagen. Die nach der Destillation in der Blase befindliche Flüssigkeit wurde kochend auf ein Collatorium gegeben, von den Blumen abgepresst, in die Blase zurückgebracht und über einer neuen Menge von Blüthen abgezogen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis eine ziemlich concentrirte Lösung resultirte, aus welcher nach dem Erkalten in einigen Tagen, besonders wenn die Wände des Gefässes mit einem Glasstab gerieben worden waren, das Naringin vollständig abgeschieden wurde. Die Mutterlaugen enthielten nur so wenig davon gelöst, dass sich ihre weitere Verarbeitung nicht lohnte.

Das rohe Naringin wurde auf ein Filter gebracht, ausgepresst, in kochendem Regenwasser gelöst, die Lösung mit Eiweiss geklärt, kochend filtrirt und das Filtrat mit einem kleinen Ueberschuss an neutralem essigsauerm Blei versetzt. Nachdem sich der entstandene graubraun gefärbte Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die klare

¹⁾ De Vry hat das aus diesen Blüthen dargestellte Oel mit nach Europa gebracht, wo es für bestes Neroliöl erklärt wurde, aber diese Erfahrung hat bis jetzt noch nicht zur fabrikmässigen Darstellung des Oeles geleitet. Er fand damals, dass 500 Kilo frische Blumen $\frac{1}{2}$ Kilo feines Neroliöl liefern.

Lösung mit schwefelsaurem Kali vom Blei befreit, noch heiss filtrirt und dem Erkalten überlassen. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Naringin wurde wiederholt mit wenig kaltem destillirtem Wasser angerührt und abgepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit durch neutrales essigsäures Blei nicht mehr getrübt wurde, dann bei mässiger Wärme getrocknet und zu weiterer Reinigung entweder in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in eine grössere Menge Wasser in dünnem Strahl unter Umrühren eingegossen oder es wurde in Eisessig gelöst und die Lösung mit dem mehrfachen Gewicht Wasser's verdünnt. In beiden Fällen krystallisirte das Naringin nach einigen Tagen fast weiss aus.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur fast erkalteten Lösung kann es noch völlig gereinigt werden. Es erscheint dann als eine lockere schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die sich unter dem Mikroskop zu einem Haufwerk von flachen Säulen mit graden Endflächen auflösten. Wird lufttrocknes Naringin für sich erhitzt, so beginnt es bei 118° unter Gelbfärbung zu schmelzen. Die über 100° getrocknete Substanz schmilzt bei $170-171^{\circ}$ C.

Das Naringin löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, nur zu etwa 0.4 pCt., in solchem von $65-70^{\circ}$ beinahe in jedem Verhältniss. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich, beim Abdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es als harzartige amorphe Masse zurück. Eisessig löst es zu fast syrupdicker Flüssigkeit, aus welcher Wasser die Substanz wieder unverändert ausfällt. In Chloroform, Aether, ätherischen Oelen und Benzol ist das Naringin unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Glukosid in der Kälte auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird es ebenfalls unverändert wieder ausgeschieden.

Von Lösungen der fixen Alkalien, etwas langsamer von Ammoniak, wird das Naringin unter intensiver Gelbroth-Färbung gelöst und durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, wieder ausgefällt. Neutrales essigsäures Blei fällt die wässrige concentrirte Lösung des Naringins nicht, wohl aber das basisch essigsäure Salz. Eisenoxysalze färben selbst eine sehr verdünnte wässrige Lösung intensiv braunroth, eine Reaktion, die schon bei einem geringen Eisengehalt der Filter bemerkbar wird. Schmilzt man mit Kalihydrat, so entsteht nach Versuchen von Hoffmann nicht wie bei Hesperidin unter gleichen Bedingungen Protocatechusäure, sondern ein anderes aber mit Eisenchlorid ebenfalls eine grüne Färbung lieferndes Zersetzungsprodukt. Das Naringin geht wie das Hesperidin beim Behandeln mit Natriumamalgam in einen Farbstoff über, der beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt wird und sich in Alkohol mit prachtvoll rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst. Diese Reaktion ist ausser-

ordentlich empfindlich. De Vry hat gezeigt, dass das Naringin nicht nur in den Blüten, sondern auch in andern Theilen von *Citrus decumana*, wenn auch nur in sehr kleiner Menge vorkommt. Um mir Gelegenheit zu geben mich davon zu überzeugen, übersandte er mir die bittere, den fleischigen Theil einschliessende Membran zweier Früchte dieser Pflanze. Der Abdampfrückstand der wässrigen Auskochung derselben wurde mit Natriumamalgam und Wasser behandelt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Alkohol mit Salzsäure übersättigt. Nach kurzer Zeit trat die Bildung des charakteristischen rothen Farbstoffs ein.

Das Naringin zeigt einen intensiv bitteren Geschmack und seine Lösungen sind optisch linksdrehend. Aus De Vry's Bestimmungen ergibt sich eine Molekularrotation $[\alpha]_D = 64.57$.

Das Naringin ist eine ziemlich hygroskopische Substanz, weshalb die Angaben über den Wassergehalt beträchtlich differiren. Nach meinen Versuchen verliert das lange Zeit an der Luft gestandene Material im Exsiccator über Schwefelsäure 13.3 Procent Wasser (Hoffmann giebt 14 pCt.). Das so getrocknete Material verliert dann bei weiterem Trocknen auf 100—120° weitere 2.1 pCt. also zusammen 15.4 pCt. Wasser.

Aus den Analysen der bei 120° getrockneten Verbindung berechnen sich:

				Mittel
C	55.69	55.08	55.60	55.45
H	6.06	6.24	5.60	5.79

Hoffmann

E. Hoffmann hat aus seiner Analyse die Formel des Glukosids zu $C_{23}H_{26}O_{12}$ berechnet, für welche die Theorie die Werthe $C = 55.89$ fordert. Die gefundenen Zahlen stimmen aber auch, im $H = 6.06$

Durchschnittswerth sogar noch etwas besser zu der Formel $C_{23}H_{26}O_{12}$, welche $C = 55.62$ verlangt. Es sprechen wie mir $H = 5.64$

scheint eine Reihe von Gründen dafür der letzteren Formel den Vorzug zu geben. Dieselbe unterscheidet sich von der für das Hesperidin gefundenen $C_{23}H_{26}O_{12}$ um CH_2 , d. h. sie giebt die Zusammensetzung eines Methylhesperidins, eines Körpers, der voraussichtlich alle die Eigenschaften zeigen müsste, welche ich oben geschildert habe und welche denen des Hesperidins so ähnlich sind.

Der Gesamtverlust beim Trocknen betrug 15.4 pCt. Für die Verbindung $C_{23}H_{26}O_{12} + 5H_2O$ berechnet sich ein Gehalt von 15.35 pCt. Wasser. Dieser Verbindung würden beim Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz etwas mehr als 4 Moleküle

Wasser entzogen. Ein Verlust von 4 Molekülen würde einer Gewichtsabnahme von 12.28 pCt. entsprechen, während die lufttrockene Substanz im Exsiccator 13.3 pCt. Wasser verlor.

Bei organischen Verbindungen von so hohem Molekulargewicht wie die vorliegende reicht die Analyse zur genauen Ermittlung der Zusammensetzung, wenn es sich um wenige Wasserstoffatome handelt, nicht aus. Ich musste versuchen, ob durch das Studium der Zersetzungsprodukte hier ein klarerer Einblick zu erhalten wäre. Dabei habe ich im wesentlichen die Methoden angewandt, welche sich bei dem Abbau des Hesperidins bewährt haben.

Spaltungsprodukte des Naringins.

Das Naringin wird beim Erhitzen mit Säuren in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Bestandtheil gespalten. Die Zerlegung gelingt sehr viel leichter und glatter wie bei dem Hesperidin. Während letzteres nur mit sehr verdünnten Säuren bei genau innezuhaltender Temperatur von 120—125° ohne Verharzung zersetzt wird, geht die Spaltung des Naringins sehr leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (20 pCt.) von statten. Die anfangs klare Lösung des Glukosids trübt sich dabei nach wenigen Minuten und es scheidet sich ein noch nicht näher untersuchtes Oel aus, das bei fortgesetztem Kochen in eine feste, dichte krystallinische Masse übergeht, die sich bequem von dem in Lösung gebliebenen Produkt abfiltriren lässt.

a) Isodulcit.

Um den in Wasser löslichen Körper zu isoliren wurde die Schwefelsäure aus dem Filtrat durch Zusatz von Bariumcarbonat abgeschieden, zur Trockne verdampft und mit heissem, absolutem Alkohol ausgekocht. Die filtrirte Lösung wurde eingeengt, mit dem gleichen Volum Aether versetzt, nochmals filtrirt und dann freiwilligem Abdunsten überlassen. Die zurückbleibende Masse, ein Syrup, der ganz mit Krystallen durchsetzt war, wurde abgepresst und der Rückstand mehrmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man schöne, glänzende, stark süß schmeckende Krystalle, welche die von Dehn genauer beschriebenen Eigenschaften besitzen. Der Körper hat im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ und verliert beim Trocknen bei 110° 1 Molekül Wasser, indem er in einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ übergeht.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab: 1) Wasserverlust bei 110°:

Ber. für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$	Gefunden	nach Dehn
H_2O 9.89	9.92	9.96 pCt.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse:

	Ber. für $C_6H_{12}O_5$	Gefunden	nach Dehn
C_6	43.90	43.99	43.92 pCt.
H_{12}	7.31	7.50	7.32 »
O_5	48.79	—	— »
	100.00		

Die lufttrockne Substanz hat also die Zusammensetzung eines Mannits und Dehn fand, dass er in seinem Verhalten dem Isodulcit sehr nahe stehe, sich aber von jenem wesentlich durch den Schmelzpunkt unterscheide. Er fand den Schmelzpunkt seines Hesperidin-zuckers bei 70—76°, während für Isodulcit aus Quercitrin von Hlasiwetz und Pfaundler als Schmelzpunkt 105—110° angegeben war.

Inzwischen ist nun der Isodulcit näher untersucht worden und namentlich gelegentlich einer Arbeit von Liebermann und Hörmann¹⁾ über den Glukosidzucker der Gelbbeeren, in welcher gezeigt wird, dass der Rhamnodulcit aus Xanthorhamnin mit dem Isodulcit von Hlasiwetz und Pfaundler²⁾ identisch ist, sind seine physikalischen Eigenschaften aufs genaueste festgestellt worden. Hier ist auch darauf aufmerksam gemacht, dass bezüglich der Feststellung des Schmelzpunkts des Isodulcits eigenthümliche Schwierigkeiten bestehen; dass derselbe, wenn man ihn im Trockenschrank bei 70° stehen lässt, wahrscheinlich unter Wasserverlust allmählich schmilzt, dass man aber andererseits bei rascher Steigerung der Temperatur der Probe bis zu dem von Hlasiwetz und Pfaundler angegebenen Schmelzpunkt von 105° kommen kann. Sie fanden den Schmelzpunkt des Isodulcits aus Quercitrin, wie aus Xanthorhamnin bei vorsichtigem Erhitzen in einem Capillarröhrchen bei 93—94°. Ich habe den Schmelzpunkt des Mannits aus Naringin, von eigener Darstellung, sowie einer Probe des noch von Dehn isolirten gleichzeitig mit einer Probe von Isodulcit aus Quercitrin, welchen ich der Güte des Herrn Prof. Liebermann verdanke, durch Erhitzen im Capillarrohr ermittelt und alle drei Proben nebeneinander bei 93° schmelzend gefunden.

Hierdurch war es sehr wahrscheinlich geworden, dass Dehn's Hesperidin-zucker nichts anders als Isodulcit sei und da die Frage auch ein gewisses theoretisches Interesse hat, schien es mir besonders wünschenswerth, auch die übrigen, besonders aber krystallographischen Eigenschaften zu vergleichen.

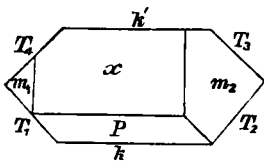
Herr Geheimerath Websky hatte die Güte die durch Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellten Krystalle zu messen und die

¹⁾ Liebermann und Hörmann, Ann. Chem. Pharm. 196, pag. 299.

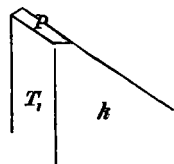
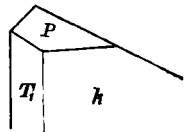
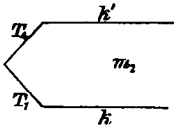
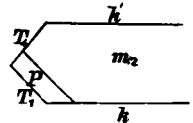
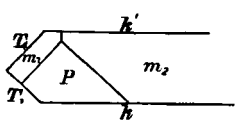
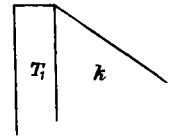
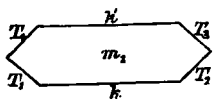
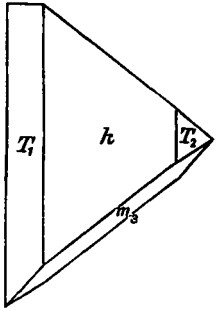
²⁾ Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 362.

ermittelten Werthe mit den von Hirschwald an dem Isodulcit aus Quercitrin und Rhamnin gefundenen zu vergleichen. Derselbe hat mir darüber die folgenden Mittheilungen gemacht:

Die Krystalle des Mannits aus Naringin nähern sich, beurtheilt nach den Mittelwerthen der an sechs Krystallen gewonnenen Abmessungen, in hohem Grade den Krystallen des Rhamnodulcits, besitzen auch die von Hirschwald hervorgehobene partielle Ausbildungsweise. In beiden Beziehungen stehen sie den Krystallen des Isodulcits ferner. Auffallenderweise ist die von Hirschwald stark betonte Spaltbarkeit nach den Flächen P und k an den neuen Krystallen nicht zu bemerken.



$$\begin{aligned}
 P &= \infty P = (\infty a : \infty b : c) \\
 T &= \infty P = (a : b : \infty c) \\
 k &= \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c) \\
 x &= P \infty = (a^1 : \infty b : c) \\
 m &= P = (a^1 : b : c)
 \end{aligned}$$



Bleibt man bei der von Hirschwald gewählten Bezeichnung und Aufstellung stehen (— Fig. 3. Annal., Bd. 196. Taf. 1 ist nicht in Uebereinstimmung mit der Beschreibung, wird m_2 nicht gesehen, muss m_3 zu sehen sein —), so sind die gemessenen Krystalle durchschnittlich von k , T_1 , T_4 , k^1 , m_2 begrenzt, seltener tritt P hinzu, einigemale auch Spuren von m_1 , alles Uebrige ist verbrochen oder durch irreguläre Flächen geschlossen; T_1 und T_4 geben leidlich gute Reflexe, zwischen T und k treten alternirend abgesetzt zwischenliegende Säulenflächen

auf, so dass man den Reflex von k meist aus einem Wirrwarr von Interferenz-Culminationen herausuchen muss.

P_2 und m_2 sind gewölbt ausgebildet; m_2 giebt zuweilen eine schön ringförmige Bildstreuung.

Unter den gemessenen Winkeln kommen nachstehende als Normalenbögen ausgedrückte Werthe in Betracht.

	Kryst. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
$k T_1$	44° 40'	—	44° 15'	44° 13'	44° 21'	45° 34'	44° 36'
$T_1 T_4$	90° 20'	90° 32'	90° 18'	90° 34'	90° 7'	90° 7'	90° 20'
$T_4 k^1$	44° 8'	—	45° —	45° 17'	44° 27'	44° 19'	44° 38'
$k_1 T_3$	—	—	—	44° 54'	—	—	

Diese Bögen können auf den Mittelwerth $k | T_1 = 44° 43'$ reducirt werden.

	IV.	VI.	Mittel
$T_1 P$	64° 34'	64° 16'	64° 25'
$P m_2$	55° 18'	55° 34'	55° 26'

Um das Resultat dieser Abmessungen mit den Winkelangaben von Hirschwald vergleichen zu können, hat man aus $k | T_1 = 44° 43'$, $T_1 | P = 64° 25'$, $P | m_2 = 55° 26'$ durch Rechnung $k | P$, $m_2 | x$, $P | x$ zu finden und zwar ergiebt sich Normalenbogen $k | P = 52° 35'$, Normalenbogen $m_2 | x = 39° 58'$, Normalenbogen $P | x = 42° 15'$.

Indem man, um die Hirschwald'schen Zahlen direct übertragen zu können, wiederum die gefundenen Werthe in solche der körperlich erfüllten Winkel umsetzt, erhält man folgende Vergleichstabelle.

	Hirschwald Isodulcit	Rhamno- dulcit	neue Krystalle	gegen Rhamno- dulcit
$P : k$	127° 17'	127° 20'	127° 25'	+ 5'
$< \beta$	52° 43'	52° 40'	52° 35'	— 5'
$T : k$	135° 34'	135° 27'	135° 17'	— 10'
$T_2 : T_3$	89° 10'	89° 18'	89° 26'	+ 8'
$T_1 : T_2$	90° 50'	90° 42'	90° 34'	— 8'
$m_1 : m_2$	99° 50'	99° 54'	100° 4'	+ 10'
$m_1 : x$	139° 57'	139° 57'	140° 2'	+ 5'
$P : x$	137° 58'	137° 50'	137° 45'	— 5'
$x : k'$	95° 10'	95° 7'	94° 45'	— 22'

NB.

$$\begin{aligned} &(180^\circ - 127^\circ 17' + \\ &+ 180^\circ - 137^\circ 58') \\ &= 94^\circ 45' \end{aligned}$$

NB.

$$\begin{aligned} &(180^\circ - 127^\circ 20' + \\ &+ 180^\circ - 137^\circ 50') \\ &= 94^\circ 50' - 5' \end{aligned}$$

Wenn man aus den Winkeln $P:k$, $P:x$ und $T:k$ Elemente berechnet, so ergeben sich dieselben

für Isodulcit	$a : b : c = 1.2323 : 1 : 0.8282$	$\beta = 52^\circ 43'$
für Rhamnodulcit	$= 1.2381 : 1 : 0.8341$	$\beta = 52^\circ 40'$
neue Krystalle	$= 1.2456 : 1 : 0.8411$	$\beta = 52^\circ 34'$

oder in der Weise von G. Rose

für Isodulcit	$a : b : c = 1.4879 : 1.2075 : 1$	$\beta = 127^\circ 17'$
für Rhamnodulcit	$= 1.4844 : 1.1989 : 1$	$\beta = 127^\circ 20'$
	$= 1.4821 : 1.1899 : 1$	$\beta = 127^\circ 25'$
	$1.4879 - 0.0035 = 1.4844$	
	$1.4879 - 0.0058 = 1.4821$	
	$1.2075 - 0.0086 = 1.1989$	
	$1.2075 - 0.0176 = 1.1899$	

Darnach sind die Unterschiede so unbedeutend, dass man die neuen Krystalle recht gut als identisch mit denen des Isodulcits halten kann.

Nachdem somit die Identität der Krystallform des Isodulcits und des Mannits aus Naringin festgestellt war, blieb noch ein Zweifel zu lösen. Bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens seines Hesperidinzuckers hatte Dehn keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Er giebt an, dass die Reduktion durch Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen eintritt und dass die Resultate mit der Dauer des Kochens schwanken, darnach eine scharfe Bestimmung des Reduktionsvermögens nicht möglich sei. Hoffmann hat diese Angaben nicht bestätigen können für den Fall, dass der zur Analyse verwandte Hesperidinzucker völlig rein sei. Ich habe gefunden, dass die Reduktion mit siedender Fehling'scher Lösung sich rasch und vollständig vollzieht. Ich habe das Reduktionsvermögen genau nach der von Soxhlet¹⁾ empfohlenen Methode ermittelt. Bei Anwendung einer Fehling'schen Lösung, von welcher 50 cbcm 0.2376 g Traubenzucker entsprachen, reducirten 26.128 cbcm der 1 procentigen Naringin-Mannit-Lösung 50 cbcm der Fehling'schen Lösung.

10 cbcm der letzteren entsprechen hiernach 0.05225 g des Mannits oder bei Anwendung einer Fehling'schen Lösung von der Concentration wie sie Liebermann und Hörmann bei ihren Versuchen benutzten (10 cbcm = 0.05 g Traubenzucker) entsprechen 10 cbcm = 0.0549 g des Mannits. Die Reduktion begann fast mit dem Sieden der Lösungen und war in höchstens 3 Minuten vollendet.

¹⁾ Ueber das Verhalten der Zuckerarten zu alkoholischen Kupfer- und Quecksilberlösungen von F. Soxhlet. Journ. pract. Chem. Bd. 21, pag. 227.

Hiernach stimmt also auch das Reduktionsvermögen des Mannits aus Naringin (Hesperidinzuckers) und des Isodulcits überein.

In der folgenden kleinen Tabelle stelle ich nun noch die für Isodulcit gefundenen Constanten neben diejenigen, welche man für den Mannit aus Naringin ermittelt hat:

	Formel	H ₂ O Verlust bei 100°	Drehungs- vermögen α_D	Schmelz- punkt	10 ccm Feh- ling'scher Lösung ent- sprechen in Grammen
Isodulcit aus Xanthorhamnin .	C ₆ H ₁₄ O ₆	1 Mol.	+ 8.07°	92—93°	0.0522
Isodulcit aus Naringin	C ₆ H ₁₄ O ₆	1 Mol.	+ 8° (Dehn)	93°	0.0549

Hiernach ist an der Identität derselben nicht mehr zu zweifeln.

Wenn man auf Grund unserer heutigen Anschauungen über Atomverketzung die Anzahl der theoretisch möglichen Mannite von der Zusammensetzung C₆H₁₄O₆ erwägt, so findet man bekanntlich unter der Annahme, dass mit einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe in direkter Bindung sein kann, dass nur vier verschiedene sich voraussehen lassen, welchen die folgende Constitution zukommt:

1. CH₂OH---CHOH---CHOH---CHOH---CHOH---CH₂OH
2. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COH---CHOH---CHOH---CH}_2\text{OH}$
3. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CHOH---COH---CHOH---CH}_2\text{OH}$
4. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COH---COH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{OH}$

Bis jetzt waren aber 5 verschiedene Mannite bekannt, nämlich der Mannit, Dulcit, Isodulcit, Sorbit und der Hesperidinzucker¹⁾. Dieser Widerspruch zwischen Theorie und experimentellem Befund löst sich mit vorstehendem Nachweis der Identität des Hesperidinzuckers mit dem Isodulcit und in dieser Beziehung erscheint das Resultat auch von allgemeinerem theoretischem Interesse.

¹⁾ Nach einem bisher noch nicht durch Druck veröffentlichten Vortrage von Prof. Scheibler (Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 27. Oktober 1884) liefert die Arabinose einen Mannit (Arabit), welcher dem Sorbit sehr ähnlich ist, denselben Schmelzpunkt zeigt, aber kein Krystallwasser enthält. Untersuchungen zur eingehenderen Vergleichung beider sind laut Privatmittheilung von Prof. Scheibler an den Verf. im Gange.

b) Naringenin.

Der bei der Spaltung des Naringenins entstehende, in Wasser unlösliche Körper wird ohne Mühe rein erhalten, wenn man ihn nach dem Abfiltriren zunächst gründlich mit Wasser auskocht und dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche bei etwa 230° unter Zersetzung schmelzen. Ausser Naringenin und Isodulcit wurden keine Zersetzungsprodukte beobachtet. Nehmen wir an, dass die Spaltung des Naringenins analog der des Hesperidins verläuft, das heisst, dass die Zersetzung sich ohne Wasseraufnahme vollzieht, so ist für die neue Substanz die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_6 = C_{23}H_{28}O_{12} - C_6H_{14}O_6$ zu erwarten. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$		Gefunden		
C	17	64.97	65.55	65.57	65.53
H	14	4.46	4.75	4.89	4.56
O	6	30.57			
		100.00			

Das Naringenin zeigt die schwach sauren Eigenschaften eines Phenols; von wässerigen Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst und aus den gelb gefärbten Lösungen durch Säuren, auch durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird es beim Abdampfen unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalicarbonaten und kohlen-sauren alkalischen Erden werden keine Salze gebildet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber, beim Stehen in Roth umschlagender Farbe aufgenommen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid versetzt noch die tief rothbraune Färbung, welche auch die Naringinlösung zeigt. Kocht man das Naringenin mit Natriumamalgam und Wasser so entsteht derselbe rothe Farbstoff, welcher sich schon bei gleicher Behandlung aus dem Naringin erhalten liess. In allen diesen Reaktionen zeigt das Naringenin eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Hesperetin.¹⁾

Die Analogie im Verhalten dieser beiden Substanzen tritt aber noch deutlicher hervor bei dem Studium der Einwirkung kochender Kalilösung auf Naringenin.

Spaltungsprodukte des Naringenins.

1. Phloroglucin.

Durch heisse concentrirte Kalilösung wird Naringenin ziemlich glatt zersetzt. 1 Theil Naringenin wurde mit 3—4 Theilen Kaliumhydrat in 10 Theilen Wasser gelöst und in einem mit Rückflusskühler

¹⁾ Diese Berichte I. c. 952.

versehene Kolben 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel rothbraun. Man verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit entsteht ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der sich bei längerem Stehen oder Umschütteln der Lösung noch bedeutend vermehrt. Im Filtrat wurde zunächst die überschüssige Säure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf, um etwa noch vorhandene Säure wegzunehmen, so lange mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung geschüttelt, bis sich dieselbe nicht mehr färbt und dann der Aether abdestillirt. Der Rückstand besteht aus farblosen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, einen süssen Geschmack besitzen, mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben und bei 207° schmelzen. Darnach ist das eine Spaltungsprodukt dasselbe, welches auch bei der analog verlaufenden Zersetzung des Hesperetins entsteht nämlich Phloroglucin.

Die Analyse ergab etwas zu hohe Zahlen, ein Umstand, der sich von einer geringen Beimengung von Naringenin herschreibt, das nur sehr schwer völlig zu entfernen ist. Zur sicheren Identificirung wurde das erhaltene Phloroglucin in die nicht wohl zu verwechselnde Phloroglucinmonocarbonsäure übergeführt.

Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Albrecht gezeigt¹⁾, dass das Kaliumsalz einer solchen Säure durch Erhitzen von Phloroglucin mit Kaliumbicarbonatlösung auf 130° erhalten werden kann. Inzwischen hat sich herausgestellt, dass dasselbe viel rascher und reiner durch einige Minuten langes Kochen von Phloroglucin mit einer mässig concentrirten, wässrigen Kaliumbicarbonatlösung sich darstellen lässt. Dabei geht das Phloroglucin vollständig in das Kalisalz dieser Säure über, welches beim Erkalten in prachtvollen Nadeln auskrystallisirt. Die Säure kann daraus durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Hiernach wird die bislang nicht wohl ausführbare Reinigung des aus Resorcin dargestellten Phloroglucins von beigemengtem Diresorcin auf dem l. c. beschriebenen Wege eine leichte Arbeit.²⁾

Trotz der geringen Mengen des aus Naringenin isolirten Phloroglucins konnte die Monocarbonsäure in genügender Quantität daraus dargestellt werden, um dieselbe mittelst ihrer charakteristischen Eigenschaften (intensiv dunkel violette Färbung mit Eisenchlorid, Löslichkeit in Wasser und herber zusammenziehender Geschmack dieser

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2098 b.

²⁾ K. Albrecht: Ueber einige Pyrogallussäure- und Phloroglucinderivate etc. Inaug.-Dissert. Berlin 1884.

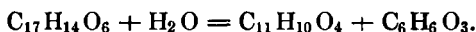
Lösung, Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser unter Rückbildung von Phloroglucin) zu identificiren.

2. Naringeninsäure.

Die bei dem Abfiltriren der Phloroglucinlösung auf dem Filter zurückbleibende Substanz erweist sich bei näherer Untersuchung als eine Säure, die durch wiederholtes Auflösen in kalter Natriumcarbonatlösung und Wiederfällen der filtrirten Lösung mit Säure von nicht unbedeutlichen Mengen noch unzersetzten Naringenins getrennt werden muss und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, farblos und schön krystallisirt erhalten werden kann. Die reine Säure schmilzt unter Zersetzung bei 207°. Sie ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung röthet Lakmus und scheidet die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Durch Zusatz von Eisenchlorid wird sie gelbroth gefärbt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₄		Gefunden
C ₁₁	64.07	64.55 pCt.
H ₁₀	4.85	4.90 »
O ₄	31.08	—
100.00.		

Naringeninsäure und Phloroglucin scheinen die einzigen Zersetzungsprodukte der Einwirkung von siedender Kalilösung auf Naringenin zu sein, wenigstens konnte ausser noch einer kleinen Menge unveränderten Naringenins kein anderer Körper aufgefunden werden. Die Zersetzung vollzieht sich demnach, wie die Verseifung eines zusammengesetzten Aethers unter Aufnahme von Wasser nach der Gleichung:



Die nächste Aufgabe ist nun die Constitution der Naringeninsäure zu ermitteln und es scheint nicht zweifelhaft, dass dies auf demselben Wege zu erreichen ist, welcher sich bei dem Abbau der Hesperetinsäure als zweckmässig erwiesen hat.

Soweit es das nur in sehr geringer Menge zu Gebote stehende Material erlaubte, sind auch in dieser Richtung einige Versuche unternommen worden. In der Absicht die Anzahl der noch in der Säure vorhandenen Hydroxylgruppen durch die Anzahl der eintretenden Methylgruppen festzustellen, wurde die Naringeninsäure der Methylierung unterworfen.

Die Lösung der Säure (1 Molekül) in Methylalkohol wurde mit Kaliumhydrat (2 Moleküle) und Jodmethyl (2 Moleküle) 3—4 Stunden lang (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion der Lösung)

am Rückflusskühler gekocht, und hierauf der Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser in mässiger Wärme abgedunstet. Das abgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung aller noch sauer reagirenden Produkte mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so lange dieselbe noch irgend eine Färbung annahm, und dann der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein rasch erstarrendes Oel, das aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 68° erhalten wurde. Eine Analyse der geringen Quantität ergab Zahlen, welche nahezu für eine Verbindung stimmen, die aus der Naringeninsäure durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen zwei Methylgruppen entsteht. Gefunden wurden 65.9 pCt. Kohlenstoff und 6.15 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{13}H_{14}O_4$ berechnen 66.66 pCt. Kohlenstoff und 5.98 pCt. Wasserstoff.

Das eine dieser Wasserstoffatome muss der Carboxylgruppe, das andere wahrscheinlich einem Phenolhydroxyl angehört haben, so dass man die Substanz wohl als einen Methyläther der Methylnaringeninsäure auffassen kann. Es war zu erwarten, dass der eine der in die Carboxylgruppe eingetretenen Methylreste durch Erhitzen mit Alkalien leicht wieder abgespalten werden könne.

In der That bildet sich beim Kochen dieses Aethers mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz einer Säure (der Methylnaringeninsäure?), die nach dem Abdunsten des Alkohols unter Wasserzusatz, Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags in glasglänzenden bei 169° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Diese Säure zeigt, wie alle die Oxyssäuren, in welchen der Wasserstoff der Phenolhydroxylgruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, keine Färbung mit Eisenchlorid mehr. Durch Natriumamalgam wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung in eine hydrirte bei 127° schmelzende Säure übergeführt.

In wie weit die vorliegenden Versuche einen Einblick in die Natur der Naringeninsäure und ihre Beziehungen zur Hesperetinsäure gestatten, will ich vorläufig nicht erörtern. Die Constitution dieser Säure wird sich ohne Zweifel aus der weiteren Untersuchung dieser Methylnaringeninsäure, aus ihrem Verhalten zunächst gegenüber Oxydationsmitteln, dann aber auch gegenüber nascirendem Wasserstoff und schmelzendem Kali ersehen lassen. Leider musste die Untersuchung hier abgebrochen werden, da alles mir zur Verfügung stehende Material aufgebraucht war. Ich habe die Resultate derselben einstweilen veröffentlicht, weil es längere Zeit dauern wird, ehe ich wieder in Besitz der zur Fortführung der Untersuchung nöthigen Mengen des Glukosids kommen kann. Dr. de Vry hat mir freundlichst die Uebermittlung einer grösseren Quantität in Aussicht gestellt und beabsichtige ich nach Empfang derselben die zur endgültigen Ermittlung der Constitution des Glukosids noch fehlenden Versuche auszuführen.