

Stellen, welche infolge der Atomgruppierungen Dipolmomente zeigen (NH_2 , $-\text{COOH}$). Zwischen ihnen findet eine gegenseitige Anziehung der Hauptvalenzketten statt und so hat man sich die Bildung der Bereiche höherer Ordnung (Micellen) vorzustellen. Es ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß Elektronen, die im Sinn der Oktett-Theorie in äußeren Bahnen kreisen, aber nicht an den Bindungen der Atome beteiligt sind, durch Bestrahlung in andere Bahnen geworfen werden. Damit ist die Verschiebung des Dipolmomentes einzelner Molekülbereiche verbunden.

Die durch diese Betrachtungen sich eröffnenden Arbeitsmöglichkeiten sind groß. Eine Parallele zu den von uns beobachteten Erscheinungen findet sich z. B. in der Änderung der Viscosität von Gelatinelösungen durch Röntgenstrahlen⁶⁾. Da die Lage der Hauptvalenzketten, sofern sie nicht zu Micellen verbunden sind, durch vorhandene Dipole ganz verschieden sein kann (gestreckt, gekrümmt, geknäult), wird mit Verschiebung der Dipole auch eine Änderung der Oberflächenaktivität verbunden sein⁷⁾. Sie müßte sich auf Grund der Langmuirschen Beziehungen erkennen lassen.

Der Einfluß der Bestrahlung auf die Größe der zwischenmolekularen Kräfte hochpolymerer Naturstoffe wird zur Klärung ihres Aufbaues wesentlich beitragen können. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt.

337. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über das Polyen-Pigment der Orange, II. Mittel.: Citraurin.

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

(Eingegangen am 14. Juli 1937.)

Der interessanteste Farbstoffanteil der Orangenschale (*Citrus aurantium*), das Citraurin, über welches wir vor Jahresfrist berichteten¹⁾, wurde inzwischen eingehender untersucht. Zu diesem Zweck mußten 100 kg Orangen nach einer verbesserten Vorschrift und unter Verwerfung aller anderen Carotinoide verarbeitet werden. Sie lieferten 35 mg der reinen Verbindung, also rund $\frac{1}{3}$ des colorimetrisch gemessenen Betrages. Der Citraurin-Gehalt ist schwankend und wurde für fünf verschiedene Drogen zu 0,8, 1,0, 1,1, 1,7 und 2,0 mg in der gesamten Schale von je 1 kg (7—8 Stück) frischer Früchte ermittelt. Die citraurin-reichsten Apfelsinen waren auch die süßesten, so daß sich ein Zusammenhang mit dem Grad der Reife zeigt. Das Polyen liegt in dem Gewebe verestert vor, als Bestandteil eines verwickelt zusammengesetzten Farbwachses.

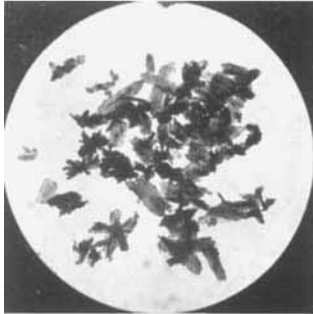
Obwohl der Farbwert des Citraurins im untersuchten Material nur etwa $\frac{1}{14}$ desjenigen des Schalenextraktes beträgt, ist dieser mäßige Gehalt doch wesentlich für das Aussehen der Frucht. Wenn „im dunklen Laub die Goldorangen glühn“, wird der leuchtend-satte Farbton größtenteils von Citraurin verursacht. Daß das Pigment in der Tat eine Komponente enthält, die röter ist als Carotin oder Xanthophyll, läßt sich innerhalb weniger Minuten vorführen: Die äußerste Hülle einer Frucht wird abgeschabt, das gewonnene

⁶⁾ Helen Quincy Woodard, Journ. physic. Chem. **36**, 2543 [1932].

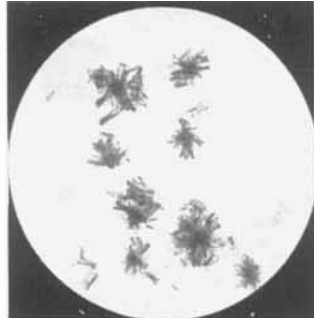
⁷⁾ K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. **214**, 1 [1933].

¹⁾ B. **69**, 1878 [1936].

Material mit Benzin zerdrückt und die dekantierte Flüssigkeit auf eine Adsorptionssäule gegossen (12×1 cm; feinkörniges Calciumcarbonat). Obwohl die (feuchten) Pflanzenteile so nur unvollkommen extrahiert werden, bildet sich beim Nachwaschen mit Benzin, unterhalb rein gelber Bezirke, eine meist scharf ausgeprägte, rotorange Linie aus: Citraurin. Noch besser, allerdings weniger rasch verläuft die Demonstration, wenn das Ausgangsmaterial in Spirit entwässert, getrocknet, vermahlen und erst dann mit Benzin ausgezogen wird.



Abbild. 1. Citraurin. (Aus der Orangenschale; aus Methanol + Wasser krystallisiert.)



Abbild. 2. Citraurin-oxim. (Aus Methanol + Wasser krystallisiert.)

Die Zusammensetzung des Citraurins ist $C_{30}H_{40}O_2$. Die Verbindung ist der erste wohldefinierte natürliche Polyen-oxyaldehyd. Offenbar wird er durch Abbau der in der reifenden Frucht aus einer farblosen Vorstufe zuerst erzeugten Polyen-alkohole Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ bzw. Kryptoxanthin $C_{40}H_{56}O$ gebildet. Diese Auffassung erhält dadurch eine gewisse Stütze, daß es im hiesigen Laboratorium Hrn. I. v. Cholnoky bereits 1936 gelungen ist, den Paprika-Hauptfarbstoff Capsanthin in Citraurin überzuführen. Die Struktur des neuen Orangen-Polyens wird daher in jenem Zusammenhang an anderer Stelle erörtert.²⁾

Beschreibung der Versuche.

100 kg Orangen (700 Stück, Sizilien, Ende Februar) lieferten 17.5 kg gelbe, äußere Schalenteile, welche durch die Hackmaschine geschickt, 2 Tage unter Spirit entwässert, gepreßt, bei 40° getrocknet und fein vermahlen wurden. Hell-orangelgelbes Pulver (2.4 kg), dessen Pigment sich durch 2-maliges Einlegen in peroxydfreien Äther fast vollständig ausziehen ließ. Beim Eindampfen (Außentemp. 50°) blieben 0.2 l einer dunkelroten Flüssigkeit zurück, nämlich die Lösung von Extraktstoffen in ätherischem Öl. Nach dem Zufügen von 0.5 l Benzin (Sdp. bis 90°), war es zweckmäßig, das Abdampfen zu wiederholen, wobei die Masse von einem Teil des Orangenöls und von Alkohol-Spuren befreit wird.

Die mit Benzin auf 2 l gebrachte Lösung des Rückstandes wurde in 50 Portionen zu je 40 ccm (= je 2 kg frische Frucht) auf Calciumcarbonat

²⁾ A. (im Druck).

chromatographiert (grob: fein = 3:1, Rohrmasse 24×6 cm). Säulenbild wie auf S. 1883 der I. Mitteil. Die 15 mm hohe Citraurinscheibe ließ sich von den tiefer stehenden zufriedenstellend, von den höher fixierten nur unvollständig durch Zerschneiden der Kolonne trennen. Die 50 Citraurin-Adsorbate wurden mit Äthylalkohol eluiert, die in Äther übergeführten Polyenester mit Na₂SO₄ kurz getrocknet und mit methylalkohol. Kali über Nacht verseift. Zusatz von viel Wasser, Auswaschen, Trocknen und Verdampfen der Oberschicht. Das erhaltene dicke Öl wurde mit 80 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aufgenommen, nach dem Verweilen im Fässhrank von Farblosem filtriert und auf 160 ccm ergänzt (CS₂). Das auf Calciumcarbonat (3:1) bereitete Chromatogramm (5 Rohre) sah folgendermaßen aus (links Dicken in mm):

100 gelb (heterogen),
viele gelbe, gelbrote und rote Striche³⁾,
25 weichselrot: Citraurin,
2—3 dunkelvioletrot (läuft voraus).

Elution und weitere Verarbeitung wie oben. Die Benzol-Lösung des Abdampfrückstandes (15—20 ccm) wurde mit 8 Raumteilen Benzin verdünnt und die letzte Adsorption auf CaCO₃ (8:1) vorgenommen (3 Rohre, mit Benzol + Benzin 1:5 entwickelt):

3 bräunlichrot,
10 rot (unbekannt),
10 blaßrosa (unbekannt),
50 hellrosa (farbschwach, unbekannt),
75 bräunlichrot: Citraurin,
1 rot (eilt voraus).

In diesem Stadium der Reinigung konnte das Citraurin ohne Begleiter, sauber herausgeschnitten werden. Elution und Verarbeitung wie beschrieben. Der geruchlose, tiefrote Abdampfrückstand war fest, bereits größtenteils kristallinisch, aber noch ein wenig ölhaltig. Er löste sich in 50 ccm reinstem Methanol in der Wärme. Wir versetzten die heiß filtrierte Flüssigkeit tropfenweise mit Wasser, bis eine auch beim Erhitzen bestehende Trübung auftrat. Kühle man im CO₂-Strom langsam auf Raumtemperatur ab, so erschien der erste Krystallanteil, der sich bei 0° über Nacht vermehrte. Das suspendierte Präparat zeigt mäßigen Metallglanz, nach dem Absaugen wird es matt. Es war analysenrein und in der Säule homogen. Ausb. 35 mg, Schmp. 146—147° (Berl-Block, kurzes Thermometer); s. Abbild. 1.

5.725 mg Stbst. (im Vak. über P₂O₅ getrocknet): 17.490 mg CO₂, 4.830 mg H₂O.
C₃₀H₄₀O₂. Ber. C 83.27, H 9.33. Gef. C 83.32, H 9.44.

Extinktionsmaxima in Schwefelkohlenstoff 525, 490 μμ, in Benzol 497, 467 μμ (mäßig scharf), in Benzin 488, 459 μμ, in Hexan 487, 458 μμ, in Alkohol verschwommen.

Citraurin-oxim, C₃₀H₄₁O₂N. 20 mg Farbstoff in 40 ccm Alkohol wurden mit überschüss. Hydroxylamin 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser in Benzol übergeführt, das gut gewaschen, getrocknet, auf 15—20 ccm eingengt, mit Benzin auf das 3-fache verdünnt und auf grobem CaCO₃ chromatographiert wurde (Rohrmasse 20×4 cm). Entwickeln mit viel Benzol + Benzin 1:1. Man sah oben eine gelbe, an sich heterogene Nebenschicht, darunter, gut abgetrennt, das Oxim, aus welchem eine Spur

³⁾ Ein Teil der Nebenfarbstoffe dürfte durch den alkalischen Eingriff entstanden sein.

unveränderten Aldehyds mit rötlicherer Farbe in das Filtrat ging. Wir eluierten mit Sprit, führten dann das Oxim in Benzol über, das nach dem Waschen und Trocknen verdampft wurde. Der wohlkristallisierte Rest wurde mit Benzol aufgenommen, die Lösung durch ein Hartfilter gegossen und wiederum eingedampft. Lösen in 40 ccm Methanol, Zusatz von Wasser, wie oben angegeben. Beim Stehenlassen im Eisschrank kristallisierte das Oxim (Abbild. 2); Ausb. 15 mg, Schmp. 188° (korr.).

Opt. Schwerpunkte: In Schwefelkohlenstoff 505, 473 $\mu\mu$; in Hexan 473, 443 $\mu\mu$; in Benzin 474, 444 $\mu\mu$; in Alkohol 476, 444 $\mu\mu$; in Benzol 487, 456 $\mu\mu$.

Quantitative Bestimmung des Citraurins in der Droge: Die äußerste Hülle von 1 kg Frucht wird nach dem Entwässern (Sprit), Trocknen und Zerreiben mit kaltem Äther erschöpft und auf der Nutsche nachgewaschen. Man chromatographiert die Benzinlösung des Abdampfrückstandes auf CaCO_3 5:1 (Rohr 20×4.5 cm). Entwickeln mit Benzin. Der unten erschienene hell-rotviolette Streifen wird mit Alkohol eluiert, in Benzin übergeführt und, wie oben beschrieben, aber in einem kleineren Rohr, der Adsorptionsaufteilung unterworfen. Elution, Überführung in Benzin, Colorimetrie gegen Azobenzol. Wie ersichtlich, wurde hier eine alkalische Behandlung vermieden, gegen welche der Polyen-aldehyd nicht ganz widerstandsfähig ist.

338. Alfons Krause: Ein röntgenographisch amorphes EisenIII-oxhydrodrat, das kein Silber bindet und wenig aktiv ist. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXXV. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von A. Szeliga und H. Szczekocki).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1937.)

Das gewöhnliche, aus Ferrisalzlösung mit Ammoniak gefällte amorphe EisenIII-hydroxyd (Orthoferrilhydroxyd) ist ein wahres Hydroxyd amphoterer Natur. Genau so verhalten sich die nach anderen Methoden von uns gewonnenen röntgenographisch amorphen Orthohydroxyd-Gele²⁾. Ihre Moleküle enthalten OH-Gruppen mit reaktionsfähigen, aktiven Wasserstoffen³⁾, welche offenbar ein hohes elektrisches Potential haben und infolge hydrierender Wirkung eine H_2O_2 -Lösung zersetzen können³⁾. Sie sind ferner durch Silber austauschbar, wodurch die Bildung des rhomboedrigen Silberferrits zustandekommt⁴⁾. Wenn trotz dieser Argumente manche Forscher das

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: A. Krause u. K. Dobrzyńska, Kolloid-Ztschr. (im Druck); vergl. ferner S. Krzyżañski, Roczniki Chem. **17**, 146 [1937].

²⁾ In dem Handbuch „Hydroxyde und Oxyhydrate“ von Fricke u. Hüttig, Leipzig 1937, S. 331ff., sind in dem von R. Fricke bearbeiteten Teil über „EisenIII-hydroxydgele“ die neueren Verfahren zur Herstellung röntgenographisch amorpher EisenIII-hydroxydgele anscheinend vergessen worden. Vergl. darüber A. Krause u. I. Garbaczówna, — u. L. Skorupska, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933] bzw. **216**, 379 [1934].

³⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

⁴⁾ A. Krause, Z. Ernst, St. Gawrych u. W. Kocay, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 352 [1936].