

**245. K. Feist und L. Schulte Overberg: Über Citro-Limonin (I., vorläufige Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Mai 1936.)

Im folgenden möchten wir, zunächst im Auszug, über die Ergebnisse unserer Untersuchungen am Limonin berichten. Die Bearbeitung des Bitterstoffes wurde im Zusammenhang mit der des Columbins von K. Feist und Mitarbeitern<sup>1)</sup> im Jahre 1914 in Angriff genommen und mit einigen Unterbrechungen bis heute fortgeführt. Eine Veröffentlichung sollte erst erfolgen, sobald neben analytischer Sicherung eines Formulierungsvorschlages ein gewisser Einblick in den Bau des Limonins erzielt war. Doch läßt uns eine jüngst erschienene Arbeit von G. Koller und H. Czerny „Über das Limonin, den Bitterstoff der Orangenkerne“<sup>2)</sup> die sofortige Mitteilung unserer bisherigen Ergebnisse geboten erscheinen.

Gegenstand unserer Untersuchungen sind die Bitterstoffe der Citronenkerne, vornehmlich der am reichlichsten darin enthaltene, den wir zunächst als Citro-Limonin bezeichnen wollen, da uns die Identität mit dem von Koller und Czerny isolierten Bitterstoff der Orangenkerne noch nicht zweifelsfrei erscheint. Citro-Limonin ist optisch aktiv. Sein spezifisches Drehungsvermögen in Methylenchlorid beträgt etwa  $-135^{\circ}$ . Es schmilzt bei  $304^{\circ}$  und läßt sich unzersetzt im Hochvakuum sublimieren.

Die analytischen Daten unserer z. Tl. im Hochvakuum gereinigten Präparate sprechen für die Summenformel  $C_{26}H_{30}O_8$ , wie sie schon von Paternó und Oglialoro<sup>3)</sup> vorgeschlagen wurde. Aktiver Wasserstoff konnte (in der Kälte) nicht nachgewiesen werden, ein Ergebnis, das durch die Erfolglosigkeit von Acetylierungsversuchen gestützt wird. Ebenso wurden weder Methoxyl- noch Dioxymethylengruppen gefunden. Die Titrationen sprechen für wenigstens 2 Lactongruppen.

Die katalytische Hydrierung liefert Tetrahydro-citro-limonin,  $C_{26}H_{34}O_8$ , neben stärker hydrierten Stoffen von Säurecharakter. Das Tetrahydro-Produkt ist ebenfalls optisch aktiv.

Elektrolyt-Zinkstaub-Destillation liefert Kohlenwasserstoffe, deren einer ein kristallines Pikrat gibt. Daneben entsteht ein Kresol, wahrscheinlich *o*-Kresol (spezif. Farbreaktion nach Denigès). Die Versuche werden augenblicklich mit größeren Ansätzen fortgeführt.

Bei der Kalischmelze fanden wir Aceton neben einem noch nicht weiter untersuchten flüchtigen Öl, ferner eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure, die gegenwärtig näher untersucht wird. Sobald diese Arbeiten beendet sind, werden wir ausführlich über unsere Ergebnisse berichten.

**Beschreibung der Versuche.****Isolierung des Citro-Limonins.**

Die getrockneten und gemahlene Citronenkerne, die aus Preßrückständen stammen und keinerlei weitere Vorbehandlung erfahren haben, wurden mit Petroläther entölt und dann mit Alkohol erschöpfend extra-

<sup>1)</sup> W. Dern u. M. Pfand, Dissertationen Gießen 1914 u. Göttingen 1923; vergl. Vortrag K. Feist a. d. Naturforscher-Tagung Leipzig 1922; s. Apoth. Ztg. **87**, 400 [1922].

<sup>2)</sup> Monatah. Chem. **67**, 248 [1936].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **9**, 64—67; C. 1879, 311.

hiert<sup>4)</sup>. Der von Alkohol möglichst befreite Extrakt ist dunkelbraun und sehr zähflüssig.

Zur Isolierung der Bitterstoffe wurde der Extrakt mit dem gleichen Raumteil Alkohol auf der Maschine geschüttelt, bis völlige Homogenität erzielt war. Nach einigem Stehenlassen wurde abgesaugt. Auf dem Filter blieb ein hellbrauner, pulvriger, z. Tl. krystalliner Rückstand, der in Methylenchlorid gelöst wurde. Auf Alkoholzusatz schieden sich aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten lange, durchsichtige Nadeln (etwa 1 cm lang) aus, die beim Trocknen porzellanartig wurden. Ohne Alkoholzusatz aus Methylenchlorid umgelöst, krystallisiert der Bitterstoff in glänzenden Blättchen, die schließlich den Schmp. 304° (Mikro-Schmp.-Apparat von Kofler) haben. Die Ausbeute, auf Citronenkerne bezogen, beträgt etwa 0.1%.

## 246. Josef Pirsch: Isomorphie und ihre Abhängigkeit vom Raumbau organischer Verbindungen.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 30. April 1936.)

Bei den anorganischen polaren Verbindungen hat H. G. Grimm<sup>1)</sup> die Vorbedingungen für das Auftreten von Isomorphie festgelegt. Demnach sind der Molekelbautypus der Komponenten, der Typus und die Dimensionen der Elementar-epipede die den Isomorphismus bedingenden Faktoren. In der organischen Chemie waren bisher die Voraussetzungen zur Isomorphie durch keine ähnliche, allgemein gültige Regel zu erkennen, was wohl in Betracht der überaus großen Zahl organischer Stoffe, sowie durch die mannigfaltige Verschiedenheit ihres strukturellen Aufbaues erschwert war. Nur in eng begrenzten Teilgebieten der organischen Chemie suchte man mit mehr oder weniger Erfolg Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Isomorphie herzustellen. So wies bereits 1894 Ciamician<sup>2)</sup> auf den Einfluß der chemischen Konstitution organischer Stoffe und ihrer Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, hin. Und zwar geben nach diesem Autor „organische, cyclisch gleichzeitig gebaute Grundstoffe gleicher Ordnung (nicht aber ihre Abkömmlinge) feste Lösungen“, wie Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin miteinander, ebenso Naphthalin, Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin miteinander. F. W. Küster<sup>3)</sup> führte bereits 4 Jahre vorher Beispiele an, die den Zusammenhang zwischen Isomorphie und dem chemisch sehr ähnlichen Bauprinzip organischer Verbindungen darlegen sollten. So bilden *m*-Chlor-nitrobenzol und *m*-Brom-nitrobenzol, Trichlor-acetamid und Tribrom-acetamid, Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol isomorphe Mischungen, ja beim Körperpaar Hexachlor- $\alpha$ -keto-

<sup>4)</sup> Die Extraktion besorgte die Firma E. Merck in Darmstadt nach unseren Angaben. Für die kostenlose Überlassung der Citronenkerne sind wir der Firma Fuchs & Wiegand, Magdeburg, zu Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Ztschr. Elektrochem. **30**, 467 [1924]; **31**, 474 [1925].

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **18**, 1 [1894]; s. auch Garelli, Gazz. chim. Ital. **23**, 354 [1893]; **24**, 229 [1894]; W. Klatt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 454 [1934].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **8**, 577 [1891].