

Saliretin und Austritt von  $H_2O$  erklären — dagegen für Hesperidin und Phloridzin, bei denen 2 Benzolkerne mit Glycose in Bindung stehen, kaum so einfache Deutung zu.

Für die obige Molecularformel des Hesperidins  $C_{22}H_{26}O_{12}$  beträgt der Kohlenstoffgehalt 54.9 pCt., der Wasserstoffgehalt 5.4 pCt., gegenüber von mir bei mehrfach wiederholten Verbrennungen gefundenen 55 pCt. und 5.7 pCt. nach dem Trocknen bei  $150^0$ .

Allerdings ist die früher von mir gefundene, sich abspaltende Glycosemenge etwas zu gross für obiges Moleculargewicht; da ich jedoch inzwischen nachgewiesen habe, dass der Spaltungskörper des Hesperidins bei höherer Temperatur in das gleichfalls reducirende Phloroglucin zerfällt, welche Thatsache mir damals unbekannt war, so bedürfen jene Bestimmungen der Wiederholung.

Ich werde hierauf zurückkommen, sobald es mir gelungen ist, die überaus mühsame Darstellung ganz reinen Hesperidins zu werkestelligen.

Das von mir früher eingehaltene Verfahren, wie auch das von Paternò und Briosi versuchte, Krystallisation aus heisser Essigsäure, giebt keine völlige Garantie für die Reinheit des Hesperidins.

Letzteren war die Glycosenatur des Hesperidins noch unbekannt; auch sind concentrirte Säuren nicht ohne Einwirkung auf Hesperidin.

Als einzige sich bewährende Methode habe ich seither die Krystallisation aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen gefunden, ausgeführt in einer grossen, Staub ausschliessenden Glasretorte, beständigem Abdestilliren und Ersatz durch gesättigte Flüssigkeit.

Paterno und Briosi haben den Wasserstoffgehalt des Hesperidins etwas höher, den Kohlenstoffgehalt niedriger gefunden als ich — es scheint jedoch, dass unvollständigeres Trocknen die Ursache hiervon ist — denn solche aus unendlich feinen Nadeln bestehende Körper verlieren, wie schon Hlasiwetz betont hat, oft äusserst schwer und erst im Luftstrom bei  $150^0$  alle hygroskopische Feuchtigkeit.

### 188. Ed. Hoffmann: Hesperidin de Vry; Aurantiin; Murrayin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bei meiner früheren Untersuchung des Hesperidins hatte ich die Ansicht ausgesprochen, dass der Körper, welcher seither mit Hesperidin de Vry bezeichnet wurde, nicht mit dem von mir untersuchten Glycoside (dem Hesperidin Lebreton-Pfeffer's) identisch sein könnte.

Der Güte des Hrn. Professor Flückiger in Strassburg, wie des Hrn. Dr. de Vry aus dem Haag selbst verdanke ich eine Probe jenes Körpers und fand meine damals ausgesprochene Vermuthung bestätigt.

Nach brieflichen Mittheilungen de Vry's wurde diese schön krystallisirende, citronengelbe und wahrscheinlich den bisher noch nicht isolirten Bitterstoff der Orangen (d. s. Aurantiin) repräsentirende Substanz von ihm selbst im Jahre 1857 auf Java aus den Blüthen von *Citrus decumana* dargestellt.

Während die Früchte dieser Hesperidee in Batavia zu den saftigsten und beliebtesten der Tropen gehören, liefert dieselbe Pflanze in den höher gelegenen Theilen Javas, z. B. Bandang etwa 2200 Fuss über dem Meere, gänzlich ungeniessbare Früchte; die Blüthen benutzte de Vry dort zur Gewinnung von vortrefflichem Neroliöl. Aus dem wässerigen Theile des Destillationsrückstandes schieden sich beim Stehen Krystalle aus, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser und Entfernen der färbenden Antheile durch Bleiacetat rein gewonnen wurden.

De Vry erkannte wohl die Glycosidnatur dieses Körpers, hielt ihn aber identisch mit dem von Lebreton beschriebenen Hesperidin.

Eine grössere Menge desselben stellte de Vry früher Blas in Löwen und Will in Giessen zu eingehendem Studium zu Verfügung.

Von Ersterem liegen keine weitere Angaben vor; dagegen wurde in dem Will'schen Laboratorium von Dehn<sup>1)</sup> der bei der Spaltung mittelst Säure entstehende Zucker untersucht, der Spaltungskörper aber nicht weiter berücksichtigt.

Dehn wollte hierbei eine von Glycose verschiedene, mannit-ähnliche Zuckerart gefunden haben und beschrieb solche unter dem Namen Hesperidinzucker.

Ich kann jedoch bereits auf das Bestimmteste entgegenen, dass der bei Spaltung des mir von de Vry übersandten Glycosides resultirende Zucker sich genau wie Glycose verhält und Dehn's Angaben nicht zutreffen.

Zur Charakterisirung des sogenannten Hesperidins de Vry, von dem de Vry ausser der Spaltungsfähigkeit durch Säuren noch die braunrothe Färbung durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , Rotation der Polarisationssebene und Löslichkeitsverhältnisse erwähnt, theile ich aus meiner bereits in Angriff genommenen Untersuchung vorerst Folgendes mit:

Das Hesperidin de Vry krystallisirt in kleinen, schön ausgebildeten Prismen des klinorhombischen Systems von citronengelber Farbe; dasselbe ist in 300 Theilen kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich, so dass gesättigte Lösungen nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei erstarren.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1865, S. 564.

Es ist von intensiv bitterem Geschmack.

Die Substanz schmilzt bei  $171^{\circ}$  ohne Zersetzung. Bei  $100^{\circ}$  verliert sie nahezu 14 pCt. Krystallwasser und wird hierbei undurchsichtig.

$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  erzeugt in Lösungen eine tief braunrothe Phenolreaction.

Verdünnte Säuren spalten leicht bei  $100^{\circ}$  Glycose ab.

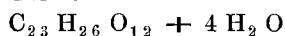
Alkalien lösen den Körper ähnlich wie Hesperidin, doch wird er nach Uebersättigen mit Säuren in Nadeln und nicht in den für das Hesperidin so charakteristischen inulinähnlichen Sphärökrystallen wieder ausgeschieden.

Mit  $\text{K} \text{H} \text{O}$  geschmolzen entsteht nicht, wie bei Hesperidin Protocatechusäure, sondern ein mit  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  zwar ebenfalls eine grüne Phenolreaction zeigendes, jedoch noch nicht näher untersuchtes Zersetzungsprodukt. Zwei übereinstimmende Verbrennungen ergaben mir für die bei  $120^{\circ}$  getrocknete Substanz:

$$\text{C} = 55.6$$

$$\text{H} = 5.6.$$

und es dürfte deren Zusammensetzung mit Berücksichtigung des Krystallwassers durch die Formel



ausgedrückt werden.

Berechnet.	Gefunden.
$\text{C} = 55.8 \text{ pCt.}$	$\text{C} = 55.6 \text{ pCt.}$
$\text{H} = 5.3 \text{ -}$	$\text{H} = 5.6 \text{ -}$
$\text{aq} = 13.0 \text{ pCt.}$	$\text{aq} = 14.0 \text{ pCt.}$

Das weitere Studium dieses Glycosides, welches zur Unterscheidung von Hesperidin wohl zweckmässig mit Aurantiin zu bezeichnen wäre, behalte ich mir vor, da Hr. Dr. de Vry die Güte besass, das erforderliche Material hierzu in Aussicht zu stellen.

Ich möchte hier aus dessen Mittheilungen noch ferner constatiren, dass auch das dritte bis jetzt bekannte Glycosid der Hesperideen, das Murrayin, von de Vry auf Java aus den Blüten von *Murraya exotica* dargestellt, als Glycosid erkannt wurde und die Zusammensetzung desselben nach Blas Untersuchungen durch die empirische Formel  $\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{O}_{10}$  wiedergegeben wird.

Ein von de Vry dagegen aus den Orangenschalen („*albedo cort. aurans*“) isolirter Körper ergab sich nach meiner Untersuchung als reines Hesperidin.

Um die Beziehungen der verschiedenen hier zunächst in Betracht kommenden Bestandtheile der Hesperideen klar zu legen, möge folgende Zusammenstellung gegeben sein:

- 1) Hesperidin (Lebreton-Pfeffer) in fast allen Pflanzentheilen von *Citrus aurantium*, *Limetta* nachgewiesen, wahrscheinlich auch in anderen Citrusarten.

Schmelzpunkt bei  $245^{\circ}$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich; von weisser Farbe.

Phenolreaction durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  braunroth;

Zusammensetzung =  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ .

- 2) Aurantiin (Hesperidin de Vry) in den Blüten von *Citrus decumana* enthalten;

Schmelzpunkt bei  $171^{\circ}$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich; von citronengelber Farbe.

Phenolreaction braunroth;

Zusammensetzung =  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

- 3) Murrayin in den Blüten der *Murraya exotica* enthalten;

Schmelzpunkt bei  $170^{\circ}$  (Blas).

Phenolreaction blaugrün;

Zusammensetzung =  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ .

- 4) Limonin (?) in den Samen verschiedener Citrusarten, von Weltzien und Bernays untersucht;

Zusammensetzung unsicher.

Schmelzpunkt nahezu der des Hesperidins bei  $245^{\circ}$ .

Ueber das Limonin, dessen Glycosidnatur bis jetzt noch nicht nachgewiesen wurde, darf man hoffen durch Paternò und Briosi, die sich mit dem Studium dieses Körpers beschäftigen<sup>1)</sup>, weiteren Aufschluss zu erhalten; es wird dann vielleicht auch möglich sein, über die physiologische Bedeutung obiger Glycoside im Stoffwechsel der Hesperideen, welche Pfeffer<sup>2)</sup>, ohne die chemische Natur derselben zu kennen, zu deuten versuchte, nicht uninteressante Schlussfolgerungen zu ziehen.

## 189. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

### XXXIII. Einwirkungen von alkoholischer Ammoniaklösung auf substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bei Gelegenheit der näheren Untersuchung eines zweifach gebromten Diphenylharnstoffs, der durch directe Bromirung des Diphenylharnstoffs erhalten wird, war ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mählmann (Lieb. Ann. 179, 127) zu der interessanten Reaction gekommen, dass alkoholische Ammoniaklösung diese Verbindung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$ . geradauf in 2 Mol. Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 252.

<sup>2)</sup> Botanische Zeitung 1874, S. 481—524.