

samer als das Anilid der Chlor-essigsäure und der Propionsäure, so daß wir die nach dem Vermischen der Komponenten sich innerhalb von etwa 12 Stdn. bildende, rotbraune Flüssigkeit 14 Tage bei Raum-Temperatur<sup>6)</sup> stehen ließen. Durch Eingießen in Wasser und Zerdrücken der dunklen Masse wurde mit 80% Ausbeute das in Wasser schwerlösliche, gelbe Chlorhydrat von XXIII erhalten und daraus durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ammoniak die freie Base. Sie läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, ist farblos und schmilzt bei 172<sup>0</sup>.

0.1200 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 87.00, H 5.74. Gef. C 87.07, H 5.50.

Das Pikrat bildet lange Nadeln vom Schmp. 188<sup>0</sup>; das in Wasser sehr schwer, in Aceton und Alkohol leicht lösliche, leuchtend gelbe Chlorhydrat zeigt den Schmp. 209<sup>0</sup> (C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 8.40. Gef. Cl 8.43).

Beim 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—200<sup>0</sup> erhält man eine in einer hellgelben, Anilin enthaltenden, sauren Lösung eingebettete dunkle Masse, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt, dabei fast farblos wird und bei 308<sup>0</sup> schmilzt.

0.1320 g Sbst.: 4.85 ccm N (24<sup>0</sup>, 769 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 4.50. Gef. N 4.27.

Das so gewonnene 2-Benzyl-3-phenyl-4-oxy-chinolin (XXIV) ist ähnlich der Oxy-Base XXI in Alkali kaum löslich, wird aber auch von verd. Säuren nicht aufgenommen.

Die Reduktion von XXIII mit Natrium und Alkohol verläuft etwas schwieriger als die Reduktion von XIX: auch bei Anwendung von 20 Atomen Na bleibt bis zu 30% des Ausgangsmaterials unverändert und scheidet sich beim Erkalten der alkohol. Lösung ab. Aus dem Filtrat konnte in der üblichen Weise das mit Wasserdampf flüchtige Anilin und das nicht flüchtige 2-Benzyl-3-phenyl-tetrahydro-chinolin (XXV) isoliert werden. Es geht unter 0.3 mm bei 190—192<sup>0</sup> als hellgelbes, sehr zähes Öl über, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

0.1270 g Sbst.: 0.4116 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 5.3 ccm N (23<sup>0</sup>, 746 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 88.29, H 7.02, N 4.7. Gef. C 88.40, H 6.61, N 4.97.

#### 486. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über den Farbstoff der Sonnenblume (ein Beitrag zur Kenntnis der Blüten-Xanthophylle).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 13. November 1930.)

Obwohl man die Anwesenheit von Farbstoffen des Xanthophyll-Typus C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> in gelben und rotgelben Kelchblättern auf Grund von spektroskopischen Beobachtungen ungezählte Male behauptet hat, ist das weite Gebiet der Blüten-Xanthophylle mit chemischen Methoden bis vor kurzem nicht durchforscht worden. Erst neuestens wurde, angeregt durch die lebhaft entwickelte Carotinoid-Chemie, in dieser Richtung ein Anfang gemacht. So haben P. Karrer und H. Salomon<sup>1)</sup> die Analyse

<sup>6)</sup> Es wird vermutlich durch Anwendung der Temperatur des Brutschrankes möglich sein, diese Zeit wesentlich abzukürzen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 13, 1063 [1930].

eines aus Löwenzahn-Blüten (*Taraxacum officinale*) gewonnenen Xanthophylls mitgeteilt, dessen Eigenschaften mit denen des Blätter-Xanthophylls  $C_{40}H_{56}O_2$  übereinstimmen. Kleine Mengen eines ähnlichen Präparates hat schon früher H. H. Escher<sup>2)</sup> aus *Ranunculus* erhalten.

Zur Unterscheidung von einander nahe stehenden Farbstoffen dieser Reihe hatten wir vor Jahresfrist die Anwendung der polarimetrischen Methode empfohlen und konnten die schon früher vermutete Uneinheitlichkeit des Blatt-Xanthophylls durch Darstellung von analysereinen, sehr verschieden stark rechtsdrehenden Xanthophyll-Präparaten aus Brennesseln beweisen ( $[\alpha]_D = +137^\circ$  bis  $+192^\circ$ )<sup>3)</sup>. In der Folge hat sich die Bestimmung des Drehvermögens auf diesem Gebiete allgemeiner bewährt, und sie darf wohl gegenwärtig als die schärfste Meßmethode zur Diagnose von Xanthophyll-Pigmenten gelten.

Während z. B. der Mais-Farbstoff Zea-xanthin<sup>4)</sup>, der auch in der Judenkirsche (*Physalis Alkekengi* und *Physalis Franchetti*), im Bocksdorn (*Lycium halimifolium*) und im Spindelbaum (*Evonymus europaeus*) vorkommt<sup>5)</sup>, sich in vielen Eigenschaften dem Xanthophyll der Blätter anschließt, kann es durch seine Linksdrehung  $[\alpha]_D = -70^\circ$  rasch erkannt werden<sup>6)</sup>. Weiter zeigen das Blatt-Xanthophyll(-Gemisch) und das aus dem Hühner-Eidotter isolierte Lutein  $C_{40}H_{56}O_2$  nach R. Willstätter und H. H. Escher<sup>7)</sup> bis auf die Schmelzpunkts-Differenz, zum Verwechseln ähnliche Eigenschaften und liefern identische Spektren. Die spez. Drehung des Dotter-Farbstoffes  $[\alpha]_D = +72^\circ$  liegt aber charakteristisch tief<sup>8)</sup>. Die letztere Zahl weicht nur wenig von dem Drehwert des aus Schaf- und Kuhkot gewonnenen Xanthophyll-Präparates ab ( $[\alpha]_D = +80^\circ$ ), das von H. Fischer<sup>9)</sup> isoliert und von P. Karrer und A. Helfenstein<sup>10)</sup> weiter untersucht wurde, und zwar mit dem Ergebnis, daß eine Komponente des Blatt-Xanthophylls mit Lutein identisch zu sein scheint<sup>1)</sup>.

Es war verlockend, nach weiteren natürlichen Xanthophyll-Arten zu fahnden, die abweichend vom Blatt-Xanthophyll drehen. Mit dem schönen Pigment der Sonnenblume (*Helianthus annuus*), dessen Studium bis zu den Arbeiten von E. Frémy und Cloëz<sup>11)</sup> zurückreicht, haben wir uns seit Sommer 1929 beschäftigt und teilen bereits kurz mit, daß die gelben Kelchblätter, neben einer sterin-artigen, krystallisierten, farblosen Verbindung, ein hochschmelzendes Xanthophyll-Isomeres enthalten<sup>12)</sup> (Schmp.  $190^\circ$ , korr., mit langem Thermometer bestimmt). Dieser wohlkrystallisierte Blüten-Farbstoff, dessen Abscheidung und Analyse weiter unten mitgeteilt wird, fiel uns durch seine niedrige Rechtsdrehung auf:  $[\alpha]_D$  beträgt nämlich

<sup>2)</sup> *Helv. chim. Acta* **11**, 752 [1928].

<sup>3)</sup> *B.* **62**, 2226 [1929].

<sup>4)</sup> P. Karrer, H. Salomon u. H. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 790 [1929]; vergl. a. *ibid.* **13**, 268 [1930].

<sup>5)</sup> R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, *B.* **63**, 1489 [1930]; L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, *A.* **481**, 42 [1930]; L. Zechmeister u. K. Szilárd, *Ztschr. physiol. Chem.* **190**, 67 [1930].

<sup>6)</sup> *vergl. Anm. 4.*

<sup>7)</sup> *Ztschr. physiol. Chem.* **76**, 214 [1912].

<sup>8)</sup> P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 86 [1930].

<sup>9)</sup> *Ztschr. physiol. Chem.* **96**, 295 [1915—16].

<sup>10)</sup> *vergl. Anm. 8*, sowie bei P. Karrer u. H. Salomon, *Helv. chim. Acta* **13**, 1063 [1930].

<sup>11)</sup> *Journ. prakt. Chem.* [1] **62**, 269 [1854].

<sup>12)</sup> *Ztschr. physiol. Chem.* **192**, 22 [1930].

+75° und stimmt mit der entsprechenden Konstante des Eier-Luteins (innerhalb der Versuchsfehler) genau überein. Da auch die Eigenschaften zusammenfallen und der Schmelzpunkt sich leicht bis zu 195° (korr.) erhöhen ließ, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der Sonnenblumen- und der Eidotter-Farbstoff identisch sind. Die Helianthus-Blüte scheint das Lutein größtenteils in Form eines krystallisierbaren Esters zu enthalten<sup>13)</sup>.

Dieses Ergebnis steht mit dem umfangreicheren Tatsachen-Material in Einklang, das R. Kuhn und A. Winterstein<sup>14)</sup> in ihrer Arbeit „Über die Verbreitung des Luteins im Pflanzenreich“ vor kurzem veröffentlicht haben. Diesen Forschern ist es gelungen, Lutein und Lutein-ester aus einer größeren Anzahl von Blüten zu isolieren, und sie entdeckten auch das für die Klärung des Blatt-Pigments belangvolle Vorkommen des Dotter-Farbstoffs in demselben.

Unsere heutigen Kenntnisse betr. Vorkommen von Xanthophyll-Isomeren  $C_{40}H_{56}O_2$  in der Pflanze, lassen sich nunmehr dahin zusammenfassen, daß im normalen Blattgrün stets mehr als eine Xanthophyll-Art (neben Carotin und Chlorophyll) vorkommt, während die xanthophyll-haltigen Blüten-Pigmente entweder ein mit dem Blätter-Xanthophyll vergleichbares Gemisch enthalten (z. B. Löwenzahn), oder aber ein individuelles Xanthophyll (z. B. Lutein in der Sonnenblume und in anderen Blüten). Die bisher nur vereinzelt untersuchten xanthophyll- bzw. zeaxanthin-führenden Fruchthäute und Samenhüllen gehören der letzteren Untergruppe an.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Isolierung eines krystallisierten Farbstoffs aus der Sonnenblume.

Die frisch gepflückten Kelchblätter wurden 1 Tag unter 90–95-proz. Spirit aufbewahrt, der sich nur mäßig anfärbte. Sodann trockneten wir das Material bei 35°, innerhalb 2 Tage und schickten es wiederholt durch die Drogenmühle, bis die Gesamtmenge ein feines Sieb passieren konnte. Es wird so ein braunstichig gelbes Blütenmehl erhalten. Mit einem ätherischen Auszug desselben zeigt die Entmischungsprobe, daß der ganze Farbstoff in die obere Schicht geht; verseift man aber die reichlich vorhandenen Lipide, so wird das umgekehrte Verhalten beobachtet. Colorimetrisch ermittelten wir, nach vorangegangener alkalischer Hydrolyse, etwas über 3 g Xanthophyll in 1 kg Trockenpulver, 5–6 kg frischen Kelchblättern entsprechend.

300 g des Blütenmehls wurden mit 1.5 l Benzol perkoliert. Die Droge hielt noch etwas Farbstoff zurück. Den frischen Extrakt haben wir im Vakuum bei 40° auf 50 ccm eingengt und mit 300 ccm 98-proz. Äthylalkohol versetzt. Sofort fielen beträchtliche Mengen eines farblosen Begleitstoffes aus, der sich auf dem Faltenfilter sammeln ließ. Beim Stehen des Filtrats im Eisschrank über Nacht, erschien wiederum ein Niederschlag, der ölig war und ein wenig Farbstoff enthielt. Beim Auskochen dieser Fraktion mit Methanol hinterbleibt ein rotes Öl, das beim Erkalten erstarrt und beim Umfällen aus Benzol-Aceton weiche Farbstoff-Krystalle ausscheidet, in welchen wir das Farbwachs vermuten.

Der ganze Farbstoff-Gehalt der tiefroten Lösung wurde durch Zusatz von Wasser und Überschichten mit Äther in den letzteren übergeführt, der

<sup>13)</sup> vergl. Anm. 5.

<sup>14)</sup> Naturwiss. 18, 754 [1930]; C. 1930, II 2789.

Alkohol gewegewaschen und der Äther, mit 50–60 ccm konz. methylalkohol. Kali unterschichtet, 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nachdem die Lauge, die einen beträchtlichen Teil des Farbstoffs aufnimmt, entfernt war, haben wir die Oberschicht alkali-frei gewaschen. Sie enthielt 0.7 g Farbstoff (colorimetrisch ermittelt, als Xanthophyll gerechnet). Wir dampften nun die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung bei 40° im Kohlendioxyd-Strom auf ca. 25 ccm ein und fällten sie mit dem 10-fachen Volumen leichten Petroläthers (Sdp. unter 60°) aus.

Es ließ sich so ein festes Rohprodukt gewinnen (5.4 g), das 12% Farbstoff enthielt. Die Mutterlauge war ziemlich hell und wurde vernachlässigt; sie zeigte das Spektrum des Xanthophylls. Im festen Präparat ist auch der beschriebene sterin-artige Körper vorhanden, neben nicht näher untersuchten amorphen Stoffen. Die farblosen Krystalle konnten wir durch Auskochen mit 100 ccm 70-proz. Äthylalkohol quantitativ entfernen; auch andere Verunreinigungen gingen hierbei mit, sowie etwas Farbstoff. Der ungelöste Rückstand ist ein hochwertiges Farbstoff-Präparat: zu seiner Auflösung waren 130 ccm kochendes, nahezu wasser-freies Methanol erforderlich, und beim Erkalten krystallisierte ein reines Produkt aus, das bei 193° (korr.) schmolz und ein völlig einheitliches mikroskopisches Bild ergab. Ausbeute 0.16 g.

Als die wäßrig-weingeistige Lösung zu erkalten begann, erschienen rubinrote Öltröpfchen, die beim Dekantieren der überstehenden Mutterlauge sogleich erstarrten. Sie enthielten neben dem Farbstoff amorphe, weiße Substanzen und lösten sich bereits in 50 ccm heißem Methanol auf. Beim Abkühlen und Animpfen begannen glänzende Tafeln zu krystallisieren (0.034 g, Schmp. 193°). Ihre Mutterlauge wurde mit derjenigen des 0.16-g-Präparates vereinigt und lieferte nach vorsichtigem Versetzen mit 50-proz. Holzgeist eine rote, klebrige Fraktion, die, 1-mal umkrystallisiert, 0.04 g Farbstoff ergab (fächer-artig gruppierte Einzelkrystalle, Schmp. wie oben). Gesamtausbeute, die sich wahrscheinlich noch steigern läßt: 0.234 g aus 300 g Kelchblätter-Mehl, entsprechend fast 0.8 g pro kg Droge.

## II. Identifizierung mit Eier-Lutein.

Das Präparat aus der Sonnenblume zeigt die Eigenschaften des Eidotter-Luteins von R. Willstätter und H. H. Escher (l. c.). Aus absol. Methylalkohol krystallisiert, bildet es Prismen von verschiedener Länge, deren Enden häufig schwalbenschwanz-artig eingeschnitten sind. Diese Einkerbung scheint durchschnittlich weniger tief zu reichen als beim Brennessel-Xanthophyll. Die Kreuzungsstellen der mattgelben Krystalle sind unter dem Mikroskop charakteristisch orangerot. Makroskopisch sieht man ein tiefrotes, metallisch glänzendes Krystallpulver; aber auch der von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann<sup>6)</sup> beschriebenen, ockergelben Modifikation sind wir begegnet, namentlich bei Abscheidungen aus etwas wasserhaltigem Holzgeist. Der Schmelzpunkt unseres reinsten Produktes liegt bei 195° (ohne Korrektur, mit abgekürztem Thermometer, im Berl-Block bestimmt). Die Löslichkeit in kochendem absol. Methylalkohol beträgt rund 1:1000. Übergießt man das feste Präparat mit konz. Ameisensäure, so wird die Lösung in der Kälte langsamer grün, als wenn der Versuch mit Blatt-Xanthophyll ausgeführt wird (R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann, l. c.).

Zur Analyse haben wir den Farbstoff 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert, 2-mal rasch nacheinander aus Chloroform-Petroläther umgefällt (die letzteren Mutterlaugen waren farblos) und  $\frac{1}{2}$  Tag lang über Phosphorpentoxyd im Kohlendioxyd-Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.0947 g Stbst.: 0.2927 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.44, H 9.93. Gef. C 84.29, H 10.17.

Drehungsvermögen in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.25^0) : (2 \times 0.1656) = + 75^0.$$

Spektrum in 96-proz. Äthylalkohol (5 mg Stbst. in 1 l Lösung), Schichtdicke 10 mm: I. 486—472, II. 455.5—442.5, III. ca. 420.

Aus den Blüten der *Calendula officinalis* haben wir ein gut krystallisiertes Carotinoid erhalten; mit der Untersuchung dieses Pigments sind wir beschäftigt.

#### 487. Franz Vieböck und Cornelia Brecher: Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

[Aus d. Pharmaz.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 20. November 1930.)

##### II. Mikro-Analyse.

Im Anschluß an die kürzlich erschienene Mitteilung<sup>1)</sup> über ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe bei Verwendung von 20—50 mg Substanz sei hier eine Beschreibung der Ausführung mit kleinsten Substanzmengen (Mikro-Methode) gegeben.

Bisher wurden zwei von der Makro-Analyse her bekannte Verfahren der mikro-chemischen Arbeitsweise angepaßt, und zwar die Pyridin-Methode von Kirpal und Bühn durch H. Lieb<sup>2)</sup> und das Verfahren von A. Klemenc durch M. Ripper und F. Wohack<sup>3)</sup>. Verglichen mit der gravimetrischen Ausführung sind diese beiden Titrations-Verfahren schon dadurch im Nachteil, daß an Stelle einer Auswaage von 2.33 mg Jodsilber lediglich ein Verbrauch von 1 ccm 0.01-n. Titerflüssigkeit tritt.

Nach der vorliegenden Methode ist die Verwendung einer 0.01-n. Titer-Lösung überflüssig, mit einer  $\frac{1}{30}$ -n. Lösung kommt man vollkommen aus, was auch in Bezug auf die Titer-Beständigkeit einen weiteren Vorteil bedeutet. Nur in den allerseltensten Fällen, in denen lediglich eine Substanzmenge von weniger als 1 mg zur Verfügung steht, ist man gezwungen, mit einer 0.01-n. Lösung zu arbeiten. Unter diesen Umständen müßte man eigentlich eine kleine Korrektur für die Empfindlichkeit des Stärke-Kleisters anbringen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods wird nämlich in einer etwa 10-proz. Essigsäure-Lösung ausgeführt. In einer solchen Lösung sinkt aber die Empfindlichkeit des Indicators auf die Hälfte der normalen, so daß dem gefundenen Thiosulfat-Verbrauch rund 0.02 ccm zuzuzählen wären.

<sup>1)</sup> Vieböck u. Schwappach, B. 63, 2818 [1930].

<sup>2)</sup> Pregls Monographie.

<sup>3)</sup> M. Ripper u. F. Wohack, Ztschr. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 19, 372, 20, 102.