

Über das Limonin, den Bitterstoff der Orangenkerne II

Von

G. KOLLER und H. CZERNY

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 12. 1936)

In einer vorläufigen Mitteilung haben K. FEIST und L. SCHULTE OVERBERG¹ über einen Bitterstoff aus Zitronenkernen, das Citrolimonin, wie sie es nannten, berichtet.

Sie beschreiben das Citrolimonin als einen aus Methylchlorid in Blättchen kristallisierenden Stoff vom Schmp. 304°. Das spezifische Drehungsvermögen in Methylchlorid wurde zu zirka -135° gefunden. Auf Grund der analytischen Daten schrieben sie dem Citrolimonin die Summenformel $C_{26}H_{30}O_8$ zu.

Wir hatten seinerzeit² zwei Bitterstoffe beschrieben, welche aus Orangenkernen stammten, die allerdings bereits in der Industrie einen Denaturierungsvorgang mitgemacht hatten. Einer dieser Stoffe, das Limonin, zeigt nun in vielen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Citrolimonin FEISTS. Beide Substanzen kristallisieren in Blättchen, enthalten keine Methoxylgruppe und keine Dioxymethylengruppe, jedoch zwei Lactongruppen. Sie sind nicht azetylierbar, geben nach ZEREWITINOFF keinen aktiven Wasserstoff und verhalten sich anscheinend bei der Hydrierung identisch.

Wie weit FEIST tiefer greifende Veränderungen mit seinem Citrolimonin vorgenommen hat, entzieht sich unserer Kenntnis. Wir isolierten seinerzeit bei der Kalischmelze und folgender Dehydrierung mit Selen (*loc. cit.*) unseres Limonins 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin und unter den sauren Produkten Isophtalsäure, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Benzolpenta-carbonsäureester.

Als Unterschied zwischen dem Citrolimonin und dem Limonin ist der Schmelzpunkt anzuführen. Unsere Substanz schmolz nach wiederholter Reinigung und Hochvakuumsublimation unverändert bei 280° (unkorr.), während FEIST für seine Verbindung 304° (Mikro Schmp. Apparat von KOFLER) angibt.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1322.

² Mh. Chem. **67** (1936) 248 bzw. S.-B. Akad. Wien (IIb) **145** (1936) 112.

Ferner konnten wir auf Grund des Hydrierungsbefundes und der Titrations der Hexahydrolimoninsäure, einer sauren Verbindung, die aus unserem Limonin durch Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff gebildet wurde und die wahrscheinlich dadurch zustandekommt, daß im Limonin zwei Doppelbindungen durch Wasserstoff abgesättigt werden und außerdem eine ungesättigte Lactongruppierung geöffnet wird, die niederen Bruttoformeln, die auf Grund der CH-Werte in Betracht gezogen werden konnten, ausschließen. Wir führten in unserer letzten Untersuchung die

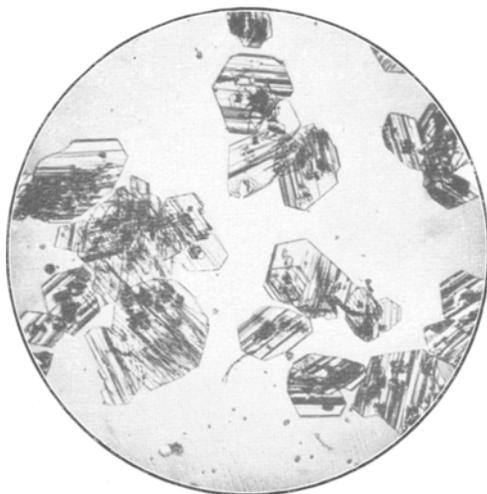


Fig. 1a.

Titrationen mit kleinen Stoffmengen durch und nahmen auf die Dauer der Titration keine Rücksicht. Wir haben nun unser Limonin neuerdings in größeren Mengen hydriert und bei der Titration der Hexahydrolimoninsäure größere Einwaagen verwendet. Wir fanden einen Wert für den Alkaliverbrauch, der unter der Annahme, daß die zweite saure Gruppierung im Limonin hierbei nicht in Reaktion tritt, eine Molekelgröße von 470 abzuleiten gestattet. Dieser Befund steht des weiteren im Einklang mit den Titrations, welche wir seinerzeit (*loc. cit.*) mit dem Limonin selbst durchgeführt haben. Wir ermittelten damals eine Molekelgröße, welche der Formel $C_{26}H_{30}O_8$, wie sie FEIST für das Citrolimonin vorschlägt, entspricht. Allerdings kranken diese Titrationsbefunde daran, daß durch die Anwesenheit zweier saurer Gruppierungen, deren Natur nicht mit absoluter Sicherheit bekannt ist, eventuell bei der Titration der Säure die zweite

Gruppe bei langsamer Titration zum Teil mitreagieren könnte und daß andererseits bei der Titration beider Gruppen die hydrolytische Spaltung zu einem Minderverbrauch an Lauge führen könnte. Wir möchten deshalb den Wert der Titrationsen insoweit abschwächen, als wir sie ohne die Analyse weiterer Derivate des Limonins, deren Darstellung uns bisher nicht geglückt ist, für eine zu enge Basis halten, um mit Sicherheit daraus eine Molekelgröße abzuleiten.

Fernerhin untersuchten wir das spezifische Drehungsvermögen unserer Substanz und fanden in Methylenchlorid

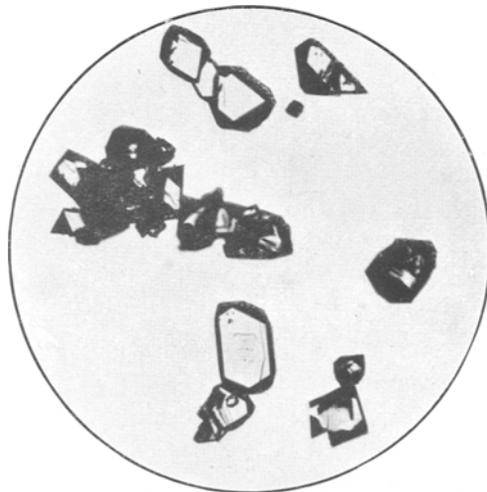


Fig. 1 b.

$[\alpha]_D^{20} = -142'85^{\circ}$. FEIST gibt für sein Citrolimonin einen Wert von -135° in demselben Lösungsmittel an.

Aus diesen Gründen ist es sehr leicht möglich, daß unser Limonin dem Citrolimonin chemisch sehr ähnlich ist und daß der tiefe Schmp. von 280° darauf zurückzuführen ist, daß die Behandlung mit KOH, welche Methode wir zur Trennung der beiden Bitterstoffe anwandten, zu einer geringen Veränderung des chemischen oder optischen Baues führte, die den Schmelzpunkt heruntersetzte. Einen direkten Vergleich der beiden Stoffe konnten wir bisher nicht durchführen. Es ist jedoch möglich, daß in den rohen Orangenkernen das Citrolimonin, wie es von FEIST in den Zitronenkernen aufgefunden wurde, ursprünglich enthalten ist.

Experimenteller Teil.

Titrationen der Hexahydrolimoninsäure.

Die Titrationen wurden im Stickstoffstrom mit einer Mikrobürette und Phenolphthalein als Indikator durchgeführt.

0'0745 <i>g</i>	verbr.	1'63 <i>cm</i> ³	n/10	NaOH	Gef.	Äquiv-Gew.	455'28
0'0743	"	1'62	"	"	"	"	456'80
0'0610	"	1'32	"	"	"	"	460'30
0'1260	"	2'70	"	"	"	"	464'89
0'1620	"	3'48	"	"	"	"	465'60
0'1529	"	3'25	"	"	"	"	470'68
0'1498	"	3'18	"	"	"	"	471'18

Die letzten Titrationen wurden möglichst rasch durchgeführt.

Spezifisches Drehungsvermögen des Limonins.

Die Drehung wurde mit einer Substanz durchgeführt, die weitgehend gereinigt war, und zwar wurde zu diesem Zweck bereits reinstes Limonin abermals zweimal aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0'003 *mm* geht zwischen 250—255° eine Substanz über, welche bei 280° schmolz und nach neuerlichem Umlösen aus Alkohol nicht die geringste Änderung des Schmelzpunktes zu erkennen gab.

0'0756 *g*/2 *cm*³ zeigten im 1 *dm*-Rohr bei 20° $\alpha = -5'40''$

$$[\alpha]_D^{20} = -142'85''.$$

Die Versuche, die Einheitlichkeit unseres Limonins durch chromatographische Analyse zu erhärten, führten vorläufig zu keinem guten Ergebnis.

Eine weitere Bearbeitung des Limonins steht vorerst nicht in Aussicht, weil es uns bisher nicht gelungen ist, in Österreich Material in genügender Menge aufzubringen.

Zur besseren Charakterisierung der von uns isolierten Bitterstoffe fügen wir Photographien des Limonins (*a*) und des Isolimonins (*b*) bei.