

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 Isodulcit und dass der hierbei entstehende, in Wasser nicht lösliche Körper, das Naringenin, wenn man ihn in concentrirter Natronlauge kocht, zerfällt in Phloroglucin und Naringininsäure, welche 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 dankenswerthester 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 $C_{26}H_{28}O_{12}$ geschlossen.

Berechnet	
C	55.62 pCt.
H	5.64 »

Es hat sich indess durch die vorliegende Untersuchung herausgestellt, dass dem Naringin die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11}$ zukommt. Dafür berechnet sich:

C_{21}	55.51 pCt.
H_{26}	5.73 »
O_{11}	38.76 »
	<hr/> 100.00 pCt.

Das Naringin, wie man es durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält, entspricht lufttrocken der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$.

Es verliert über Schwefelsäure im Exsiccator 3 Moleküle Wasser.

Ber. für Verlust von 3 Mol. H_2O

H_2O 13.2

Gefunden

I. II.
13.11 13.30 pCt.

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

Ber. für $C_{21}H_{26}O_{11} + 1 H_2O$

C 53.39

H 5.93

Gefunden

53.29 52.91 pCt.

5.61 5.70 „

Dasselbe verlor beim Trocknen bei 120° noch:

Gefunden

H_2O 3.52

Berechnet

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 drehen im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einer 200 mm Röhre 37° nach links. Daraus ergibt 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 procentige 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 Isodulcitkrystalle direct abscheiden.

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

6.2914 g in Wasser gelöst zu 25ccm drehen im Soleil-Scheibler'schen 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 Xanthoramnin +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 krystallisirt das Naringenin in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen, welche nicht mehr den so intensiv bitteren Geschmack des Naringins zeigen.

Die Zersetzung des Naringenins in Phloroglucin und Naringensäure geschieht am zweckmässigsten genau nach der früher beschriebenen Methode. Herr Stud. Eigel hat darnach grössere 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 krystallisirten farblosen Tafeln erhalten, welche im Schmelzröhrchen 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.

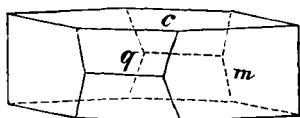
¹⁾ Siehe auch Baeyer, diese Berichte XIX, 2186.

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

	Theorie		Versuch
C ₆	72	57.14	57.11 pCt.
H ₆	6	4.76	5.00 „
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 krystallisirt. Schmp. 117°.

Krystallsystem: rhombisch.

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

Die beobachteten Formen lassen sich deuten als $c = oP(001)$, $m = \infty P(110)$, $q = \bar{P}\infty(101)$;

	beobachtet	berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	79° 1'	—
$q : q = 101 : 10\bar{1}$	27° 8'	—
$m : q = 110 : 101$	41° 36'	41° 25'.

Spaltbarkeit nach $\infty \bar{P}\infty(100)$ vollkommen.

Ebene der optischen Axen $oP(001)$.

Erste Mittellinie a.

2 Ea für Li-Licht 62° 58'

» Na- » 63° 49'

» TI- » 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 $oP(001)$ dick tafelförmigen 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 $oP(001)$ die gemessenen Winkel $\infty P(110) : oP(001)$ nicht unerheblich von 90°, während die Zone $c : q$, sowie der Winkel $\infty \bar{P}\infty(100)$ (Spaltungsfläche): $oP(001)$ durchaus befriedigende Werthe lieferte. Aus dem optischen Verhalten geht jedoch mit genügender Sicherheit das rhombische System hervor.

Naringeninsäure ($C_9H_8O_3$).

Diese Säure wird am einfachsten gereinigt, indem man die aus der alkalischen Phloroglucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure ab- geschiedenen Krystalle einmal in kalter Natriumbicarbonatlösung auf- nimmt, das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt und die krystallinische Fällung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

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 aus- geschieden 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 Wahr- nehmung, dass die Säure aus heisser wässriger Lösung im wasser- freien Zustand, aus kalter wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisirt, 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 Nieder- schlags mit Hülfe eines Heisswassertrichters, andererseits die wasser- haltige Form im reinen Zustand zu isoliren durch starke Abkühlung bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösungen.

Die Analysen ergaben:

Berechnet für $C_9H_8O_3$		Gefunden			
($= C_{15}H_{12}O_5 - C_6H_6O_3 + H_2O$)		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 aus- scheidenden Säure:

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_8O_3 + H_2O$		I.	II.
H_2O	9.9	9.91	9.75 pCt.

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

Hydronaringeninsäure ($C_9H_{10}O_3$).

Lässt man Naringeninsäure in wässriger Lösung mit Natrium- amalгам 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 $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
65.06	64.67 pCt.
6.02	6.37 »
38.92	— »
100.00.	

Methylnaringeninsäure ($C_{10}H_{10}O_3$).

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

5.5 g der Säure werden in Methylalkohol gelöst und mit 2.8 g Kalihydrat und 7.1 g Jodmethyl 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 umkrystallisirt. 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 umkrystallisirt werden kann, auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in wasserfreiem Zustande ausscheidet und bei der Analyse folgendes Resultat giebt:

Ber. für $C_{10}H_9AgO_3$	Gefunden
Ag 37.80	37.44 pCt.

Oxydation der Methylnaringeninsäure.

Die Idee einer Verwandtschaft der Naringeninsäure mit der Hesperetinsäure liess vermuthen, 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 krystallisirte 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, krystallisirte 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 $C_8H_8O_2$	Gefunden
C	70.59	69.72 pCt.
H	5.88	6.36 »

Die bei der Oxydation gebildete Säure krystallisirt in langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln aus der alkoholischen Lösung aus, sie schmilzt bei 175° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Oft ist sie mit noch etwas unveränderter Methylnaringeninsäure verunreinigt, 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 $C_8H_8O_3$	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 Rochleder¹⁾ aus der Aloe durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in allerdings sehr geringer Ausbeute erhalten. Dann hat 1865 Hlasiwetz²⁾ gezeigt, dass sie sich auch beim Behandeln von Aloe mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Später ist die Säure durch Tiemann und Herzfeld³⁾ mittelst der Chloroformreaction aus Paraoxybenzaldehyd, von Jobst und Hesse⁴⁾ aus der Cotoriude durch Ausziehen mit Aether und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Kalilauge und von Gabriel⁵⁾ aus Paraamidozimmtsäure durch Diazotirung dargestellt worden. Die als Schmelzpunkt angegebenen Zahlen und die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit dem, was ich für die Naringensäure beobachtet habe.

Nur Rochleder hat gefunden, dass die Säure aus wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisirt, 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 krystallisirt, liefert den Schlüssel zur Lösung des scheinbaren Widerspruchs in der Beobachtung der beiden Gelehrten und tilgt jeden Zweifel an der Identität der Naringensäure und der Paracumarsäure.

Auch die aus letzterer von Malin⁶⁾ und von Hlasiwetz⁷⁾ erhaltene Hydroparacumarsäure ist, soweit Angaben über sie vorliegen, identisch mit der Hydronaringensäure. Die Methylparacumarsäure ist von W. H. Perkin⁸⁾ durch Condensation von Anisaldehyd mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhalten worden und sowohl die Eigenschaften der Säure selbst, wie auch diejenigen ihres Methyläthers sind von ihm genau beschrieben worden. Sie stimmen mit denjenigen, welche die Methylnaringensäure und ihr Methyläther zeigen, völlig überein. Zur besseren Uebersicht stelle ich die Angaben über die Eigenschaften der bekannten Derivate der Paracumarsäure und Naringensäure 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.

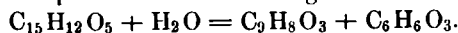
7) Ann. Chem. Pharm. 142, 352.

8) Jahresberichte 1877, 792.

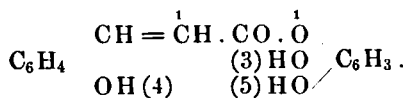
	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Reactionen mit Fe_2Cl_6	Löslichkeit in Krystallform
Paracumarsäure	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	206°	rothbraune Färbung	wasserhaltig lange dünne Nadeln.
Naringeninsäure	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	207°	desgl.	wasserfrei körnige Krystalle.
Hydroparacumarsäure	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	126°	blaugrüne Färbung	derbe Prismen.
Hydronaringeninsäure	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	126°	desgl.	
Methylparacumarsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	169°	keine Färbung	glänzende Nadeln.
Methylnaringeninsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	169°	desgl.	
Methylparacumarsäuremethylether	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$	89°–90°	desgl.	Blättchen mit Perlmutterglanz.
Methylnaringeninsäuremethylether	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$	90°	desgl.	

Von Hrn. stud. Eigel sind noch eine Anzahl Derivate der Naringeninsäure dargestellt worden, welche sie unzweifelhaft als Oxyzimmersäure 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 Naringeninsäure identisch ist mit der Paracumarsäure. Die Säure ist neben Phloroglucin aus dem Naringenin erhalten worden durch Kochen mit Kalilauge unter Wasseraustritt entsprechend der Gleichung:



Da das Naringenin nicht mehr die ausgesprochen sauren Eigenschaften der Naringeninsäure 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 Naringin endlich liess sich durch verdünnte Schwefelsäure spalten in Naringenin und Isodulcit, und zwar fand diese Spaltung in ganz analoger Weise wie die des Hesperidins statt, ohne dass Wasser aufgenommen wurde. Bezüglich 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 $C_{21}H_{26}O_{11}$ 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 Metoxyparamehoxyzimmtsäure (Isoferula- säure) ist, ist das Naringin eine Isodulcitverbindung des Phloroglucin- esters 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 Umbelliferon mit Naringenin und Hesperetin eine gewisse Analogie in der chemischen Zusammensetzung zeigen. Alle drei kommen, ersteres nachweislich, letztere sehr wahr- scheinlich, in der Pflanze mit Zucker gepaart in der Form von Glucosiden vor. In diesen Verbindungen ist, wie im Hesperetin und im Nari- genin noch ein Zimmtsäurerest vorhanden. Die beiden ersten leiten sich von einer Trioxyzimmtsäure, Hesperetin von einer Dioxy-, Nari- genin und Umbelliferon endlich von einer Monoxyzimmtsäure ab. Alle können betrachtet werden als Phenolester der betreffenden Zimmtsäuren, nur ist im Aesculetin, Daphnetin und Umbelliferon die Aetherifizierung vor sich gegangen zwischen dem in der Orthobeziehung zu der Seitenkette des Zimmtsäurerest stehenden Phenolhydroxyl und der Carboxylgruppe; es sind hydroxylirte Cumarine. Im Hesperetin 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 Esterifizierung 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.