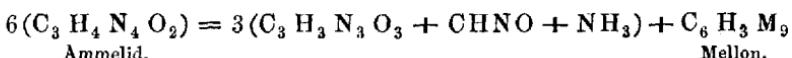
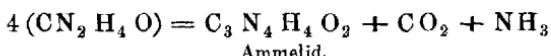


und das Mellon. Dabei wird ausser Ammoniak noch Kohlensäure entwickelt. Wenn auch die Molekularformel der beiden letzten Substanzen nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so ergiebt sich doch aus den von Laurent und Gerhardt¹⁾ dafür gegebenen Bildungsgleichungen:



und aus dem Verhalten dieser Substanzen gegen Säuren und Alkalien, dass ihre molekulare Struktur durch das gleiche Condensationsgesetz bedingt ist, d. h. dass die Kohlenstoffatome im Molekül nicht durch gegenseitige Bindung, sondern durch die Stickstoffaffinitäten verkettet werden.

Bern, im Februar 1876.

64. Emanuele Paternò u. Giovanni Briosi: Ueber Hesperidin.
(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der Mittheilungen des Hrn. Hilger über das Hesperidin, die wir in diesen Berichten (1. Heft dieses Jahres) lasen, sehen wir uns veranlasst, über einige Untersuchungen, die mit demselben Körper im hiesigen Universitäts-Laboratorium vorgenommen wurden, zu berichten.

Schon im vorigen Jahre hatten wir uns vorgenommen, die kristallisierte Substanz, welche Lebreton zuerst aus der Apfelsine gewonnen hatte, und welche noch so unvollkommen bekannt war, etwas näher zu studiren. Nach verschiedenen Vorproben, um den fraglichen Stoff auszuscheiden, entschieden wir uns schliesslich für die Methode, die Pfeffer in der „Botanischen Zeitung“ (Jahrgang 1874, No. 32) angiebt, und welche in Folgendem besteht.

Die zerschnittenen und zerquetschten Früchte werden mit verdünntem Alkohol übergossen (1 Theil Alkohol auf 3 Theile Wasser), Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, nach einem oder besser einigen Tagen abfiltrirt und aus dem Filtrate das unreine Hesperidin, durch Uebersättigen mit Salzsäure, in Form von Sphärokristallen ausgeschieden. Das Hesperidin, mit dessen Untersuchung wir uns beschäftigen, wurde aus den Früchten des gewöhnlichen Baumes *Citrus aurantium Risso* extrahirt; wir haben aber auch Hesperidin in den reifen Früchten des *Citrus limonum*, des *Citrus*

¹⁾ Annales de Chim. et Phys. T. 19, p. 95, 1847.

medica u. a. nachgewiesen. Aus ungefähr 4000 Stück reifen Apfelsinen gewannen wir circa 180 Gr. trockenes, unreines Hesperidin.

Um die Substanz vollkommen rein darzustellen, haben wir mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, da die Angabe von Pfeffer, das durch die oben erwähnte Methode gewonnene, unreine Hesperidin fünf oder sechs Mal durch ein Gemisch von Wasser, Alkohol und Aetzkali zu lösen und durch Säure wieder auszufällen, uns kein vollständig befriedigendes Ergebniss lieferte.

Wir bemühten uns demnach, eine andere Methode ausfindig zu machen, die auf eine ziemlich grosse Menge von Substanz leicht anwendbar und gleichzeitig mit nicht zu grossem Verluste an Material verbunden wäre. Das Hesperidin ist nun aber in Wasser, Alkohol, Aether, Mischung von Aether und Alkohol in verschiedenen Verhältnissen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylalkohol, Chloroform, Benzin, Anisol u. s. w. fast unlöslich, was uns die Aufgabe ziemlich erschwert; nur Essigsäure lieferte uns ein besseres Resultat. Sechzig Gr. der Substanz wurden mit Essigsäure zum Sieden (8 - 10 Minuten lang) gebracht. Der grösste Theil löste sich auf und nach dem Erkalten schied sich zuerst eine harzige, dunkle, formlose Masse ab, die durch Filtriren entfernt wurde. Nach zwei Tagen aber bildete sich dann in dem dunklen Filtrate ein weisser Niederschlag, der aus sehr feinen Nadeln und Sphärokristallen von Hesperidin bestand.

Die Bildung des Niederschlages in der Essigsäurelösung geht sehr langsam vor sich und dauert verschiedene Monate; der Niederschlag selbst aber ist beinahe rein zu neunen. Das so gewonnene Hesperidin haben wir dann neuerdings wieder mit reiner Essigsäure behandelt, um es möglichst rein zu erhalten.

Den Schmelzpunkt der verschiedenen Niederschläge, die sich von der Essigsäurelösung nach und nach schieden, haben wir bei 243° bis 245° C. gefunden, d. h. sehr entfernt von dem, was bisher angenommen wurde (109°), und andererseits aber sehr nahe dem angenommenen Schmelzpunkt des Limonins (244). Das Hesperidin wird beim Schmelzen in eine gelbliche, harzhähnliche, durchsichtige Substanz umgewandelt.

Wir unterwarfen zwei verschiedene Niederschläge der Elementaranalyse und erhielten dabei folgendes Resultat:

C	53.80 pCt.	53.08 pCt.,
H	5.88 -	5.95 -

Stickstoff war nicht nachzuweisen.

Einige vorläufige Untersuchungen haben uns ferner gezeigt, dass das Hesperidin sich leicht in Ammoniak auflöst; wird aber die Lösung zur Trockne verdampft und wieder mit ammoniakalischem Wasser gelöst, dann scheidet sich durch Salzsäure nicht mehr der krystallisierte Niederschlag von Hesperidin aus. Mit Picrinsäure ver-

bindet es sich nicht, mit Chloracetyl erhitzt, verändert es sich zum Theil, aber bestimmte chemische Individuen scheinen sich nicht zu bilden. Eine 3 bis 4 Tage währende Erhitzung auf dem Wasserbade mit Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren hat ebenfalls kein Resultat ergeben.

Das Hesperidin löst sich ziemlich leicht, ausser in Alkalien, auch in Anilin auf; beim Erkalten bildet sich kein Niederschlag von Sphärokristallen, wenn man aber Aether in grosser Menge zusetzt, dann scheidet sich ein sehr reiner Niederschlag von Sphärokristallen ab, den wir jetzt am Begriffe stehen, zu untersuchen.

Obwohl wir unseren Untersuchungen viele Zeit opferten, so befinden wir uns noch am Anfange derselben und machen nur die vorliegende Mittheilung, um anzukündigen, dass wir uns gleichzeitig mit Hrn. Hilger dem Studium des fraglichen Stoffes widmen.

Auch mit dem Studium des Limonins, aus dem Saamen der Früchte des *Citrus aurantium* gewonnen, beschäftigen wir uns und hoffen, bald darüber Mittheilungen zu machen.

65. Emil Berglund: Ueber die Amidosulfonsäure.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium in Lund.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

H. Rose hat durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Schwefelsäureanhيدرید einen Körper dargestellt, welchen er „wasserfreies schwefelsaures Ammoniak“, unter der Formel $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, nannte (Pogg. Annal. XXXII, S. 81). In rein quantitativer Hinsicht unterscheidet sich dieser Körper von gewöhnlichem Ammoniaksulfat durch ein Minus von 1 Mol. Wasser und in qualitativer dadurch, dass in einer wässerigen Lösung desselben das Vorhandensein von Schwefelsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum entdeckt werden kann. In zwei später folgenden Abhandlungen (Pogg. Annal. XLVII, S. 471 und XLIX, S. 183) vervollständigt Rose seine Angaben über den fraglichen Gegenstand und kommt schliesslich zu dem Resultat, dass das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak in zwei isomeren Modificationen, beide daher mit der empirischen Formel $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ auftreten kann, nämlich: 1) Sulphatammon, ein weisser, pulverförmiger Körper, welcher direct durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhيدرید entsteht; leicht in Wasser löslich, aus der Lösung bildet sich durch Zusatz von Bariumchlorid eine geringe Quantität Bariumsulfat; Strontium und Calciumsalz liefern keine bemerkbare Reaction; 2) Parasulphatammon, welches durch Abdampfen aus