

Nicht angegriffen sind die Standgefässe der Säuren (mit Ausnahme der rauchenden Schwefelsäure), des Salpeters, des Natrum bicarbonicum, Alauns und des Kali tartaricum. Letzteres enthält häufig ein Minimum von überschüssigem Weinstein, dessen saure Beschaffenheit den Angriff auf die blanke Kieselfläche des Glases abwehrt.

Eine auffallende, mir nicht erklärliche Erscheinung ist das Angegriffensein der oberen Theile der Innenseite des Glases, in welchem seit 40 Jahren Camphora trita gehalten wird. Um beim Mengen kleiner Portionen Camphor mit arabischem Gummi etc. nicht stets wieder Weingeist zusetzen zu müssen, wird beim Zerreiben und Füllen des Standgefässes ein Ueberschuss von Weingeist angewendet. Der Camphor ist also feucht und scheint in der Weingeistatmosphäre noch leichter an die oberen Theile des Glases zu sublimiren als es sonst der Fall ist. Und diese Theile des Standgefässes erscheinen nun angegriffen! Nicht der Fall ist dies bei dem Gefässe, welches den Camphor zum Zwecke des Handverkaufes in Stücke zerschnitten enthält.

Ich glaubte diese angeführten Thatsachen constatiren zu sollen, nachdem ich in der günstigen Gelegenheit gewesen bin, sie zu beobachten. Möchten sie von Andern erweitert und vervollständigt werden.

Naringin (Hesperidin de Vry).

Von Dr. Ed. Hoffmann, Apotheker in Kandel.

In früheren Mittheilungen über Hesperidin lieferte ich den Nachweis, dass mit diesem Namen zur Zeit zwei gänzlich verschiedene Bestandtheile der Aurantiaceen bezeichnet wurden: jener bereits 1828 von Lebreton in den Orangen nachgewiesene „indifferentere“ Körper und ein in erst verhältnissmässig neuerer Zeit von de Vry, diesem unermüdlichen Forscher auf pharmacognostischem und pflanzenchemischem Gebiete, aus

den Blüten von *Citrus decumana* isolirter Bitterstoff, das sog. Hesperidin de Vry.¹

Während ich nun durch hinreichend zu Gebot stehendes Material in der Lage war, das Hesperidin wie seine Zerstellungsproducte genauer untersuchen zu können,² gestattete dagegen die geringe Menge des Bitterstoffes von *Citrus decumana*, dessen Besitz ich zunächst der Güte des Herrn Prof. Flückiger verdankte, wenig mehr, als die procentische Zusammensetzung zu ermitteln und einige vergleichende Versuche anzustellen.³

Nachdem mir jedoch späterhin von Herrn Dr. de Vry selbst seine bis dahin noch nicht veröffentlichten, ausführlichen Aufzeichnungen über Darstellung und Eigenschaften jenes Bitterstoffes bereitwilligst zur Benutzung übergeben wurde und voraussichtlich eine weitere Bearbeitung nicht so bald möglich sein wird, glaube ich hier eine gesichtete Zusammenstellung und vorläufig abschliessende Beschreibung dieses auch in therapeutischer Beziehung einiges Interesse verdienenden Bestandtheiles der Aurantiaceen nicht unterlassen zu sollen.

Ich fühle mich hierzu um so mehr aufgefordert, weil dabei Gelegenheit geboten ist, die Resultate mühevoller Arbeiten de Vry's, wenn auch erst nach zwei Decennien, in gebührender Weise zur weiteren Kenntniss zu bringen. —

Nach dem Vorschlag von Herrn Prof. Flückiger führe ich den Bitterstoff von *Citrus decumana* unter dem Namen Naringin, aus dem Sanskrit von Naringi, d. i. Orange abgeleitet — auf und hat also Alles, was in früherer Literatur mit Hesperidin de Vry, Hesperidinzucker bezeichnet wird, in Zukunft auf vorangestellten Namen Bezug.

Die früher ausgesprochene Vermuthung, als wäre das Hesperidin de Vry mit dem in den Pomeranzen enthaltenen Bitterstoff (Flavedo, Fructus immatur., Flores Aurantii) —

1) Jahresber. für Pharmacognos. 1866. S. 132.

2) Bericht d. d. chem. Gesellsch. 1876. S. 685.

3) do. 1876. S. 690.

dem noch nicht isolirten Aurantiin (Brandes) — identisch, hat durch neuerdings von de Vry und mir angestellte Versuche keine Bestätigung erhalten und ist aus diesem Grunde auch von der Wahl dieses Namens Abstand genommen worden: de Vry vermochte aus den Blättern von in der Nähe von Haag gezogenen *Citrus decumana* das leicht krystallisirende Naringin abzuscheiden, nicht aber aus den Blüten der Pomeranze. Auch mir gelang seither weder aus den Flores noch Flavedo Aurantii des Handels den Bitterstoff in krystallisirtem Zustande zu erhalten. —

Das Naringin wurde von de Vry zuerst im Jahr 1857 auf Java in beträchtlicher Menge gewonnen und in der Meinung, es wäre das von Lebreton längst entdeckte Hesperidin zu einer eingehenderen Untersuchung an das chemische Laboratorium in Giessen übergeben. Die mit jenem Material von Dehn und Blas begonnene Bearbeitung wurde indess nicht vollendet.

Was darüber jemals in die Oeffentlichkeit gelangte, beschränkte sich auf eine Mittheilung Dehns über den bei der Spaltung des Glykosides resultirenden Zucker, den sog. Hesperidinzucker. Derselbe soll von bekannten Zuckerarten sich abweichend verhalten und verweise ich auf die Originalarbeit.¹ —

Nach den Angaben de Vrys, ist das Naringin fast in allen Theilen von *Citrus decumana* (Pompelmuse) enthalten — am reichlichsten in den völlig entfalteteten Blüten. de Vry fand in getrockneten bis zu 2 Procent, in noch nicht aufgeblühten dagegen nur 0,29 Proc. Die Pompelmuse selbst ist in Java vielfach angebaut und trägt in den nieder gelegenen Theilen, dem Meere angrenzend, herrliche grosse Früchte, die zu den saftigsten und beliebtesten der Tropen gehören.

In den höher gelegenen Landstrichen z. B. Bandong werden die Früchte ungeniessbar, dagegen sind die überaus reich-

1) Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1865. S. 564.

lichen Blüten von vorzüglichem Wohlgeruch: de Vry bestätigte, dass ein einziger Baum gegen 100 Kilog. frischer Blüten zu liefern im Stande sei und dass daraus durch Destillation mit Wasser ein Neroliöl erhalten werde, das dem in Europa — Frankreich, Italien — bereiteten in keiner Weise nachstehe.

Bei der Darstellung des ätherischen Oeles nun machte de Vry die Beobachtung, dass direct aus dem flüssigen Antheil des Destillationsrückstandes beim Erkalten sich der in den Blüten befindliche Bitterstoff in nadelförmigen Krystallen ausschied und somit als Nebenproduct in reichlicher Menge erhalten werden könnte. de Vry glaubte damals diesem Körper um so mehr Beachtung schenken zu müssen, weil derselbe wohl mit Vortheil an Stelle der leichter dem Verderben unterworfenen Flavedo, Fructus Aurantii zu medicinischen Zwecken Anwendung finden möchte.

Die Reingewinnung des Naringins hatte zudem keine Schwierigkeit. Nach einmaligem Auflösen in kochendem Wasser und Entfernen der färbenden Antheile und des Gerbstoffes durch Zusatz von etwas Bleiacetat, krystallisirte beim Erkalten der Flüssigkeit fast reines Naringin heraus. de Vry erhielt solches nach wiederholtem Lösen in Alkohol, Fällen durch Wasserzusatz, zuletzt Krystallisation aus heisser Essigsäure in weissem, dem Chininsulfat ähnlichem Zustande.

Das mir in Hände gekommene Naringin war in grösseren Kryställchen von entschieden citronengelber Farbe und wurde erst beim Trocknen unter Verlust seines Krystallwassers weiss, undurchsichtig. —

Die Krystalle liessen sich selbst mit unbewaffnetem Auge als schiefe rhombische Prismen erkennen. Das Naringin löst sich nach de Vry in etwa 300 Thln. kaltem Wasser auf, in der Wärme dagegen in fast jedem Verhältniss — solche heiss gesättigten Lösungen erstarren oft erst lang nach dem Erkalten, dann aber plötzlich zu einem Krystallbrei und kommt dem Naringin somit die Eigenschaft in hohem Grade zu, übersättigte Lösungen zu bilden.

Rascher noch wie Wasser wirkt Alkohol und Eisessig lösend; letzterer zu fast syrupdicker Flüssigkeit, aus welcher Wasserzusatz das Naringin unzersetzt fällt.

In Chloroform, Aether, ätherischen Oelen, Benzol ist das Naringin unlöslich.

Es schmilzt bei raschem Erhitzen bei 100° in seinem Krystallwasser und verliert davon 14 Procent. Den Schmelzpunkt der entwässerten Substanz fand ich bei 171° C. liegend.

Das Naringin ist von rein bitterem Geschmack. Es ist optisch linksdrehend: de Vry bestimmte für eine Lösung von 4,46 g. in soviel Alkohol, dass der erfüllte Raum 54 C. C. betrug und $\frac{P}{v} = \frac{4,46}{54}$ bei einer Rohrlänge von 300 mm. die Ablenkung der Polarisationssebene = 16°, so dass sich hieraus eine Molecularrotation $[\alpha]_j = 64,57$ ergibt. Gegen Reagentien verhält sich Naringin, wie folgt:

Bleiacetat fällt wässrige Lösungen nicht; basisches Bl. nur heissgesättigte.

Eisenchlorid färbt selbst sehr verdünnte Lösungen braunroth.

Quecksilberchlorid und Silbernitrat bewirken keine Fällung. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Alkalien lösen Naringin unter Gelbfärbung.

Säuren scheiden es aus solchen Lösungen wieder krystallinisch aus; doch wird je nach Dauer der Einwirkung der Alkalien ein Theil des Naringins in ein intensiv gelb gefärbtes Zersetzungsproduct verwandelt. Spuren der Letzteren färben das durch Säure abgeschiedene Naringin citronengelb und sind solche trotz wiederholter Krystallisation kaum mehr davon zu trennen. Es verhält sich also hierin wie Hesperidin — nur ist letzteres vermöge seiner Schwerlöslichkeit durch Auskochen mit Essigsäure von dem gelben Zersetzungsproduct leichter zu befreien.

Mit Metalloxyden geht Naringin lose Verbindungen ein; die der reinen und Erdalkalien werden durch absoluten Alkohol aus wässrigen Lösungen in amorphem Zustande gefällt.

Kalkwasser, das in der Wärme mit Naringin gesättigt wird, erstarrt in der Kälte zur Gallerte. Das Naringin spaltet sich durch Einwirkung verdünnter Säuren leicht beim Kochen.

Nach Dehn bildet sich dabei neben einem nicht weiter untersuchten, krystallisirenden Spaltungskörper ein mannitähnlicher Zucker, der eingangs erwähnte „Hesperidinzucker“.

Die Angaben Dehn's stimmen nicht vollständig betreffs des Verhaltens gegen alkalische Kupferlösung mit der von mir angestellten Bestimmung überein; nach Dehn soll dieser Zucker alkalische Kupferlösung nur unvollständig reduciren und eine scharfe Bestimmung nicht zulässig sein; ich konnte das nicht finden, nachdem die Zuckerlösung durch Ausschütteln mit Aether und Digestion mit etwas Thierkohle vollständig von Naringin und dessen Spaltungskörpern befreit war. Es dürfte das bei einer späteren Bearbeitung Beachtung und Aufklärung finden.

Betreffs des Spaltungskörpers gestattete die geringe Menge, welche mir zu Gebote stand, nicht dessen Zusammensetzung zu ermitteln. Ich konnte jedoch constatiren, dass beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, nicht wie bei Hesperidin Protocatechusäure entsteht. —

Als empirische Formel für Naringin berechnete ich aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung C = 55,6 H 5,6 mit Berücksichtigung des Krystallwassers = 14 Procent

$$C^{23} H^{26} O^{12} + 4H^2 O.$$

Von den übrigen, zunächst hierher gehörenden Bestandtheilen der Aurantieen — Hesperidin, Limonin, Murrayin, ist das Naringin durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Färbung durch Eisenchlorid leicht kenntlich.

Mit Murrayin, einem gleichfalls von de Vry aus den Blüten einer Aurantiacee, der *Murraya exotica*, dargestellten Glykosid,¹ hat das Naringin fast den gleichen Schmelzpunkt = 170° C.

1) Husemann, Pflanzenstoffe p. 708.

Das Murrayin giebt jedoch mit Eisenchlorid eine blau-grüne — Naringin eine rothbraune Färbung. Die Lösungen des Murrayins fluoresciren schön blau, die des Naringins nicht. Von Hesperidin unterscheidet sich letzteres durch seine Löslichkeit in Wasser und bitteren Geschmack. Hesperidin ist in Wasser äusserst schwer löslich und bedarf über 5000 Thle. desselben. Solche Lösungen sind geschmacklos.

Hesperidin schmilzt endlich erst bei 245° C. Den gleichen Schmelzpunkt hat das Limonin. Murrayin, Hesperidin und Naringin stimmen darin überein, dass sie mit Alkalien stark gelb gefärbte Lösungen geben.

Hesperidin, Limonin und Naringin werden von concentr. Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst — betreffs Murrayin ist letzteres nicht erwiesen. —

Zur Berichtigung führe ich schliesslich auf Ersuchen von Herrn Dr. de Vry hier an, dass im Journal de Pharmacie 1876 pag. 488 offenbar nur durch falsche Uebersetzung aus dem Neuen Repert. für Pharmacie 1876 pag. 129 die irrige Angabe sich vorfindet, als wäre das sog. Hesperidin de Vry — also das jetzige Naringin — ein Gemenge von Murrayin und Hesperidin!

Ueber die Löslichkeit des Kalks in Wasser im Hinblick auf die Vorschrift von Aqua phagedaenica.

Von L. C. W. Cocx, Apotheker am Krankenhause zu Rotterdam.¹

Die Menge Calciumhydroxyd, welche Kalkwasser einschliesst, variirt nach den Untersuchungen von Lamy beträchtlich und wirken darauf verschiedene Ursachen ein, unter denen die in Anwendung gebrachte Kalksorte, der moleculäre Aggregatzustand, die Temperatur, bei welcher die Bereitung geschieht und die Zeit des Contacts zwischen Kalk und Wasser die vorzüglichsten sind. Am wenigsten löslich ist der aus dem Carbonat erhaltene Kalk, am löslichsten der durch

1) Aus Haaxman's Tijdschr. voor Pharmacie. Sept. 1878.
Arch. d. Pharm. XIV. Bds. 2. Hft.