

Im Hinblick auf die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen kann man es wohl für wahrscheinlich erklären dass das Paragalactin ein nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetztes Kohlehydrat ist. Den sicheren Beweis dafür beizubringen, ist deshalb schwierig, weil man kein Mittel besitzt, um das Paragalactin unverändert von den neben ihm vorhandenen Substanzen zu trennen und für sich zu untersuchen. Die oben beschriebenen Substanzen, welche wir bei Einwirkung von Weinsäure, kalter verdünnter Salzsäure und heißer verdünnter Kalilauge auf das Paragalactin erhielten, sind doch wohl sämmtlich als Umwandlungsproducte desselben anzusehen.

Ueber den Ort, an welchem das Paragalactin in den Lupinensamen sich findet, gab eine mikroskopische Untersuchung Aufschluss, welche Herr Prof. C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte vorzunehmen die Güte hatte. Es zeigte sich, dass die genannte Substanz in den Verdickungsschichten der Endospermzellen enthalten ist.

Wir werden uns angelegen sein lassen, zu prüfen, ob das Paragalactin auch noch in anderen Samen sich findet und werden auch die Umwandlungsproducte desselben noch weiter untersuchen.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

71. W. Will: Ueber das Naringin.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar 1887.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in dieser Zeitschrift über eine Untersuchung berichtet, welche den Abbau des Naringins, eines Glukosids aus den Blüthen von Citrus decumana zum Gegenstand hatte. Es wurde nachgewiesen, dass das wasserlösliche Spaltungsproduct, welches beim Erwärmen des Naringins mit verdünnten Säuren entsteht, identisch ist mit Isoduleit und dass der hierbei entstehende, in Wasser nicht lösliche Körper, das Naringenin, wenn man ihn in concentrirter Natronlauge kocht, zerfällt in Phloroglucin und Naringenisäure, welch' letztere aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde.

Es wurde damals auch versucht durch einige Reactionen diese Säure näher zu charakterisiren, doch war das zu Verfügung stehende

Material nicht ausreichend, um die Frage nach der Constitution derselben endgültig beantworten zu können.

Inzwischen hat sich Herr Dr. de Vry auf das freundlichste bemüht, mir die Mittel zur Beendigung der Arbeit zu verschaffen und seiner gütigen Vermittelung habe ich es zu danken, dass Herr van Leersum, der Director der Gouvernements-Chinapflanzungen in Bandong auf Java meine Wünsche nach neuen Naringinmengen erfuhr. Derselbe liess in dankenswertester Gefälligkeit sofort eine grosse Quantität von Blumen von Citrus decumana, welche gerade in voller Blüthe stand, sammeln und sorgfältig trocknen und schon im Februar war ich im Besitz von 30 k der getrockneten Blumen.

Es ist mir eine Freude, diesen beiden Herren für ihre freundliche Unterstützung mit dieser Untersuchung danken zu können.

Die Blumen wurden genau in der Weise auf Naringin verarbeitet, welche de Vry im Jahre 1857 beschrieben hat, und über welche ich schon d. Ber. XVIII, 1313 berichtet habe. Da mir so umfangreiche Gefäße, um solche Quantitäten des Rohproducts zu verarbeiten, nicht zur Verfügung standen, hat Herr H. Born, dem ich schon so vielfach für seine Unterstützung bei meinen Arbeiten zu danken habe, die Extraction in der Simon'schen Apotheke ausgeführt. de Vry gibt an, dass etwa 2 pCt. Naringin in den völlig aufgeblühten und dann getrockneten Blumen enthalten sind. Wir haben bei sorgfältigster Extraction 600 g des lufttrockenen Glukosids erhalten, müssen also die von de Vry gemachte Angabe vollkommen bestätigen.

Die zahlreichen Analysen des bei 120° getrockneten Materials bestätigen die schon früher angegebenen Zahlen. Sie ergeben als Mittel:

C	55.45	pCt.
H	5.73	"

Aus diesen Zahlen wurde früher auf die Zusammensetzung C₂₆H₂₈O₁₂ geschlossen.

Berechnet

C	55.62	pCt.
H	5.64	"

Es hat sich indess durch die vorliegende Untersuchung herausgestellt, dass dem Naringin die Zusammensetzung C₂₁H₂₆O₁₁ zukommt. Dafür berechnet sich:

C ₂₁	55.51	pCt.
H ₂₆	5.73	"
O ₁₁	38.76	"
	100.00	pCt.

Das Naringin, wie man es durch Umkristallisiren aus Wasser erhält, entspricht lufttrocken der Zusammensetzung C₂₁H₂₆O₁₁ + 4H₂O.

Es verliert über Schwefelsäure im Exsiccator 3 Moleküle Wasser.

Ber. für Verlust von 3 Mol. H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 13.2	I. 13.11 II. 13.30 pCt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Ber. für C ₂₁ H ₃₆ O ₁₁ + 1 H ₂ O	Gefunden
C 53.39	53.29 52.91 pCt.
H 5.93	5.61 5.70 ,

Dasselbe verlor beim Trocknen bei 120° noch:

Gefunden	Berechnet
H ₂ O 3.52	3.84 pCt.

Das vollkommen reine Naringin ist weiss und löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser zu einer schwach gelblichen Lösung. Ueber das optische Verhalten dieser Lösung habe ich schon die Angaben von de Vry in der letzten Arbeit mitgetheilt.

Meine Bestimmungen, welche ich mit bei 120° getrocknetem also ganz wasserfreiem Material ausgeführt habe, ergaben ein grösseres Drehungsvermögen des Glukosids. Ich habe die Drehung in wässriger Lösung und in alkoholischer Lösung studirt. Das erstere ist trotz der fast völligen Unlöslichkeit des Naringins in kaltem Wasser möglich, weil sich dasselbe nur sehr langsam aus in der Wärme dargestellter und dann abgekühlter wässriger Lösung abscheidet.

1.023 g zu 50 cbcm in Wasser gelöst drehen bei 17° im Soleil-Scheibler in einer Röhre von 2 Decimeter 10° nach links; daraus berechnet sich $\alpha_D = 84.5$.

In alkoholischer Lösung fand ich die Drehung noch stärker.

3.6494 g zu 50 cbcm in absolut. Alkohol bei 17° gelöst drehten im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einer 200 mm Röhre 37° nach links. Daraus ergiebt sich $\alpha_D = 87.6$.

Im Besitze solcher Mengen der Substanz wurden zunächst die Angaben über die Eigenschaften der reinen Verbindung controllirt und im Allgemeinen bestätigt. Die Zersetzung des Glukosids geschah im Wesentlichen nach dem früher beschriebenen Verfahren.

Nur hat es sich als zweckmässig erwiesen statt einer 20 procentigen eine nur 2 bis 3 prozentige Schwefelsäure anzuwenden und die Lösung des Naringins in dieser Säure 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen, so dass sie nicht zum Sieden kommt. Man erhält dann das Naringenin in einer Ausbeute von nahezu 45 pCt. als fast weisse Krystallmasse, welche nach 1 bis 2 maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein ist. Die vom Naringenin abgetrennte wässrige Lösung ist schwach gelb gefärbt und liefert nach der Neutralisation mit Baryumsulfat ein farbloses Filtrat, welches auf dem Wasserbade zu einem Syrup eingedampft werden kann, aus dem sich nach längerem Stehen die Isodulcit-krystalle direct abscheiden.

Ueber den Isodulcit habe ich meinen früheren Beobachtungen nichts Neues hinzuzufügen, abgesehen von der Prüfung der Lösung auf ihr Vermögen die Polarisationsebene zu drehen, welche schon Dehn ausgeführt und ich jetzt mit ganz reinem Material wiederholt habe.

6.2914 g in Wasser gelöst zu 25 ccm drehten im Soleil-Scheiblerschen Apparat in einem Rohr von 200 mm Länge 12° nach rechts, daraus berechnet sich $\alpha_D = + 8.2$. Dehn fand für den Naringinzucker + 8. Liebermann für den Isodulcit aus Xanthoramin + 8.07. Die Resultate bestätigen die Angaben Dehn's und die Identität des Naringinzuckers mit Isodulcit und ergänzen so meine frühere Mittheilung.

Eingehender als in meiner letzten Arbeit, in welcher mir nur wenige Gramme zur Verfügung standen, konnte ich jetzt das Naringenin studiren und so theils die früheren Angaben verbessern, theils die Versuche ausführen, von welchen ich mir damals eine Aufklärung der chemischen Natur der Verbindung versprach.

Das ganz reine Product zeigt die in der ersten Abhandlung beschriebenen Reactionen, der Schmelzpunkt wird aber etwas höher gefunden, nämlich zu 248°; bei dieser Temperatur tritt gleichzeitig Zersetzung ein.

Die Analysen ergaben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt.

Gefunden:

C	66.06	66.10	66.01	66.19	65.86	65.84	65.77	pCt.
H	4.89	5.40	4.81	5.2	4.78	4.87	4.66	»
Ber. für $C_{21}H_{26}O_{11}$ — $C_6H_{14}O_6 = C_{15}H_{12}O_5$								
C 66.18								
H 4.41								

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Naringenin in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen, welche nicht mehr den so intensiv bitteren Geschmack des Naringins zeigen.

Die Zersetzung des Naringenins in Phloroglucin und Naringeninsäure geschieht am zweckmäßigsten genau nach der früher beschriebenen Methode. Herr Stud. Eigel hat darnach grösste Mengen ganz reinen Phloroglucins dargestellt und dasselbe analysirt. Es ist vollständig identisch mit dem Phloroglucin aus Hesperidin, wurde wie jenes durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in schön krystallisierten farblosen Tafeln erhalten, welche im Schmelzröhren bei 209° bei raschem Erhitzen bei 117° schmolzen¹⁾. Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. |Die Wasserbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_6O_3 + 2aq$	Gefunden
H_2O 22.22	22.41 pCt.

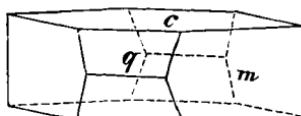
¹⁾ Siehe auch Baeyer, diese Berichte XIX, 2186.

Die bei 100° getrocknete Verbindung lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

	Theorie	Versuch
C ₆	72	57.14
H ₆	6	4.76
O ₃	48	38.10

Hr. Dr. Wülfing hat auf meine Bitte die aus ätherischer Lösung gewonnenen, wasserhaltigen Krystalle des Phloroglucins einer Untersuchung unterworfen, welche das folgende Resultat ergeben hat.

Phloroglucin aus Naringenin.



Aus Aether krystallisiert. Schmp. 117°.

Krystalsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.8246 : 1 : 3.4172.

Die beobachteten Formen lassen sich deuten als c = o P (001), m = ∞ P (110), q = P ∞ (101);

	beobachtet	berechnet
m : m = 110 : 110	79° 1'	—
q : q = 101 : 101	27° 8'	—
m : q = 110 : 101	41° 36'	41° 25'.

Spaltbarkeit nach ∞ P ∞ (100) vollkommen.

Ebene der optischen Axen o P (001).

Erste Mittellinie a.

2 Ea für Li-Licht	62° 58'
» Na- »	63° 49'
» Tl- »	64° 34'.

Doppelbrechung negativ.

Pleochroismus kräftig; a fast farblos, b bräunlich gelb, c hellgelb, also Absorption b > c > a.

Die mehr oder minder intensiv honiggelb gefärbten Krystalle zeigen nach o P (001) dick taselförmigen Habitus. Die Prismenflächen sind am wenigsten gut ausgebildet, besonders bei den vielleicht durch grösseren Gehalt an Mutterlauge stärker gefärbten Krystallen. Bei diesen weichen deshalb infolge einer Krümmung gegen o P (001) die gemessenen Winkel ∞ P (110) : o P (001) nicht unerheblich von 90°, während die Zone c : q, sowie der Winkel ∞ P ∞ (100) (Spaltungsfläche): o P (001) durchaus befriedigende Werthe lieferte. Aus dem optischen Verhalten geht jedoch mit genügender Sicherheit das rhombische System hervor.

Naringeninsäure ($C_9 H_8 O_3$).

Diese Säure wird am einfachsten gereinigt, indem man die aus der alkalischen Phloroglucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Krystalle einmal in kalter Natriumbicarbonatlösung aufnimmt, das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt und die krystallinische Fällung aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Bei diesem Verfahren zeigte es sich, dass nach dem Erkalten einer heißen wässrigen Lösung, auch wenn nur ganz reines Material bei der Anfertigung derselben verwandt wurde, stets zweierlei Kystalle ausgeschieden waren; neben schweren körnigen Krystallaggregaten fanden sich, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, feine, seideglänzende Nadeln. Beide Arten von Krystallen hatten denselben Schmelzpunkt und die durch mechanische Auslese mühsam getrennten beiden Formen zeigten stets wieder das ganz gleiche Verhalten beim Umkrystallisiren. Dasselbe fand schliesslich seine Erklärung in der merkwürdigen Wahrnehmung, dass die Säure aus heißer wässriger Lösung im wasserfreien Zustand, aus kalter wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisiert, so dass beim allmählichen Abkühlen beide neben einander sich ausscheiden, und in der That gelang es, nachdem dies erkannt worden war, leicht einerseits die wasserfreie Form rein zu erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung und Abfiltriren des Niederschlags mit Hülfe eines Heisswasserrichters, andererseits die wasserhaltige Form im reinen Zustand zu isoliren durch starke Abkühlung bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösungen.

Die Analysen ergaben:

Berechnet für $C_9 H_8 O_3$		Gefunden			
$(= C_{15} H_{12} O_5 - C_6 H_6 O_3 + H_2 O)$		I.	II.	III.	IV.
C_9	65.86	65.82	66.02	65.92	65.36 pCt.
H_8	4.88	5.02	5.17	5.16	5.32 *
O_3	29.26				

Wasserbestimmung in der aus kalter wässriger Lösung sich ausscheidenden Säure:

Berechnet		Gefunden	
für $C_9 H_8 O_3 + H_2 O$		I.	II.
$H_2 O$	9.9	9.91	9.75 pCt.

Die Säure schmilzt bei 207° . Mit Eisenchlorid gibt sie eine gelb bis rothbraune Färbung.

Hydronaringeninsäure ($C_9 H_{10} O_3$).

Lässt man Naringeninsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam einige Stunden stehen, so geht sie schon in der Kälte über in eine um 2 Wasserstoffatome reichere Säure, welche bei 126° schmilzt,

in kaltem Wasser mässig, in warmem Wasser leicht löslich ist und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung giebt.

Analyse:

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₃	Gefunden
65.06	64.67 pCt.
6.02	6.37 »
38.92	— »
100.00.	

Methylnaringeninsäure (C₁₀H₁₀O₃).

Die Naringeninsäure lässt sich, wie schon früher erwähnt, leicht methyliren.

5.5 g der Säure werden in Methylalkohol gelöst und mit 2.8 g Kalihydrat und 7.1 g Jodmethil bis zum Eintritt der neutralen Reaction am Rückflusskühler erhitzt; aus der mit Wasser versetzten und schwach alkalisch gemachten Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether der schon früher kurz beschriebene neutrale Dimethyläther der Naringeninsäure erhalten. Die reine Substanz schmilzt exakt bei 90°.

Die Analysen ergaben:

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C 68.7	67.8 pCt.
H 6.25	6.4 »

Diese Verbindung lässt sich leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali, das so lange fortgesetzt wird, als durch Wasser in der Lösung noch ein Niederschlag hervorgerufen wird, verseifen.

Bei diesem Process wird die eine der während der Methylierung aufgenommenen Methylgruppen wieder abgespalten und es entsteht das Kalisalz der Mono-Methylnaringeninsäure. Die Säure wird aus der wässrigen Lösung ihres Kalisalzes mit Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält sie so leicht in schönen, glänzenden, wasserfreien Krystallen, welche bei 169° schmelzen und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen liefern:

Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Gefunden
I.	II.
C 67.40	67.47 67.28 pCt.
H 5.62	6.00 5.99 »

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein weisses, lichtbeständiges Salz, welches aus siedendem Wasser umkristallisiert werden kann, auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in wasserfreiem Zustande ausscheidet und bei der Analyse folgendes Resultat giebt:

Ber. für C ₁₀ H ₉ AgO ₃	Gefunden
Ag 37.80	37.44 pCt.

Oxydation der Methylnaringeninsäure.

Die Idee einer Verwandtschaft der Naringeninsäure mit der Hesperetinsäure liess vermuten, dass auch der Naringeninsäure eine Zimmtsäure zu Grunde liege, eine Annahme, welche durch die Fähigkeit 2 Atome Wasserstoff zu addiren unterstützt wurde. Die Oxydation musste dann den entsprechend substituirten Benzaldehyd resp. die entsprechende Benzoësäure liefern. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollzogen.

3.4 g Säure wurden in möglichst wenig kohlensaurem Natron gelöst, auf 0.3 L verdünnt, auf 60° erwärmt und allmählich eine 60° warme Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 0.8 L Wasser hinzugefügt. Man erhält ein farbloses, wasserhelles Filtrat, das nach dem Eindampfen auf Zusatz von Schwefelsäure eine schön krystallisierte Säure ausscheidet.

Der rückständige Braunstein wird mit Alkohol ausgekocht und liefert so ein neutrales Product, welches auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit eine farblose, krystallisierte Bisulfitverbindung giebt. Die wässrige Lösung derselben wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aldehyd durch kohlensaures Natron wieder in Freiheit gesetzt. Man erhält ein farbloses, bei 248° siedendes Oel, das den intensiven Geruch nach Anisaldehyd hat. Die Analyse zeigt, dass in der That, als Hauptproduct der Oxydation diese Verbindung entstanden ist.

Ber. für C ₈ H ₈ O ₂	Gefunden
C 70.59	69.72 pCt.
H 5.88	6.36. »

Die bei der Oxydation gebildete Säure krystallisiert in langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln aus der alkoholischen Lösung aus, sie schmilzt bei 175° und lässt sich ohne Zersetzung sublimieren. Oft ist sie mit noch etwas unveränderter Methylnaringeninsäure unreinigt, von der sie durch fractionirte Krystallisation getrennt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die für die Formel der Anissäure berechneten Zahlen:

Ber. für C ₈ H ₈ O ₃	Gefunden
C 63.15	63.21 63.12 pCt.
H 5.26	5.59 5.40 »

Die Entdeckung, dass bei der Oxydation der Methylnaringeninsäure nichts anders als Anisaldehyd und Anissäure auftreten, führt sofort zur Erkenntniss der Natur der Naringeninsäure selbst.

Die Anissäure ist eine Paramethoxybenzoësäure. Die Methylnaringeninsäure, aus welcher sie durch Aboxydation von 2 CH entstanden ist, ist die entsprechende Zimmtsäure, die Paramethylcumarsäure, die Naringeninsäure endlich ist nichts anders als Paracumarsäure.

Die Paracumarsäure ist schon lange bekannt und schon nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt worden. Zuerst hat sie **Rochleder**¹⁾ aus der Aloe durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in allerdings sehr geringer Ausbeute erhalten. Dann hat 1865 **Hlasiwetz**²⁾ gezeigt, dass sie sich auch beim Behandeln von Aloe mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Später ist die Säure durch **Tiemann** und **Herzfeld**³⁾ mittelst der Chloroformreaction aus Paraoxybenzaldehyd, von **Jobst** und **Hesse**⁴⁾ aus der Cotorinde durch Ausziehen mit Aether und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Kalilauge und von **Gabriel**⁵⁾ aus Paraamidoziunmtsäure durch Diazotirung dargestellt worden. Die als Schmelzpunkt angegebenen Zahlen und die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit dem, was ich für die Naringeninsäure beobachtet habe.

Nur **Rochleder** hat gefunden, dass die Säure aus wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisiert, und **Hlasiwetz** findet in diesem Verhalten der von **Rochleder** untersuchten Verbindung sogar einen wesentlichen Unterschied von demjenigen der Säure, welche er dargestellt, so dass ihm die Identität derselben trotz völliger Uebereinstimmung der übrigen Eigenschaften zweifelhaft erscheint. Die oben beschriebene Wahrnehmung, dass die Säure aus kalter, wässriger Lösung mit Wasser, aus heißer ohne Wasser krystallisiert, liefert den Schlüssel zur Lösung des scheinbaren Widerspruchs in der Beobachtung der beiden Gelehrten und tilgt jeden Zweifel an der Identität der Naringeninsäure und der Paracumarsäure.

Auch die aus letzterer von **Malin**⁶⁾ und von **Hlasiwetz**⁷⁾ erhaltene Hydroparacumarsäure ist, soweit Angaben über sie vorliegen, identisch mit der Hydronaringeninsäure. Die Methylparacumarsäure ist von **W. H. Perkin**⁸⁾ durch Condensation von Anisaldehyd mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhalten worden und sowohl die Eigenschaften der Säure selbst, wie auch diejenigen ihres Methylathers sind von ihm genau beschrieben worden. Sie stimmen mit denjenigen, welche die Methylnaringeninsäure und ihr Methylather zeigen, völlig überein. Zur besseren Uebersicht stelle ich die Angaben über die Eigenschaften der bekannten Derivate der Paracumarsäure und Naringeninsäure tabellarisch zusammen.

¹⁾ **Rochleder**, Ann. Chem. Pharm. 136, 35.

²⁾ **Hlasiwetz**, Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

³⁾ **Tiemann** und **Herzfeld**, diese Berichte X, 65.

⁴⁾ **Jobst** und **Hesse**, diese Berichte X, 249.

⁵⁾ **Gabriel**, diese Berichte XV, 2301.

⁶⁾ Bull. soc. chim. IX, 503.

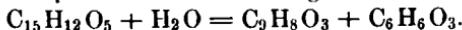
⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 352.

⁸⁾ Jahresberichte 1877, 792.

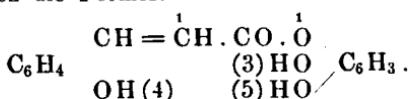
	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Reaktionen mit Fe ₂ Cl ₆	Löslichkeit in Krystallform
Paracumarsäure	C ₉ H ₈ O ₃ + H ₂ O	206°	rothbraune Färbung	wasserhaltig lange dünne Nadeln.
Naringenisäure	C ₉ H ₈ O ₃ + H ₂ O	207°	desgl.	wasserfrei körnige Krystalle.
Hydroparacumar-säure	C ₉ H ₁₀ O ₃	126°	blaugrüne Färbung	{ derbe Prismen.
Hydronaringenis-säure	C ₉ H ₁₀ O ₃	126°	desgl.	{
Methylparacumar-säure	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	169°	keine Färbung	glänzende Nadeln.
Methylnaringenis-säure	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	169°	desgl.	{
Methylparacumar-säuremethyläther	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	89°–90°	desgl.	Blättchen mit Perlmuttenglanz.
Methylnaringenis-säuremethyläther	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	90°	desgl.	{

Von Hrn. stud. Eigel sind noch eine Anzahl Derivate der Naringenisäure dargestellt worden, welche sie unzweifelhaft als Oxy-zinmtsäure charakterisiren und hat derselbe die entsprechende Untersuchung auch auf die noch wenig studirte Paracumarsäure ausgedehnt. Die Resultate welche Hr. Eigel bald selbst mittheilen wird, weisen eine völlige Uebereinstimmung im Verhalten beider Säuren nach.

Somit ist also festgestellt, dass die Naringenisäure identisch ist mit der Paracumarsäure. Die Säure ist neben Phloroglucin aus dem Naringinin erhalten worden durch Kochen mit Kalilauge unter Wasseraustritt entsprechend der Gleichung:



Da das Naringinin nicht mehr die ausgesprochen sauren Eigenschaften der Naringenisäure zeigt, so kann es keine freie Carboxylgruppe mehr enthalten, es ist daher zu betrachten als der Phloroglucinester der Paracumarsäure und seine Zusammensetzung lässt sich wiedergeben durch die Formel:



Das Naringinin endlich liess sich durch verdünnte Schwefelsäure spalten in Naringinin und Isodulcit, und zwar fand diese Spaltung in ganz analoger Weise wie die des Hesperidins statt, ohne dass Wasser aufgenommen wurde. Bezuglich dieser Thatsache muss auf die Be-

trachtungen, welche am Schlusse der Arbeit über das Hesperidin¹⁾ angestellt wurden, verwiesen werden. Die Analysen zeigen, dass dem Naringin die Zusammensetzung C₂₁H₂₆O₁₁ zukommt. Es zerfällt hier-nach bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung:



Die Beziehungen des Naringins zum Hesperidin sind sonach sehr einfache. Während das Hesperidin eine Verbindung von Zucker mit dem Phloroglucinester der Metoxyparamethoxyzimmtsäure (Isoferuläsäure) ist, ist das Naringin eine Isodulcitverbindung des Phloroglucinesters der Paracumarsäure und der aus dem ähnlichen Verhalten der beiden Glukoside und ihrem analogen Vorkommen hergeleitete Schluss auf eine verwandte Constitution hat sich also insofern bestätigt, als in beiden mit Zucker oder Mannit gepaarte Phloroglucinester von Oxy-zimmtsäuren vorliegen.

Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Aesculetin, Daphnetin und Unibelliferon mit Naringenin und Hesperitin eine gewisse Analogie in der chemischen Zusammensetzung zeigen. Alle drei kommen, erstes nachweislich, letztere sehr wahrscheinlich, in der Pflanze mit Zucker gepaart in der Form von Glucosiden vor. In diesen Verbindungen ist, wie im Hesperitin und im Naringenin noch ein Zimmtsäurerest vorhanden. Die beiden ersten leiten sich von einer Trioxyzimmtsäure, Hesperitin von einer Dioxy-, Naringenin und Umbelliferon endlich von einer Monoxyzimmtsäure ab. Alle können betrachtet werden als Phenolester der betreffenden Zimmtsäuren, nur ist im Aesculetin, Daphnetin und Umbelliferon die Aetherifizirung vor sich gegangen zwischen dem in der Orthobeziehung zu der Seitenkette des Zimmtsäurerest stehenden Phenolhydroxyl und der Carboxylgruppe; es sind hydroxylirte Cumarine. Im Hesperitin und Naringenin befinden sich die Hydroxyle in der Meta- oder Parabeziehung zum Acrylsäurerest. Nur in der Orthostellung scheint eine lactonartige Bindung zwischen Carboxyl und Phenolhydroxyl leicht möglich zu sein. Daher muss die Esterifizirung in diesem Fall mit einem anderen Phenol statt haben und als solches scheint hauptsächlich das Phloroglucin zu dienen. Was sich bei diesen genannten Producten des Pflanzenlebens als ihnen gemeinschaftlich erweist, scheint auch noch bei einer Anzahl von anderen Glucosiden wenigstens annähernd (z. B. beim Glycyrrhizin, Phloridzin u. a.) sich wiederzufinden.

¹⁾ Diese Berichte XIV, S. 970.