

der Anissäure und Nitranissäure, Ladenburg¹⁾ ein Bleidoppelsalz der Pyramidobenzoësäure mit der Essigsäure. Ich glaubte die Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Gegenstand lenken zu dürfen, da derartige Doppelsalze sich unter Verhältnissen bilden können, wo ihre Bildung unerwünscht ist und zu Irrthümern Veranlassung geben kann. So ist es mir, wie schon früher erwähnt, nicht unwahrscheinlich, dass Fittica's Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 180° aus einem derartigen Gemisch besteht, zumal er neuerdings zugegeben hat, dass seine Nitrobenzoësäure trotz sorgfältiger Reinigung nicht frei von Benzoësäure war. Meine Versuche über diesen Gegenstand beschränken sich vorläufig auf das beschriebene Bariumsalz, jedoch bin ich damit beschäftigt, sie durch Darstellung einiger anderer Salze zu vervollständigen.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, 31. Dec. 1875.

11. A. Hilger: Ueber Hesperidin.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Jan. 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die ersten Angaben über diesen Körper verdanken wir Brandeo²⁾ und Lebreton³⁾ im Jahre 1828, welche Beide ziemlich gleichzeitig aus den unreifen Früchten der Orangen Hesperidin darstellten. Lebreton, der dasselbe auch in Pomeranzen, Citronen und Limonen fand, stellte es aus den markigen Theilen der Früchte durch Extraction mit Wasser, Concentration des geklärten Saftes, Neutralisation mit Kalkwasser, vollständiges Eindampfen bis zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Ausfällen dieser Lösung mit Essigsäure dar. Auf diese Weise wurde dasselbe als weisses Pulver oder in warzenförmigen Krystallen erhalten.

Im Jahre 1829 arbeitete Widemann⁴⁾ ebenfalls mit unreifen Pomeranzen und isolirte einen Körper, der keinenfalls rein und mindestens sehr stark mit äpfelsaurem Kalk vermischt war. Später hören wir noch Landerer⁵⁾ über den Gegenstand mit wenig verwerthbaren Auhaltspunkten und auch Jonas⁶⁾, der unreife Pomeranzen mit saurem Landwein $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Jahre macerirte, um Hesperidin darzustellen

¹⁾ Diese Berichte VI, 130.

²⁾ Archiv des Apothekervereines, Bd. XXVII.

³⁾ Journ. d. Pharm., Juli 1828.

⁴⁾ Repertor. d. Pharm. Bd. 32.

⁵⁾ Repertor. d. Pharm. Bd. 32.

⁶⁾ Archiv d. Pharm. 1847.

und auch einen Körper erhielt, der mit Lebreton's Hesperidin in seinem allgemeinen Verhalten übereinstimmte. — Angaben von Richter¹⁾ und Ohme²⁾ beziehen sich mehr auf das Stearopton des Bergamottöls und verdienen daher weniger Beachtung. Dagegen bringt uns das Jahr 1866 durch de Vry³⁾ eine Notiz über ein Hesperidin, das aus den Destillationsrückständen von *Citrus decumana* auf Java gewonnen war, in die Hände von Wiggers gelangte und in grösseren Parthien im Will'schen Laboratorium von Dehn⁴⁾ untersucht wurde. Dehn erklärte das Hesperidin für ein Glucosid, das leicht spaltbar sei in Hesperidinzucker und einen Spaltungskörper, der nicht näher untersucht wurde. Der Hesperidinzucker krystallisiert nach Dehn aus Alkohol oder aus einer Mischung von Alkohol und Aether, ist nicht gährungsfähig, von der Zusammensetzung des Mannits, dextrogyn, reducirt alkalische Kupferlösung nur langsam und liefert mit Salpetersäure keine Oxalsäure. Auch sind Beziehungen zwischen dem Hesperidinzucker und dem ätherischen Oele der Blüthen der Orangen in dieser Arbeit ausgesprochen.

Die werthvollsten Beiträge zur Carakteristik des Hesperidins endlich gab uns Pfeffer⁵⁾), der mich schon im Jahre 1871 persönlich auf das Auftreten von Sphärokristallen in den reifen und unreifen Apfelsineu beim Behandeln mit Alkohol aufmerksam gemacht hatte, Sphärokristalle, welche leicht löslich in verdünnten Alkalien, schwer löslich in Säuren und kochendem Wasser. Pfeffer wies Hesperidin in fast allen Theilen und Blattorganen der Apfelsinen nach, in grösster Menge in den noch unreifen Früchten, ebenso in Citronen, dagegen nicht in den Früchten von *Citrus decumana* und *Bigardia* des Marburger Gartens, ebensowenig in den Früchten von *Citrus vulgaris* Risso aus verschiedenen botanischen Gärten.

Wir verdanken ferner demselben Forscher in dieser Arbeit Versuche über Darstellung und weiteres chemisches Verhalten. Seine Darstellung geschah durch wiederholte Extraction der frischen oder uureifen Apfelsinen in zerquetschtem Zustande mit einer Mischung von Alkohol und Wasser mit kleinen Zusätzen von Kaliumhydroxyd, Uebersättigen dieses Auszuges mit Salzsäure, wodurch das Hesperidin unrein ausgeschieden wird, das durch öfteres Wiederholen dieser Procedur zu reinigen versucht wurde. Pfeffer, dem die pflanzenphysiologische Seite näher lag, bezeichnet das Hesperidin als stickstofffrei und beschäftigte sich nicht weiter mit der Feststellung der chemischen Natur dieses Körpers. Letztere Aufgabe hatte ich mir gestellt, wurde

¹⁾ Jahresbericht f. pract. Pharmac. XIV.

²⁾ Archiv der Pharmac. 53.

³⁾ Jahresbericht f. Pharmacogn. 1866.

⁴⁾ Zeitschrift des Vereines f. deutsch. Zuckerindustrie 1865, Bd. XV.

⁵⁾ Botanische Zeitung 1874.

jedoch mehrfach davon verhindert, eingehendere Versuche zu beginnen. Im Laufe des letzten Jahres war nun Hr. E. Hoffman auf meine Veranlassung mit dem Studium des Hesperidins beschäftigt, dessen Resultate ich zunächst, so weit dieselben feststehen, in Kürze mittheile. Jedoch möge zuvor noch der Notiz Rochleder's (Chem. Centralblatt 1874) gedacht sein, der bei Untersuchung des Hesperidin 2 Körper gefunden haben will, ohne jede spätere Angabe.

Die Versuche zur Darstellung von Hesperidin zeigten zunächst, dass die reifen Apfelsinen eine schlechte Ausbeute liefern und hier nur überhaupt der weisse, parenchymatere Theil der Früchte in Betracht kommen kann. Als bestes Material erwies sich die bittere, unreife, getrocknete Orangenfrucht des Handels (*Poma aurantii immaturi*) mit 5 — 8 pCt. Ausbeute an Hesperidin. Zur zweckmässigen Darstellung selbst kann folgendes Verfahren aufgestellt werden.

Das gröslich gepulverte Material wird zunächst mit kaltem Wasser extrahirt und bierauf wiederholt mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol behandelt, der etwa 1 pCt. Kaliumhydroxyd zugesetzt war. Aus dieser Flüssigkeit wurde das Hesperidin durch Uebersättigen mit Salzsäure in dichten Sphärokristallen ausgeschieden, von gelblicher Farbe, bedeutende Mengen der Mutterlauge einschliessend. Der Reinigungsprocess erfordert vorsichtige Arbeit und wird zuerst durch Lösen des rohen Hesperidins in 5 pCt. Kalilauge in der Kälte eingeleitet. Diese Lösung, mit grösseren Mengen von Alkohol versetzt, scheidet Verunreinigungen in Form brauner, harziger Massen aus, so dass die darüber stehende Lösung heller von Farbe wird und nach Uebersättigung mit Salzsäure fast reine Hesperidinkristalle lieferte. Rein weiss endlich kann das Hesperidin nur durch wiederholtes Auskochen mit Essigsäure enthaltendem Wasser erhalten werden.

Das Hesperidin krystallisiert aus Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren in feinen, weissen, mikroskopischen Nadeln, aus wässriger alkalischer Lösung beim Uebersättigen mit Säuren in Spärokristallen, aus alkoholischer, alkalischer Lösung nach dem Uebersättigen mit Säuren in Nadelaggregaten und Spärokristallen von sehr voluminöser Beschaffenheit. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich (5000 Theile), löst sich dasselbe leichter in Alkohol und besonders heißer Essigsäure, dagegen nicht in Aether, Benzol, fetten oder ätherischen Oelen. Verdünnte Säuren sind beim längeren Kochen sogar ohne Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend unter Rothfärbung, reine Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu anfangs farblosen, später sich gelb und orange färbenden Flüssigkeiten auf. Baryt, Kalkhydrat, Kohlensäure, Alkalien, basisches Blei-acetat wirken mehr oder weniger lösend, Alkohol scheidet Hesperidin aus concentrirten Lösungen in Sphärokristallen weiss aus, Metall-

salze sind ohne fällende Wirkung, alkalische Kupferoxydlösung wird beim Kochen nicht reducirt. Zwei Reactionen verdienen endlich zur Erkennung von Hesperidin noch Erwähnung:

1) Wird Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und nur vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Farbennüancen von Roth zu Violett auf.

2) Werden etwa 0.1—0.2 Grm. Hesperidin mit der 10fachen Menge concentrirter Kalilauge in einer Schale so lange erhitzt, bis beginnende Schmelzung und Entfärbung eingetreten ist, so tritt nach Neutralisation mit einer Säure auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne Färbung ein, oder nach Zusatz von Sodalösung eine durch Grün, Blau, Violett in's Roth übergehende Färbung auf, von gebildeter Protocatechusäure herrührend. (Selbstverständlich wird diese Reaction mit allen Glucosiden getheilt werden, welche mit Kaliumhydroxyd als Endprodukt Protocatechusäure liefern.) Die weiteren Versuche erstreckten sich auf Einwirkung von Fermenten, verdünnten Säuren bei höheren Temperaturen im zugeschmolzenen Rohre, Zersetzung mit Kaliumhydroxyd, Feststellung der Elementar-Zusammensetzung nebst Molecularformel, deren bis jetzt gewonnene Resultate ich einstweilen folgen lasse, da Hr. E. Hoffmann nach Abschluss seiner Arbeiten ausführlicher referiren wird.

1) Das Hesperidin von Brandes, Lebreton, Jonas, Pfeffer ist identisch.

2) Das Hesperidin De Vry's muss entweder als Gemenge oder als ein Drittes von Hesperidin und Murrayin (einen von De Vry beschriebenen Glucoside der Hesperideen) verschiedenes Glucosid betrachtet werden. Der Hesperidinzucker Dehn's hat mit dem Hesperidin Nichts zu thun.

3) Das Hesperidin ist ein Glucosid, welchem die Molecularformel $C_{18}H_{21}O_9$ vorerst gegeben werden darf.

4) Durch Einwirkung verdünnter Säuren spaltet sich Hesperidin in Glucose und einen krystallisirbaren Spaltungskörper von der Molecularformel $C_{12}H_{11}O_4$.

5) Das Hesperidin sowohl, als sein Spaltungskörper durch Säuren, erleiden durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd rasch einen Zerfall des Moleküles; unter den dabei entstehenden Zersetzungprodukten ist ein alkoholartiger, flüchtiger Körper und eine wohlcharakterisirte Säure nachgewiesen. Als Endprodukt der Zersetzung mit Alkalien tritt Protocatechusäure auf.

Zum Schlusse folgen noch die Resultate der Elementaranalyse

von Hesperidin und dem Spaltungskörper durch Säuren. Die einzigen Elementaranalysen, welche bisher in der Literatur erwähnt sind, stammen aus der Arbeit von Pfeffer, welcher bei 130° getrocknetes Hesperidin der Elementaranalyse unterwarf. Bei 2 Bestimmungen fand er:

	C	H
1)	55.70 pCt.	5.98 pCt.
2)	55.63 -	5.90 -

Die Resultate von 4 Verbrennungen von Hesperidin mit Kupferoxyd im Sauerstoffatome lieferten folgende Zahlen:

1) Hesperidin mit Essigsäure gereinigt:

$$\begin{aligned} a) \text{ 0.1235 Substanz} &= 0.2500 \text{ CO}_2 = 56.53 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0641 \text{ H}_2\text{O} = 5.78 \text{ pCt. H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \text{ 0.1060 Substanz} &= 0.2190 \text{ CO}_2 = 56.34 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0544 \text{ H}_2\text{O} = 5.70 \text{ pCt. H} \end{aligned}$$

2) Hesperidin mit Alkohol gereinigt:

$$\begin{aligned} a) \text{ 0.1219 Grm. Substanz} &= 0.2520 \text{ CO}_2 = 56.38 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0631 \text{ H}_2\text{O} = 5.75 \text{ pCt. C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \text{ 0.1392 Grm. Substanz} &= 0.2881 \text{ CO}_2 = 56.45 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0722 \text{ H}_2\text{O} = 5.77 \text{ pCt. H} \end{aligned}$$

Es lässt sich hieraus eine prozentische Zusammensetzung aufstellen von:

C	56.45
H	5.75
O	37.80
	<hr/> 100.00

Die Formel $C_{18}H_{21}O_9$ für Hesperidin verlangt:

C	56.69 pCt.
H	5.52 -
O	37.79 -

Der Spaltungskörper, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 pCt.) bei höherer Temperatur erhalten, gab bei der Elementaranalyse:

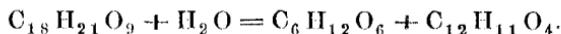
$$\begin{aligned} 1) \text{ 0.1504 Grm. Substanz} &= 0.3605 \text{ CO}_2 = 65.36 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0678 \text{ H}_2\text{O} = 5.01 \text{ pCt. H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \text{ 0.0904 Grm. Substanz} &= 0.2160 \text{ CO}_2 = 65.16 \text{ pCt. C} \\ &= 0.0392 \text{ H}_2\text{O} = 4.81 \text{ pCt. H} \end{aligned}$$

mithin eine procentische Zusammensetzung von:

Die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ verlangt:

C	65.2	C	65.75
H	4.9	H	5.02
O	20.9		
<hr/>			100.0



Erlangen, im Januar 1876.

12. Th. Zincke: Ueber α - und β -Dibenzylbenzol.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten (1873, S. 119) habe ich zwei Körper als Kohlenwasserstoff I. und II. beschrieben, welche ich neben Benzylbenzol (Diphenylmethan) bei der Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Benzol erhalten hatte. Beide Kohlenwasserstoffe zeichneten sich dadurch aus, dass sie in grossen, anscheinend einheitlichen Spiessen zusammenkristallisirten, welche nur schwierig in die betreffenden Componenten zerlegt werden konnten. Bald darauf theilte A. Baeyer (diese Ber. 1873, S. 220) mit, dass er aus Methylal und Benzol durch Einwirkung von Schwefelsäure neben Benzylbenzol in grösserer Menge einen zweiten Kohlenwasserstoff erhalten habe, welcher sich leicht rein darstellen lasse und mit meinem Kohlenwasserstoff I. identisch sein müsse. Dies ist in der That der Fall, ich habe beide Kohlenwasserstoffe, da mir Hr. Baeyer eine grössere Quantität des von ihm erhaltenen Produktes freundlichst zur Verfügung stellte, auf das Genaueste vergleichen und ihre Identität feststellen können. Den zweiten Kohlenwasserstoff konnte Baeyer durch die erwähnte Reaction nicht gewinnen, doch deuten die von ihm beobachteten grossen spiessigen Krystalle darauf hin, dass derselbe ebenfalls, wenn auch nur in sehr geringer Menge, entstanden war.

Ich habe jetzt beide Kohlenwasserstoffe der Oxydation unterworfen, um ihre Constitution, welche durch Analyse und Bildungsweise noch nicht genügend festgestellt erschien, kennen zu lernen. Beide gehen durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Verbindungen über, welche der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ entsprechen; beide charakterisiren sich dadurch als isomere Modificationen des Dibenzylbenzols $C_{20}H_{18}$ für welche ich sie auch in meiner ersten Mittheilung angesprochen habe. Die Oxydation verläuft demnach in der Weise, dass die beiden CH_2 Gruppen in CO Gruppen übergehen und die neu entstandenen Ver-