

**340. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über das Polyen-Pigment der Orange (I. Mitteil.).**

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

(Eingegangen am 27. Juni 1936.)

Der Umstand, daß die Farbstoffe eines so leicht zugänglichen Materials, wie der reifen Frucht des *Citrus aurantium*, noch nicht aufgeklärt wurden, ist auf die besondere Zusammensetzung des Pigments zurückzuführen, sowie auf gewisse experimentelle Schwierigkeiten. Schale und Fleisch — beide sehr arm an Carotin — enthalten ein Farbwachs von ungewöhnlicher Kompliziertheit, darunter auch Ester von mäßig stabilen Bestandteilen. Als Begleiter treten bekanntlich große Mengen ätherischen Öls in der Schale auf; außerdem enthält die Orange, auch im Fleisch, farblose, feste Substanzen, die selbst chromatographisch schwer vom Pigment zu trennen sind.

In einer kurzen Notiz<sup>1)</sup> haben wir vor 5 Jahren über den carotinoiden Charakter des Farbstoffs berichtet, seine Hauptmenge als ein Polyenester-Gemisch erkannt und kleine Mengen einer krystallisierten Xanthophyll-Art abgeschieden. Kurz nachher hat P. G. F. Vermast<sup>2)</sup> interessante Angaben über den gleichen Gegenstand gemacht. Die Beobachtung dieses Forschers: „Das Chromatogramm nach Tswett zeigte 2 farbige, braunrote Ringe; der obere war Xanthophyll, der untere Carotin“ soll heute durch ein viel verwickelteres, wenn auch noch unvollständiges Bild ersetzt werden. Übrigens haben inzwischen A. Winterstein und G. Stein<sup>3)</sup> gelegentlich der, mit der Schale von einer Orange ausgeführten, orientierenden Adsorptionsanalyse, 6 Zonen im Xanthophyll-Anteil unterscheiden können. Präparative Ergebnisse liegen unseres Wissens von keiner Seite vor.

Vor kurzem ließ sich zeigen<sup>4)</sup>, daß das Chromatogramm der nahe verwandten Mandarine (*Citrus madurensis*) etwa 20 farbige Bezirke aufweist; dennoch liegen die Verhältnisse dort einfacher, da ein Hauptfarbstoff, das Kryptoxanthin sehr reichlich im Mandarinen-Fleisch und -Schale vorkommt. Nicht der dürtige Carotingehalt, sondern das Kryptoxanthin ist für die Vitamin-A-Wirksamkeit der Mandarine verantwortlich<sup>5)</sup>. Dasselbe gilt auch für die Orange, deren Polyen-kohlenwasserstoff-Inhalt verschwindend klein ist, während unser Material 18 mg Carotinoide in 1 kg frischer Frucht enthielt:

	Kryptoxanthin	Sonstige O-haltige Polyene (als „Lutein“ ber.)	Summe
In der Schale (340 g) .....	2.2	11.3	13.5 mg
Im Fleisch (660 g) .....	1.6	2.8	4.4 „

Die Kryptoxanthin-Menge beträgt über 90% der epiphasischen Pigmentanteile aus Schale und Fleisch, während in den hypophasischen Fraktionen kein Polyen  $\frac{1}{3}$  dieses Farbstoffanteiles erreicht.

<sup>1)</sup> Naturwiss. **19**, 307 [1931].<sup>2)</sup> Naturwiss. **19**, 442 [1931].<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **220**, 247 [1933]; A. Winterstein, Handb. d. Pflanzenanalyse (Wien, Julius Springer), Bd. 4, S. 1422 [1933].<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **240**, 191 [1936].<sup>5)</sup> Provitamin-A-Rolle des Kryptoxanthins: R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. **66**, 1746 [1933]; **67**, 593 [1934].

Die Entfernung des in der Schale aufgestapelten ätherischen Öles gelingt durch Vakuum-Wasserdampfdestillation, ferner auch chromatographisch, falls auf die Isolierung des Kryptoxanthins verzichtet wird. Bei unseren präparativen Versuchen, die bisher nur zu einem Teilerfolg führten, waren 2, einander ergänzende Arbeitsweisen nützlich: Entweder wurde der verseifte Gesamtauszug (nach dem Entmischen) chromatographiert, oder man nahm eine Aufteilung des natürlichen Polyenester-Gemisches in der Tswettischen Säule vor und hydrolysierte erst dann einzelne, herausgeschnittene Komponenten. Während das native Pigment beständig ist, verändern sich gewisse Polyenalkohole alsbald, wenn man sie aus dem Farbwachs freilegt, offenbar unter der Einwirkung von Kohlendioxyd oder von belanglosen Säurespuren der Laboratoriumsluft. Manche Fraktionen verharzten in Schwefelkohlenstoff-Lösung.

Wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, wurden in analysenreinem Zustand bisher isoliert: Kryptoxanthin  $C_{40}H_{56}O$ , Zeaxanthin + Lutein  $C_{40}H_{56}O_2$  sowie Violaxanthin  $C_{40}H_{54}O_4$ .

Das interessanteste, gleichfalls krystallisierte Präparat, dessen Zusammensetzung diesmal noch nicht festgelegt werden soll, besteht aus einem neuen Carotinoid, dem „Citaurin“. Aus 50 kg Orangen betrug die Ausbeute rund 15 mg, etwa die Hälfte des colorimetrisch ermittelten Betrages. Die alkoholische sowie die  $CS_2$ -Lösung des Citaurins und namentlich das aus Schwefelkohlenstoff bereitete Calciumcarbonat-Adsorbat ist so typisch weichselrot (nicht violett), daß man den Farbstoff mit keinem bekannten Carotinoid verwechseln kann. Der colorimetrische Farbwert liegt in der Nähe des  $\beta$ -Carotins; die Extinktionsmaxima in  $CS_2$  oder Benzin sind um einige  $\mu\mu$  langwelliger.

Das im Rohauszug vorliegende Citaurin zeigt bei der Entmischung ein epiphasisches, nach alkalischer Hydrolyse ein hypophasisches Verhalten. Das synthetische Acetat geht teils in die Ober-, vorwiegend jedoch in die Unterschicht; mit Benzin läßt sich eine namhafte Menge wieder hinauf-führen. Die im Chromatogramm, zwischen Zea- und Kryptoxanthin eingenommene Lage macht die Anwesenheit von nur 1 Hydroxyl wahrscheinlich. Die Farbe ist in Alkohol viel tiefer als in Benzin, was für gewisse Polyencarbonyl-Verbindungen typisch ist<sup>6)</sup>. Ferner liefert das Citaurin sehr leicht ein krystallisiertes Monoxim mit rund 3% Stickstoff.

Wir vermuten im Citaurin einen niedriger-molekularen Polyen-oxyaldehyd, welcher durch Oxydation eines zunächst aufgebauten Vertreters der  $C_{40}$ -Reihe im Gewebe entstanden sein könnte. Die Mitte Mai verarbeiteten Apfelsinen enthielten in der Tat doppelt soviel Citaurin als ein,  $3\frac{1}{2}$  Monate früher, aus der gleichen Quelle bezogenes Material. Es scheint also, daß der neue Farbstoff erst während der Reife bzw. Überreife mit mäßiger Geschwindigkeit gebildet oder angereichert wird. Ob dies allgemein zutrifft, muß freilich erst geprüft werden.

Natürliche Abbauprodukte der „normalen“ Carotinoide, welche selbst Farbstoffe sind, liegen in den Carbonsäuren Bixin, Crocetin und Azafrin vor (R. Kuhn und A. Winterstein)<sup>7)</sup>. Auf dem Gebiete des tierischen Lipochroms haben wir wiederholt betont, daß der physiologische Abbau

<sup>6)</sup> A. 516, 30 [1935]; R. Kuhn u. H. Brockmann, B. 66, 828 [1933].

<sup>7)</sup> B. 65, 646 [1932].

von Polyenen keineswegs sprungartig zu farblosen Stoffen führt, sondern daß intensiv farbige Zwischenprodukte auftreten<sup>8)</sup>. Im Chromatogramm von tierischen Auszügen sahen wir öfters Ringe, deren Verhalten in mancher Hinsicht an Citraurin erinnert. Es wird noch zu prüfen sein, ob und in welchem Maße ein Parallelismus zwischen tierischem und pflanzlichem Polyen-Abbau besteht.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Isolierung durch Chromatographie nach vorangehender Verseifung.

Es wurden 100 kg Orangen (576 Stück), aus Catanien, Ernte Februar, verarbeitet. Der Carotingehalt lag bedeutend unter 1% des Gesamtfarbstoffs.

A) Schale: Die gelben, äußeren Schalenteile wurden abgeschnitten (14.7 kg), maschinell zerkleinert, 2 Tage unter Alkohol gehalten, bei 35–40° getrocknet, vermahlen (2.6 kg) und mit 4 l Äther, dann mit etwas weniger kalt ausgezogen. Die vereinigten, unter Stickstoff auf 1.5 l eingeeengten Extrakte haben wir 2-mal mit konz. methanolischem Kali über Nacht verseift, alkalifrei gewaschen und im Vakuum stark eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser sowie mit etwas Alkohol überschichtet und im Vakuum, unter Durchperlen von N<sub>2</sub> erhitzt (Außentemperatur 50–55°). Das Verjagen des flüchtigen Öles mußte so lange, aber ohne Spritzusatz, wiederholt werden, bis das Destillat sich klärte. Daß diese Behandlung vom Farbstoff vertragen wird, geht aus chromatographischen Kontrollversuchen hervor.

Man ätherte den Inhalt des Destillierkolbens aus und nahm den Abdampfückstand des Extraktes mit einem Gemisch von heißem Benzin (Sdp. 80–90°) und 85-proz. Methanol auf (klare Lösung). Beim Verteilen zwischen je 1 l Benzin und 85-proz. Methanol ging die Hauptmenge des Farbstoffs in die Unterschicht, welche 5-mal erneuert wurde.

a) Epiphasisches: Hier lag hauptsächlich Kryptoxanthin vor (über 90%), nebst farblosen Begleitern, darunter schwer flüchtigen ätherischen Ölen, von welchen die hypophasische Fraktion praktisch frei war. Die Chromatographie (4 Röhre 25 × 5 cm) ergab auf Calciumhydroxyd, nach dem Entwickeln mit Benzin, das folgende Bild (links Dicke der Schichten in mm):

- 10 blaßrosa, Spektrum unabesbar,
- 100 kaum gefärbt, daran lückenlos anschließend:
- 20 orangegelb: Kryptoxanthin (518, 483  $\mu\mu$ , in CS<sub>2</sub>),
- 5 hellgelb (511, 475  $\mu\mu$ ),
- 0,5 Carotin (517, 483  $\mu\mu$ ).

Nach der Elution der Kryptoxanthin-Zone mit methanol-haltigem Äther und Zurückführen des Farbstoffs in Benzin, mußte die Chromatographie, die mit bedeutenden Verlusten verbunden war, wiederholt werden, da farbloses Material dem Kryptoxanthin hartnäckig anhaftete. Wir haben

<sup>8)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **231**, 259; **234**, 235, 241 [1935]. Jüngst kamen H. Willstaedt u. T. Lindquist zu einem ähnlichen Resultat: Ztschr. physiol. Chem. **240**, 10 [1936]. Es sei auch auf die ältere Arbeit von I. M. Heilbron, R. A. Morton, B. Ahmad u. J. C. Drummond hingewiesen, Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 183 T [1931]; s. auch H. Süllmann u. A. Vischer, Biochem. Ztschr. **274**, 16 [1934]; F. Verzár, Schweizer med. Wchschr. **65**, 569 [1935].

das letzte Eluat gewaschen, getrocknet, verdampft und den Rest aus Benzol + Methanol umgeschieden. Man filtriere zweckmäßig die beim Erkalten stufenweise erscheinenden Stoffe öfters ab. Zunächst schossen nur farblose Krystalle hervor, die sich später mit roten Blättchen vermischten. Bei einer erneuerten Chromatographie dieses Gemenges war die starke, gelbe Zone zwar in bezug auf ihr Pigment einheitlich, sie enthielt aber sehr viel Weißes, namentlich in den oberen Bezirken der Farbschicht. Wir eluierten nur die tieferen Anteile und krystallisierten das Präparat, wie angegeben, um. Ausbeute 35 mg Kryptoxanthin ( $\frac{1}{7}$  des Gehaltes), Schmp. 169° (korr., Berl-Block).

Der Farbstoff war adsorptionsanalytisch homogen. Zugespitzte, metallisch glänzende, flache Prismen. Löslichkeit und Entmischungsverhalten wie bei Präparaten anderer Herkunft. Opt. Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: 518, 483  $\mu\mu$  (Gitterspektroskop, Kupferoxydammoniak-Filter).

4.210 mg Subst.: 13.384 mg  $\text{CO}_2$ , 3.914 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ . Ber. C 86.89, H 10.22. Gef. C 86.70, H 10.40.

b) Hypophasisches: Der Farbstoff wurde aus Methanol in Äther übergeführt und dessen Abdampfrückstand mit  $\text{CS}_2$  aufgenommen. Im Eisschrank schied sich Harz ab (Farbverlust 45%). Das Filtrat lieferte auf  $\text{CaCO}_3$  das folgende Bild (10 Rohre, Waschen mit  $\text{CS}_2$ ):

- 60 bräunlich-orange (497.5, 467  $\mu\mu$ , in  $\text{CS}_2$ ), HCl-Reakt. positiv,
- 10 citronengelb (478, 448  $\mu\mu$ ),
- 10 orangegelb (500, 468  $\mu\mu$ ), HCl-Reakt. positiv,
- 40 hellorange, mit dunklen Strichen darin,
- 5 violettrosa,
- mehrere violette und gelbe Striche,
- 10 weichselrot (523, 491  $\mu\mu$ ): etwas Citraurin,
- 1 rötlich.

Der Hauptanteil entfiel auf die oberste Schicht ( $\beta$ -Xanthophyll von Tswett?). Aus der zweitletzten Zone gewannen wir etwas Citraurin-oxim, aus dem orangegelben Bezirk ein wenig Violaxanthin, sonst konnte hier kein Krystalliat erhalten werden. Die 60-mm-Schicht vergrünt und verblaßt. Die Grünfärbung wird von einer Spur Lauge gebremst, nicht aber das schließliche Ausbleichen.

B) Fleisch: Das zerhackte Material wurde koliert und der Rückstand in Sprit gelegt. Den Saft haben wir nach Zusatz von Pottasche mit 1 Raumteil Alkohol verdünnt, den gebildeten Schlamm koliert, ihn auf der Nutsche mit Alkohol entwässert und schließlich mit Äther erschöpft. Der Auszug wurde mit einem ätherischen Extrakt der getrockneten Gewebetrümmern vereinigt. Das 2-mal (wie oben) vorgenommene Verseifen und Entmischen führte zu einem epi- und einem hypophasischen Anteil.

a) Epiphasisches: Die auf 100 ccm gebrachte Benzin-Lösung schied im Eisschrank Kryptoxanthin-Krystalle ab, aus deren Mutterlauge farblose Begleiter herauskamen. Endlösung und Krystalliat wurden gemeinsam chromatographiert (2 Calciumhydroxyd-Säulen, Benzin):

- 10 bräunlichgelb (Spektrum verschwommen),
- 100 rosastichig-orange: Kryptoxanthin, über 90%,
- 10 hellgelb, unbekannt,
- 10 hell citronengelb, unbekannt (456, 427  $\mu\mu$ , in  $\text{CS}_2$ ),
- 8 orangegelb:  $\beta$ -Carotin (519, 486  $\mu\mu$ , in  $\text{CS}_2$ ).

Das wie oben bereitete Eluat wurde in etwas Benzol übergeführt und mit Petro äther stark verdünnt. Bei  $-15^{\circ}$  schieden sich farblose Substanzen ab. Der Vakuum-Abdampfückstand des Filtrates wurde mit wenig heißem Benzol aufgenommen und 50 ccm warmer Methylalkohol zugefügt. Beim Erkalten mußte 4—5-mal Farbloses abfiltriert werden, bevor im Eisschrank Carotinoid-Krystalle erschienen, noch mit Begleitern vermenget. Das Kryptoxanthin verblieb größtenteils in der Mutterlauge, die scharf das richtige Spektrum zeigte, ihren Pigmentinhalt jedoch nicht abgab. Das feste Präparat bildete, nochmals chromatographiert, eine breite Zone, in deren oberem Bezirk die Fremdstoffe angereichert waren. Wir schnitten daher nur das untere, stärkstgefärbte Drittel heraus und eluierten es. Der Abdampfückstand des Äthers lieferte, aus Benzol + Methanol umkrystallisiert, 40 mg reines Kryptoxanthin. Zugespitzte Tafeln, blumenartig angeordnet, Schmp.  $169^{\circ}$  (korr.). Opt. Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: 519, 484  $\mu$ .

4.516 mg Sbst.: 14.365 mg  $\text{CO}_2$ , 4.178 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ . Ber. C 86.89, H 10.22. Gef. C 86.75, H 10.35.

b) Hypophasisches: Diese Fraktion wurde in Schwefelkohlenstoff übergeführt, der beim Stehen ( $0^{\circ}$ ) ein dunkles Harz abschied. Chromatogramm des Filtrates auf Calciumcarbonat (4 Rohre):

40 hellgelb, Spektrum verschwommen,

50 hellorange (475.5, 448  $\mu$ , in  $\text{CS}_2$ ; Flavoxanthin?),

10 orange, Spektrum unscharf (484, 455  $\mu$ ),

10 citronengelb, Spektrum unscharf,

30 heller orange: Zeaxanthin, Lutein usw.,

etwa zehn violette und rote Striche,

10 weichselrot: Citraurin (523, 489  $\mu$ , nach wiederholter Aufteilung).

Der Farbstoff der 30 mm-Schicht, samt den dünnen Streifen, wurden gemeinsam, wie üblich eluiert und der Äther-Rest mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt. Beim Erkalten erschien ein wohlkrystallisiertes, von farblosen Begleitern vollkommen freies Präparat, nämlich ein Gemisch von Zeaxanthin und Lutein (Xanthophyll). Ausbeute 12 mg, Schmp.  $190^{\circ}$ . Rosetten, aus derben Nadeln bestehend. Im Chromatogramm ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) sah man nur eine einzige Farbschicht, deren oberer Anteil 510, 478  $\mu$ , der untere aber 518.5, 484  $\mu$  zeigte (Schwefelkohlenstoff).

3.896 mg Sbst.: 12.076 mg  $\text{CO}_2$ , 3.544 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ . Ber. C 84.45, H 9.92. Gef. C 84.53, H 10.18.

## II) Isolierung nach der Chromatographie des nativen Schalen-Farbwachses.

Der Farbstoffinhalt der Mitte Mai verarbeiteten, äußeren Schalentteile aus 50 kg Früchten entsprach colorimetrisch etwa 1.5 g „Carctin“. Nach wiederholter Vorbehandlung mit verdünntem, dann mit gewöhnlichem Alkohol wog die getrocknete Droge 1.2 kg. Ihr ätherischer Auszug wurde verdampft, der ölige Rückstand in Benzin gelöst und auf 28 Säulen chromatographiert ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\frac{1}{5}$  fein<sup>a)</sup>), Entwickeln mit Benzin):

<sup>a)</sup> vergl. L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, A. 509, 269 [1934].

- 1 gelb,
- 1 gelb,
- 30 citronengelb,
- 40 mehr als zehn rote und gelbe Scheibchen,
- 50 orangegelb: teils Violaxanthin,
- 10 violettstichig rot: Citraurin,
- 1 rot,

zwei Ringe laufen beim Waschen durch und führen u. a. Kryptoxanthin.

Die festgehaltenen Zonen lassen sich nicht leicht trennen, da meist keine weißen Zwischenräume sichtbar sind. Die Kryptoxanthin-ester sowie das Carotin nahmen das ätherische Öl fast vollständig in das Filtrat mit. Verarbeitet wurde die (reichlich ausgeschnittene) 10 mm-Zone. Nach der Elution und Überführung in Äther haben wir eine 24-stdg. Verseifung eingeschaltet (methylalkohol. KOH). Der Abdampfückstand des gewaschenen und getrockneten Äthers ließ sich in 40 ccm warmem Schwefelkohlenstoff aufnehmen, aus dem beim Erkalten reichlich Krystalle erschienen (Violaxanthin usw.); das Citraurin blieb in Lösung.

Das Krystallinat wurde nach Aufbewahren der Flüssigkeit bei 0° genutscht, mit eiskaltem CS<sub>2</sub> nachgewaschen, in viel Schwefelkohlenstoff gelöst und auf eine CaCO<sub>3</sub>-Säule gegossen. Das Chromatogramm bestand lediglich aus einer breiten, gelben Schichtung, aus der beim Entwickeln eine Spur Rotes nach unten wanderte. Elution, wie beschrieben, Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff. Ausbeute 30 mg reines Violaxanthin, Schmp. 180° (korr.). Zu Rosetten gruppierte Nadeln. Schwerpunkte in CS<sub>2</sub>: 501.5, 470, 440  $\mu\mu$  (scharf). Mit konz. HCl sehr stark blaue Farbreaktion, die später hellrot wird.

4.513 mg Sbst.: 13.201 mg CO<sub>2</sub>, 3.893 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 79.77, H 9.65.

Citraurin: Das im Schwefelkohlenstoff verbliebene Pigment wurde in 4 Calciumcarbonat-Säulen aufgeteilt. Man sah oben 2, etwas breitere, gelbe, darunter 4—5 rote bzw. violette, dünne Streifen und tiefer den umfangreichen, weichselroten Bezirk des Citraurins, welches bei wiederholter Adsorptionsanalyse (1 Rohr) einheitlich war, bis auf belanglose Spuren eines ähnlich aussehenden Polyens.

Nach der Elution mit sprithaltigem Äther, Waschen, Trocknen und Verdampfen, blieb ein roter Film zurück. Etwa  $\frac{1}{4}$  desselben wurde in etwas Holzgeist aufgenommen. Nach Zutropfen von lauwarmem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, erschienen runde, weichselrote Aggregate, die aus herausragenden Spießen bestanden (mikroskopische Farbe von dünnen Teilen violettstichig). Ausbeute 4 mg, Schmp. nach dem Umscheiden aus Methanol 144—145° (korr., recht scharf). Die alkoholische Lösung ist hellrot, bei stärkeren Konzentrationen tief weichselrot, die Benzin-Lösung gelb. Citraurin löst sich, im Gegensatz zu seinen Estern, nur schwer in Benzin. Opt. Schwerpunkte:

In Benzin .....	486.5, 457 $\mu\mu$ (scharf) <sup>10)</sup> ,
in Schwefelkohlenstoff .....	523, 488, 457 $\mu\mu$ (weniger scharf),
in Alkohol .....	verschwommen, z. B. von etwa 500 $\mu\mu$ an beschattet.

<sup>10)</sup> Wahrscheinlich haben A. Winterstein u. G. Stein (l. c.) dieselbe Lösung in Händen gehabt (489, 457  $\mu\mu$ , in Benzin).

Fügt man zur Äther-Lösung konz. Schwefelsäure, so schlägt die entstandene, dunkelblaue Farbe bald in Braun um. Rauchende Salzsäure nimmt unter ähnlichen Bedingungen einen hellrosa Ton an. Die rote alkoholische Lösung wird von 1 Tropfen Ferrichlorid vergilbt.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach F. Giral<sup>11)</sup>: 0.814 mg Sbst. in 5.061 mg Exalton ( $k = 21.3$ ):  $\Delta = 8.6^\circ, 9.1^\circ, 8.1^\circ$ . (Die tiefröte Farbe verhinderte eine genauere Messung.)

Gef. Mol.-Gew. 398, 376, 423, im Durchschnitt rund 400.

Citraurin-oxim. Etwa  $\frac{3}{4}$  des verfügbaren Rohproduktes erwärmten wir in 40 ccm absol. Alkohol mit einigen Tropfen frischem Hydroxylamin 2 Stdn. auf  $55^\circ$ . Die rote Tinktion gab allmählich einer bräunlichen Platz. Man führte das Material in Äther über, der gewaschen, getrocknet und verdampft wurde. Der Rückstand lieferte mit wäßr. Alkohol (s. oben) dünne, zu Sternen gruppierte Stäbchen, die unter dem Mikroskop bräunlichgelb bzw. rot aussahen, je nach der Dicke. Ausbeute 18 mg, umkrystallisiert 14 mg. N-Gehalt rund 3%. Schmp.  $181-182^\circ$  (korr.). Bei der Chromatographie auf  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CS}_2$  oder Benzol) blieb das Oxim, und zwar mit gelber Farbe, höher als die freie Carbonyl-Verbindung (rot bzw. braun) hängen. Opt. Schwerpunkte (durchwegs scharf ausgeprägt):

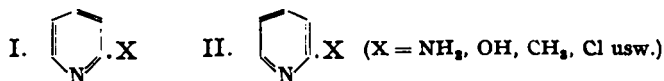
In Benzin .....	474, 444 $\mu\mu$ ,
in Schwefelkohlenstoff .....	504.5, 473 $\mu\mu$ ,
in Alkohol .....	477, 445 $\mu\mu$ .

### 341. O. A. Seide und A. I. Titow: Zur Frage der Struktur von 2-Amino-pyridin und 2,6-Diamino-pyridin. Hydrolyse der Amino-gruppe in 2-Amino-pyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-6-oxy-pyridin und 2-Oxy-4-methyl-7-amino-naphthyridin-(1.8).

[Aus d. Laborat. für organ. Chem. an d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 28. Mai 1936.)

Von den beiden, nach Kekulé's Oscillations-Hypothese möglichen Strukturformeln der  $\alpha$ -substituierten Pyridine ist die erste, in der der Sub-



stituent sich an einem Kohlenstoffatom mit einfacher Kohlenstoffbindung befindet, nach allgemein-chemischen Überlegungen die wahrscheinlichere. Diese Struktur findet auch in den unmittelbaren experimentellen Befunden eine gute Bestätigung. Bei Annahme der zweiten Formel, nach der sich der Substituent an einem Kohlenstoffatom mit doppelter Kohlenstoffbindung befinden müßte, würde das chemische Verhalten von 2-Amino-pyridin und  $\alpha$ -Pyridon oft schwer zu verstehen sein. Durch chemische Einflüsse kann das Gleichgewicht noch stärker zugunsten der ersten Formel verschoben werden.

<sup>11)</sup> An. Soc. Españ. Física Quím. **88**, 438 [1935].