

Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins.

Von der
Eidgenössischen polytechnischen Schule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
Heinr. H. Escher
diplom. Chemiker aus Zürich.

Referent: Herr Prof. Dr. R. Willstätter.

Korreferent: Herr Prof. Dr. M. Cérésolle.

Zürich 1909.

Druck von Val. Höfling, München, Lämmerstrafse Nr. 1.

Leer - Vide - Empty

Meinen Pflegeeltern

Fräulein Marie Bänziger

und

Dr. phil. Hermann Escher

gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von
Herrn

Professor Dr. Richard Willstätter

ausgeführt. An dieser Stelle sage ich meinem hochverehrten Lehrer und Berater, der meinem Unternehmen die tatkräftigste und freundlichste Unterstützung zuteil werden liefs, meinen tiefgefühlten Dank, insbesondere auch für die mir zur Verfügung gestellten großen Mengen an Ausgangsmaterial, durch welche ich überhaupt erst in den Stand gesetzt wurde, diese Untersuchung auszuführen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	9
Geschichtliches:	
A. Carotin	12
B. Lycopin	23
Theoretischer Teil:	
A. Carotin, Vergleich mit Xanthophyll etc.	25
B. Lycopin	38
Experimenteller Teil:	
A. Carotin:	
I. Darstellung des Carotins aus Karotten:	
Quantitative Bestimmung	41
Isolierung größerer Mengen	50
II. Versuche mit Carotin:	
Analyse etc.	54
Carotin und Jod	55
Carotin und Brom	57
Xanthophyll und Brom	63
Oxydiertes Carotin und Brom	64
Reduktionsversuche des bromierten Carotins	65
Carotin und Chlor	67
Carotin und Sauerstoff	68
Carotin und Ozon	76
Chromsäure und Eisessig	77
Carotin und Salpetersäure	78
Carotin und Kaliumpermanganat	79
Carotin und Bleiperoxyd	80
Kalischmelze	80
Reduktion mit Platin und Wasserstoff	81
Zinkstaubdestillation	81
Natrium und Amylalkohol	85
Jodwasserstoff	86
B. Lycopin:	
Isolierung des Tomatenfarbstoffes	88
Analyse und Molekulargewicht	90
Spektrum von Lycopin und Carotin	95
Lycopin und Jod	98
Lycopin und Brom	99
Lycopin und Sauerstoff	100
Lycopin und Salpetersäure	102

Leer - Vide - Empty

Motto: Est quaedam prodire tenus, si non datur ultra.

(Horatius) Epist. Lib. I. 1.)

(War es mir auch versagt, das lockende Ziel zu erreichen,
Freu ich mich dennoch des Wegs, der nun hinter mir liegt.)

Einleitung.

Die Pflanze unterscheidet sich im Vorgange des Stoffwechsels, durch eine chemische Reaktion, fundamental vom Tiere. Sie allein vermag aus anorganischer Kohlensäure, diesem Stoffe niedrigster Energiestufe, mit Hilfe der Sonnenenergie hochmolekulare Substanzen (Zucker, Zellulose, Fette, Eiweiß usw.) aufzubauen, während das Tier, vollständig abhängig von organischer Nahrung, aus derselben die für seine Lebensfunktion nötige Energie durch Abbau gewinnt. Die endotherme Assimilation der Kohlensäure im grünen Blatte¹⁾, d. h. die Reduktion von CO_2 und damit verbunden die Ausatmung von gasförmigem Sauerstoff, ist also der Hauptvorgang in der Pflanze.

Wohl nicht minder wichtig für ihr Leben sind aber die sich in ihr abspielenden exothermen (mit einem Energieabfall verbundenen) Reaktionen, welche direkt, also ohne Hilfe der Sonnenenergie, „auf Kosten der organischen Substanz die nötige Triebkraft für Zuwachs und Entwicklung liefern“²⁾. Die Ausatmung

1) Über das Chlorophyll besitzen wir erst seit den Arbeiten von R. Willstätter und seinen Schülern die Anfänge eines sicheren und grundlegenden Wissens. Er wies Magnesium als einzigen metallischen Bestandteil aller von ihm isolierten Chlorophylle nach und stellte so die Assimilation in der Pflanze in eine äußerst plausible Parallele mit der Grignardschen Reaktion. Diese ist wohl eine der häufigst angewandten Methoden zur Synthese (gerade auch mittelst Kohlensäure) im Laboratorium des Chemikers; und so besitzen wir nun eine klare und äußerst wahrscheinliche Anschauung darüber, wie die so außerordentlich verdünnte Kohlensäure der Luft (0,04%) absorbiert und weiter verarbeitet wird.

2) Vergleiche hiezu H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Bd. 2 und 3., S. 109.

von Kohlensäure, ein Vorgang, der zum Teil vielleicht der alkoholischen Gärung des Zuckers analog, ist bereits Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen. Die Einatmung von gasförmigem Sauerstoff durch die Pflanze ist jedoch, obschon sie nächst der Assimilation von Kohlensäure qualitativ die bedeutendste zu sein scheint, da die nötigen chemischen Grundlagen zu einem näheren Studium fehlten, bis jetzt wohl noch zu wenig beachtet worden.

In jeder Pflanze kommen nämlich neben dem Blattgrün gelbe Begleitfarbstoffe³⁾ vor, deren Verhalten untereinander chemisch ähnlich, aber charakteristisch scharf verschieden von dem grünen, magnesiumhaltigen Chlorophyll ist. Carotin und die ihm ähnlichen gelb gefärbten Substanzen finden sich in jedem grünen Blatt, in vielen Früchten, in Blüten, Stengeln und anderen Pflanzenteilen verglichen mit dem Chlorophyll in einer so bedeutenden Menge, daß allein hieraus auf ihre physiologische Bedeutung geschlossen werden kann. So erregten dieselben denn schon lange vom physiologischen und botanischen Standpunkte ein großes Interesse, während auch für den reinen Chemiker der Repräsentant dieser Klasse von Substanzen, das Carotin, nicht ohne Merkwürdigkeit war; galt doch bis in die neuere Zeit die Existenz eines gefärbten Kohlenwasserstoffes für zweifelhaft.

Wenn man nun die Eigenschaft dieser gelben Pigmente in Betracht zieht, daß sie äußerst kräftig und das über Hundertfache ihres Volumens an gasförmigen Sauerstoff absorbieren, so scheint es kaum eine allzugewagte Behauptung, wenn man das Carotin und seine Verwandten als Atmungspigmente⁴⁾ der Pflanze bezeichnet, ihnen also eine ähnliche Funktion und Wichtigkeit wie dem Haemoglobin des roten Blutes im Tierreiche zumißt, da ja beide der Sauerstoffaufnahme aus der Luft, der Atmung, dienen.

Diese Pflanzenfarbstoffe sind aber recht schwierig zu isolieren und noch schwieriger zu untersuchen. Daher kommt es, daß

3) Das Wort „Farbstoff“ ist hier natürlich nicht in strikt chemischem Sinne gemeint, sondern bedeutet hier so viel als: gefärbter Körper.

4) Oxydierende Enzyme, sog. Oxydasen, dürften, wenn man die großen Mengen Carotin in den Pflanzenteilen in Betracht zieht, wohl kaum an der normalen physiologischen Atmung beteiligt sein (wohl aber an der pathologischen verletzter Pflanzenteile).

die Grundlagen für ihre Erforschung erst in der jüngsten Zeit gelegt worden sind, und daß jede weitere Arbeit, wie die vorliegende Untersuchung, nur einen kleinen Beitrag zu ihrer näheren Erkenntnis beizusteuern vermag.

In die Gruppe des Carotins werden auf Grund einiger Farbenreaktionen viele Pigmente eingereiht und manche auch mit diesem Kohlenwasserstoff für identisch gehalten. Um jedoch hierüber zu einem sicheren Urteile zu gelangen, ist es unumgänglich notwendig, jedes einzelne Vorkommnis chemisch zu untersuchen und mit den anderen zu vergleichen. Die vorliegende Arbeit betrifft nun hauptsächlich das Carotin, dessen Verhalten nach einigen neuen Richtungen chemisch untersucht, und ferner den in den Tomaten vorkommenden Farbstoff, das Lycopin, dessen Verschiedenheit von Carotin festgestellt wurde. So stellt diese Arbeit Vorversuche für eine Konstitutionsermittlung dieser Kohlenwasserstoffe dar.

Geschichtliches.⁵⁾

A. Carotin.

Das Carotin aus Karotten (*Daucus Carota*) hat zuerst H. Wackenroder⁶⁾ im Jahre 1831 in einer Arbeit betitelt: „Über das Oleum radices Dauci aetherum, das Carotin, den Carotenzucker und den officinellen sucus Dauci etc.“ beschrieben. Er erwähnt bereits „die kleinen rubinroten Schuppen, welche sich unter dem Mikroskop als geschoben vierseitige Tafeln darstellen“. In bezug auf die Löslichkeit heisst es: „Auch mit geschmolzenen fetten Ölen, z. B. Butter, verbindet sich das Carotin leicht und erteilt derselben die schöne gelbe Farbe, welche man in manchen Ökonomien der weissen Butter mit geschabten Möhren oder deren Saft künstlich zu geben weis.“

Im Jahre 1833 beschäftigte sich Berzelius⁷⁾ mit dem Carotin. Bemerkenswert scheint mir der Passus, wo er nach der Trennung der wachsähnlichen Begleiter vom Carotin sagt: „In dem Grade, als das Fett entfernt wird, wird das Carotin in Äther schwer löslicher.“ Gerade die Unkenntnis dieser Tatsache nämlich, dass die ungefärbten, wachsähnlichen Begleiter die Löslichkeit des Carotins in hohem Masse beeinflussen, hat es hauptsächlich mit sich gebracht, dass verschiedene darunter auch neuere Forscher zum Teil so widersprechende und verwirrende Löslichkeitsangaben über

5) Der folgende geschichtliche Teil dieser Arbeit macht auf Vollständigkeit keinen Anspruch.

6) Geigers Mag. f. Pharm. 33, 144 (1831).

7) Jahresber. üb. d. phys. Wissenschaften, XII.

die gelben Begleiter des Chlorophylls machen. So ist man in vielen Fällen durchaus im Zweifel, ob an der betreffenden Literaturstelle von dem in reinem Zustande in Alkohol schwer löslichen Carotin oder von dem darin leicht löslichen gelben Xanthophyll (Willstätter) die Rede ist.

Die ersten Analysen vom Carotin lieferte im Jahre 1846 der Däne Zeise⁸⁾. Er erwähnt die blutrote Farbe der Lösung in Schwefelkohlenstoff, macht verschiedene, sehr richtige Löslichkeitsangaben und gibt den Schmelzpunkt 168⁰ an. An Hand seiner Analysen definiert er dann das Carotin als einen Kohlenwasserstoff von der Formel C₅H₈.

A. Husemann⁹⁾ stellte dann im Jahre 1861 grössere Mengen Carotin aus Karotten dar. Seine Arbeit überragt mit der Fülle neuer und gut beobachteter Tatsachen¹⁰⁾ besonders vom chemischen Standpunkte aus eine ganze Reihe späterer Publikationen. Husemann nennt das Carotin, das er als „in der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte prachtvoll goldgrün glänzend, ganz wie die Flügeldecken von *Lytta vesicatoria*“ beschreibt, „unstreitig einen der schönsten Körper, den die organische Chemie aufzuweisen hat“. Über die Veränderungen, die Carotin beim Liegen an der Luft erleidet, war allerdings Husemann noch durchaus im Irrtum. Er bemerkte nicht, daß dabei eine Gewichtszunahme stattfindet, daß dieser Vorgang also kein durch das Licht hervorgerufenes „Verbleichen“, sondern eine Oxydation ist. So gibt er denn eine detaillierte Beschreibung, wie die dunkelroten Würfel des Farbstoffes „dem Sonnenlicht“ ausgesetzt, im Verlaufe von einigen Wochen von aussen nach innen in scharf begrenzter Schicht (eine Pseudometamorphose) „ausbleichen“. Dementsprechend fand er denn auch natürlich bei seinen „für diesen Zweck eigens im Dunkeln aufbewahrten“ Analysenpräparaten von Carotin einen Gehalt von Sauerstoff. Durch Zufall stimmten nun zwei seiner Analysen miteinander, und wohl ebenso zufällig entsprachen die Zahlen der Verbindung von Carotin mit zwei Atomen

8) Ann. d. Chem. u. Pharm. 62, 380 (1847).

9) Über Carotin und Hydrocarotin. Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 200 (1861).

10) Ziemlich merkwürdig ist jedoch, wie er den beim Filtrieren einer Schwefelkohlenstofflösung von unreinem Carotin sich am Rande des Filters in Form einer schneeweißen Efflorescenz kondensierenden Wasserdampf der Luft in Beziehung zum Carotin setzt und ernsthaft glaubt, es handle sich hier vielleicht um ein Hydrat dieser Substanz.

Sauerstoff, d. h. $C_{40}H_{56}O_2$ ¹¹⁾). Dafs Husemann etwa Xanthophyll oder ein Isomeres desselben in Händen gehabt hätte, ist unwahrscheinlich. Husemann stellt also für das Carotin die Formel $C_{18}H_{24}O_2$ auf¹²⁾). Einen grossen Teil seines Interesses wendet er dann in der gleichen Arbeit auch einem farblosen wachsartigen Begleiter des Carotins, den er in den Karotten findet, zu und dessen sehr interessante Reaktionen speziell mit Halogenen er beschreibt. An Hand seiner Analysen gibt er dieser Substanz, die man heute unter die Phytosterine¹³⁾ einreicht, die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ ($C_{36}H_{30}O_2$).

Dafs Carotin wirklich ein Kohlenwasserstoff sei, war nun nach den Arbeiten von Husemann eigentlich mehr denn je zweifelhaft, und die Chemiker führten gerade die intensive Farbe dieses Stoffes als ein Argument dagegen an. Erst in neuerer Zeit ist durch das von de la Harpe und van Dorp¹⁴⁾ im Jahre 1875 entdeckte Dibiphenylenäthen, welches durch Graebe¹⁵⁾ im Jahre 1892 genauer untersucht wurde und durch die von Thiele¹⁶⁾ 1900 entdeckten Verbindungen Phenylfulven und Methylphenylfulven die Existenz gefärbter Kohlenwasserstoffe eigentlich sichergestellt worden.

Zu den grundlegenden Publikationen über das Carotin gehören die Arbeiten von A. Arnaud¹⁷⁾ aus den Jahren 1885 bis 1889. Sie sind in so einfachem, klar wissenschaftlichen Sinne geschrieben, dafs sie sich vorteilhaft von verschiedenen weitschweifigen und keine einzige neue Tatsache bringenden Publikationen unterscheiden, welche von Naturforschern ohne chemische Schulung in neuerer und

11) Vergl. hiezu die Bemerkung Willstätter und Mieg. Ann. d. Chem. 355, 5.

12) Im Sinne der alten Auffassung: $C_{36}H_{24}O_2$.

13) In einer weiteren, scharfen aber sachlichen Publikation (über die chemische Natur des Carotins und Hydrocarotins. Arch. d. Pharm. II. Reihe, 129, 30 [1867]) wendet sich Husemann gegen eine von nicht chemischer Seite stammende Hypothese, dafs das Cholesterin mit dem Hydrocarotin oder gar Carotin in naher Beziehung stehe. Diese eigentümliche Meinung hat sich merkwürdigerweise bis auf den heutigen Tag erhalten: nämlich dafs das Cholesterin, weil es mit den wachsähnlichen Begleitern in den Karotten, den Blattwachsen, Phytosterinen nach Etard, Phosphatiden nach Euler, einige Farb-reaktionen gemeinsam hat, auch mit demselben identisch sei.

14) B. B. 8, 1049 (1878).

15) Graebe und Mantz. B. B. 25, 3146 (1892); Ann. d. Chem. 290, 238 (1896).

16) Graebe und Stindt. Ann. d. Chem. 291, 1 (1896). — B. B. 33, 666 (1900).

17) Compt. rend. 100, 751 (1885); 102, 1119, 1319 (1886); 104, 1293 (1887); 109, 911 (1889); Bull. soc. Chim. 48, 64 (1887).

neuester Zeit über das Carotin veröffentlicht wurden. Die Gewinnungsmethode des Carotins aus Karotten nach Arnaud ist im experimentellen Teile vorliegender Arbeit beschrieben. Arnaud geht bei allen seinen Arbeiten von der zwar wahrscheinlichen, aber zu seiner Zeit noch unbewiesenen Tatsache aus, daß das Carotin aus Karotten mit demjenigen aus Pflanzenblättern usw. identisch sei. Erst durch die Arbeit von Willstätter und Miegl (siehe unten) wurde diese Tatsache analytisch sicher gestellt. Dagegen bewies Arnaud endgültig, daß das Carotin ein Kohlenwasserstoff sei und stellte dafür die Formel $C_{28}H_{36}$ auf. Damit im Einklang fand er auch die Analyse eines Jodadditionsproduktes zu $C_{28}H_{36}J_2$. Alle Löslichkeitsangaben und die sonstige Beschreibung des Carotins weichen sonst aber kaum in einem Punkte von dem ab, was man heute über diesen Gegenstand weiß. Zur direkten quantitativen Bestimmung des Carotins in Pflanzenteilen arbeitete er eine kolorimetrische Methode¹⁸⁾ aus, mittels welcher er dann eine Reihe von Angaben über den Carotinhalt von Blättern der verschiedensten Herkunft und im Verlaufe der Jahreszeiten machte.

Das Carotin aus grünen Blättern und überhaupt aus Pflanzenteilen ist ebenfalls Gegenstand einer ganzen Reihe von Untersuchungen gewesen. Ganz speziell waren es natürlich Botaniker, die sich damit beschäftigten. Erst durch Willstätter und Miegl¹⁹⁾ ist jedoch gezeigt worden, daß in den Pflanzen neben dem roten Kohlenwasserstoffe Carotin auch noch ein gelbes, ebenfalls kristallisierbares Pigment, das Oxyd des Carotins, Xanthophyll, vorkommt. So erhebt sich gegenüber einem großen Teile früher gemachter Arbeiten die Frage, hat der betreffende Autor nun das rote Carotin oder das gelbe Xanthophyll in Händen gehabt? Obwohl diese zwei Stoffe auch bei oberflächlicher Betrachtung in reinem Zustande kaum verwechselt werden können, so ist bei Unkenntnis ihrer näheren Eigenschaften ein Irrtum in unreinem Zustande nicht ausgeschlossen.

E. Filhol²⁰⁾ beseitigte in alkoholischen Blätterauszügen den grünen Farbstoff durch Schütteln mit Tierkohle und zog aus der

18) Siehe experimenteller Teil dieser Arbeit.

19) Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Ann. d. Chem. 355, 1 (1907).

20) Observations sur les matières colorantes des fleurs. Compt. rend. 39 (1854).

zurückbleibenden gelben Farbe der Lösung den Schluß, daß in den Blättern noch ein gelber Farbstoff neben dem Chlorophyll vorhanden sei.

G. Kraus²¹⁾ publizierte im Jahre 1872 seinen klassischen Entmischungsversuch. Er führte aus einem alkoholischen Blätterextrakte mittels Benzin oder Benzol das Chlorophyll in die überstehende Benzinschicht über und erhielt so in der untenstehenden alkoholischen Schicht eine Lösung vom Xanthophyll (Willstätter). Dieselbe Trennung führte H. C. Sorby²²⁾ mit Schwefelkohlenstoff durch.

F. A. Hartsen gewann im Jahre 1873²³⁾ aus ätherischen Pflanzenextrakten eine kristallisierte gelbe Substanz, welche mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Xanthophyll (W.)²⁴⁾ angesprochen werden kann. Hingegen halte ich die von ihm aus alkoholischen Blätterauszügen im Jahre 1875²⁵⁾ durch einfaches „Verdunstenlassen“ erhaltenen „goldglänzenden Kriställchen“ für Carotin. In diesem Reinheitsgrade ist Carotin auch sehr wohl in nicht zu großen Mengen Weingeists in Lösung zu bringen und umzukristallisieren. Hartsen nannte die von ihm erhaltenen Substanzen Chrysophyll. .

Auch C. H. Bougarel²⁶⁾ hat im Jahre 1877 unter dem Namen Erythrophyll sicher Carotin isoliert. Ebenso beobachtete E. Schunk (sen.)²⁷⁾ 1888 beim Stehenlassen von alkoholischen Rohchlorophyllextrakten „minute sparkling red cristals, which are deposited in standing“. Er identifizierte diesen Stoff mit dem Chrysophyll von Hartsen und dem Erythrophyll von Bougarel.

A. Hansen²⁸⁾ erhielt durch Verseifung grüner alkoholischer Blätterextrakte mit kaustischem Kali, Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit Äther eine gelbe Farbstofflösung, deren Absorptionsspektrum zwei Bänder aufwies. Wie C. A. Schunck²⁹⁾ richtig hervorhebt, ist allerdings eine solche

21) Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten (Stuttgart, 1872) S. 88.

22) Proc. Roy. Soc. 21, 442, 445 (1873).

23) Chem. Centrbl. (1873), S. 125.

24) Vergl. Willstätter und Mieg, Ann. d. Chem. 355, 5 (1907).

25) Arch. d. Pharm. III. Reihe 7, 36.

26) Bull. Soc. Chim. 27, 442.

27) Proc. Roy. Soc. 44, 449.

28) Arb. d. bot. Institutes in Würzburg 1884, S. 126.

29) Die Farbstoffe des Chlorophylls (Darmstadt 1889) S. 64. Proc. Roy. Soc. 65, 180 (1899).

Darstellung, „nur durch Zerstörung einer Komponente, nicht beweisend für die Präexistenz des gelben Farbstoffes“.

Ebenfalls nach dieser Verseifungsmethode stellte dann H. Immendorff³⁰⁾ im Jahre 1889 kleinere Quantitäten von Carotin aus Roggen- und Gerstenblättern dar. Die von ihm gefundenen Analysenzahlen stimmen jedoch nicht mit der Arnaudschen Formel für Carotin $C_{26}H_{38}$ überein, sondern machen den von Zeise aufgestellten Ausdruck C_5H_8 wahrscheinlicher. Zudem fand er in der Asche von Carotin geringe Mengen von Eisenoxyd und brachte so eigentlich mehr Verwirrung als Aufklärung in das von Arnaud so schön zusammengestellte sichere Wissen über das Carotin. Immendorff steht zudem mit seiner Behauptung, „das Carotin ist der einzige gelbe Bestandteil des normalen Chlorophyllkorns“³¹⁾, im Widerspruch mit einer älteren Arbeit von J. Borodin³²⁾. Von diesem stammt die Einteilung der gelben Begleitfarbstoffe des Chlorophylls in eine alkoholschwer- (Carotin) und eine alkoholleicht-lösliche (Xanthophyll) Klasse. N. A. Monteverde³³⁾ und A. Tschirch³⁴⁾ haben die gelben Begleiter des Chlorophylls spektroskopisch sehr eingehend untersucht und machten ebenfalls an Hand ihrer Beobachtungen darauf aufmerksam, daß neben dem Carotin noch ein zweiter (kristallisierbarer) gelber Stoff von anderer Löslichkeit in den Blättern vorkomme. Die von ersterem gefundenen Wellenlängen stimmen sogar beinahe überein mit den von Willstätter und Mieg³⁵⁾ bei reinem isoliertem Xanthophyll beobachteten. Tschirch gebraucht dabei den Namen Xanthocarotin für Carotin und glaubt, daß der Unterschied der beobachteten rein gelben und rotgelben Kristalle lediglich auf einer physikalischen Differenz beruhe. Die von E. Pringsheim³⁶⁾ als Etiolin bezeichnete Substanz ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch Carotin.

C. A. Schunck (jun.)³⁷⁾, der für seine spektralanalytischen Arbeiten mit Hilfe der Photographie den ultravioletten Teil von

30) Landwirtschaftl. Jahrb. 18, 507.

31) loc. cit. 518.

32) Mélanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersburg. 11, 512 (1883).

33) Acta Horti Petropolitani XIII. Nr. 9. 123, 150 (1893).

34) Ber. d. D. botan. Ges. 14, 76 (1896); 22, 414 (1904).

35) loc. cit. S. 25.

36) Untersuchg. üb. d. Chlorophyll. I. Abt. (1874).

37) Proc. Roy. Soc. 63, 389 (1893); 65, 177 (1899); 72, 165 (1904).

Spektren genau untersucht, entfernt aus alkoholischen Blätterextrakten durch Schütteln mit Tierkohle das Chlorophyll und trennt dann die gelben Begleiter nach der Sorbyschen Entmischungsmethode mittelst Schwefelkohlenstoff voneinander. Auf diese Weise bearbeitet er verschiedene Blüten und Früchte, unter anderem auch den Farbstoff der Tomaten³⁸⁾. Obwohl es ihm nicht gelang, das alkohol-lösliche Xanthophyll (W.) in kristallisiertem Zustande zu isolieren, so unterscheidet er es doch an Hand von spektralchemischen Reaktionen scharf von seinem alkoholschwerlöslichen kristallisierten Chrysophyll (Carotin aus Blättern). Zwischen diesem Chrysophyll und dem Carotin aus Karotten findet er jedoch nur äußerst geringe Unterschiede, welche er selbst auf Kosten nicht völliger Reinheit der verwendeten Lösungen zurückführt. Seine Beobachtungen führen ihn ferner dazu, das Wort „Xanthophyll“ für mehrere, in ihren Eigenschaften sehr nahestehende Substanzen zu brauchen.

Unter den botanischen Arbeiten über die gelben Begleiter des Chlorophylls ist eine der am schärfsten beobachtenden die von M. Courchet³⁹⁾ vom Jahre 1888. An Hand von sehr hübschen Abbildungen vergleicht er Kristalle von gelben und roten Pflanzenfarbstoffen der verschiedensten Herkunft und weist auf ihre große Ähnlichkeit hin*).

38) Vergleiche den Abschnitt vorliegender Arbeit: Lycopin.

39) Thèse. Recherches sur les Chromoleucites. Paris 1888. Ed. Masson.

*) Anmerkung: Seite 82 u. ff. macht Courchet einen wie mir scheint nützlichen Versuch zu einer Einteilung der roten und gelben Pflanzenpigmente. Eine solche ist zwar auch in ähnlicher Weise von H. Euler in seinem Buche: „Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie“, I. Teil, S. 201, aufgestellt worden, und ich erlaube mir dieselbe in etwas erweiterter Form wiederzugeben.

A. Gelbe Pflanzenfarbstoffe im eigentlichen Sinne, z. B. Flavonderivate, Quercetin etc.

B. Gelbe Pigmente (Rübenrotgruppe [série xantique], Atmungs(?)pigmente) mit konz. H_2SO_4 blau.

Als Unterabteilung nach ihrer Löslichkeit in bezug auf Alkohol (Kraus-Sorbysche Entmischung) geordnet:

1. Carotin, Lycopin etc.

2. Xanthophyll etc.

C. Gelbrote Pigmente (Weinrotgruppe [série cyanique]) in konz. H_2SO_4 rot löslich, mit Alkali gelb (?).
 D. Rote Pigmente mit Lakmusreaktion: Säure rot, Alkali blau. } Färbungspigmente.

E. Gelbe und rote, hier nicht einzuteilende Pigmente.

Eine für den mikroskopischen Nachweis von Carotin im Blatte sicher brauchbare Methode hat H. Molisch⁴⁰⁾ im Jahre 1896 veröffentlicht. Indem er den Kraus-Sorbyschen Entmischungsvorgang direkt auf die Pflanzenzelle überträgt, löst er unter Verseifung der wachsartigen Begleiter mittelst wässerig-alkoholischer Kalilauge das Chlorophyll aus dem Blatte heraus und erhält so in oder neben den Pflanzenzellen auskristallisiertes Carotin. Daneben wendet er die durch konzentrierte Schwefelsäure oder Bromwasser oder konzentrierte Salzsäure und Phenol erzeugte Blaufärbung des Carotins (oder carotin-ähnlicher Stoffe) zur Unterscheidung von anderen gelben Pigmenten an, welche diese Reaktion nicht geben. T. Tammes⁴¹⁾ führt dann diese Untersuchungsweise bei einer großen Anzahl von Pflanzen durch.

Wie stark in jedem einzelnen Falle die Reinheit des bei überhaupt allen „Verseifungsmethoden“ erhaltenen Carotins gelitten hat, wird schwer festzustellen sein. Jedenfalls bietet eine so energische, um nicht zu sagen „rohe“ chemische Behandlung, nicht die mindeste Gewähr für die Einheitlichkeit der erhaltenen gelben Kristalle und noch weniger für die Identität dieser Substanz mit dem in der Pflanze ursprünglich vorhandenen Farbpigmente. An einer Stelle steigen Molisch selbst Zweifel auf über die Identität von „gelben“ und „orangeroten“ Kristallen, wie dies auch schon bei Tschirch der Fall war. Tammes findet bei einer ganzen Anzahl von Versuchen „braungelbe“ oder „gelbbraune Nadeln“, eine Bezeichnung, die wohl für verdorbenes Carotin oder vielleicht für Xanthophyll⁴²⁾, aber sicher nicht für reines Carotin stimmt. Zwar wäre es nicht ganz unmöglich, daß diese beiden letztgenannten Autoren auch einige Xanthophyllkristalle neben Carotin beobachtet haben; die Wahrscheinlichkeit ist jedoch bei dieser Art von Entmischungsmethode sehr groß, daß das alkoholleichtlösliche Xanthophyll auch zugleich mit dem Chlorophyll extrahiert worden ist. Wo Tammes dagegen ihre „Säuremethode“ anwendete, steht sicher fest, daß sie kein kristallisiertes Xanthophyll erhalten hat.

40) Die Kristallisation und der Nachweis des Xanthophylls (Carotins) im Blatte. Ber. d. botan. Ges. 14, 18 (1896).

41) Über die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche. Flora, 87, 205 (1900).

42) Bereits etwas verändertes Xanthophyll zeigt bei einer Reihe meiner mikroskopischen Präparate braune Farbe.

Aus der neuesten Zeit besitzen wir eine ausführliche Monographie des Carotins von F. G. Kohl⁴³). Sie ist bemerkenswert schon allein durch die überaus reichliche Zusammenstellung an Literatur. Prof. F. G. Kohl zitiert nämlich nicht weniger als 772 Titel und Werke, welche mit diesem Thema in Beziehung stehen sollen. Die von ihm ausgeführten Analysen (S. 60) und Molekulargewichtsbestimmungen (S. 24) des Carotins sind aber total unbrauchbar. Seine Löslichkeitsangaben (S. 43) sind zum großen Teil irrtümlich. Durch eine Verwechslung des Wortes „Phytosterin“ mit „Carotin“ führt er (S. 65) die Tatsache, daß Carotin die Ebene des polarisierten Lichtes drehe (Carotin: $\alpha^{15}D$ in Chloroform = $-30,17^{\circ}$) in die Literatur ein. H. Euler zitiert denn auch diese Stelle bereits in seinem Werke „Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie“, loc. cit. Bd. I, S. 138.

Wer die Resultate all dieser Arbeiten über das Carotin zusammenfaßt, sieht, daß keine derselben eigentlich eine wirkliche Aufklärung über den Zweck und die wahrscheinliche Bedeutung dieses merkwürdigen Kohlenwasserstoffes in der Pflanze geliefert hat. Es existieren hierüber nur Vermutungen und Spekulationen⁴⁴), da die Grundlagen einer anschaulichen chemisch-physiologischen Erklärung: die genaue Kenntnis der Eigenschaften der „reinen“ Substanz fehlte.

Hierin hat erst die Untersuchung von R. Willstätter und W. Mieg⁴⁵) vom Jahre 1907 Wandel geschaffen. Durch eine verbesserte Technik des Experimentierens, bei der das Hauptgewicht auf Einhaltung niederer Temperaturen und Anwendung indifferenten Lösungsmittel gelegt wird, ist es gelungen, mit bisher noch nicht übertroffenen Ausbeuten aus Blätterextrakten neben Carotin noch ein zweites kristallisiertes und vom ersteren gänzlich verschiedenes gelbes Pigment zu isolieren. Durch einwandfreie Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurde die Arnaudsche Formel $C_{26}H_{38}$ für das Carotin widerlegt und für diesen in Alkohol schwer löslichen orangefarbenen Kohlenwasserstoff die Formel $C_{40}H_{56}$, für das in Alkohol leichter lösliche gelbe Xanthophyll die Formel $C_{40}H_{56}O_2$ aufgestellt. Die von Arnaud bereits wahrscheinlich ge-

43) Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig, 1902, b. Gebr. Bornträger.

44) Vergleiche hierzu F. G. Kohl. loc. cit. S. 7—20.

45) Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Ann. 355, 1 (1907).

machte Identität des Blättercarotins mit dem Carotin aus Karotten wurde ferner auch analytisch-zahlenmäßig sichergestellt, so daß dadurch der Beweis für die Identität des Carotins dieser verschiedenen Herkunft geliefert erscheint.

In der allerneuesten Publikation über das Carotin stellen H. Euler und E. Nordenson⁴⁶⁾ Versuche an, die bisherigen Ausbeuten an Carotin aus Karotten zu verbessern und daneben die wachsähnlichen Begleiter (Daucosterin etc.) abzutrennen. Sie wollen dabei auch das Auftreten von Xanthophyll (W.) in schön granatroten (?) Kristallen beobachtet haben. Diese Tatsache ist zum mindesten sehr zweifelhaft, denn auch wenn Xanthophyll in den frischen Karotten vorhanden wäre, würde diese gegen chemische Einflüsse so empfindliche Substanz durch 1—3stündiges Kochen des Ausgangsmateriales in Wasser, durch die Behandlung des Extraktes mit alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur und zuletzt noch mit Schwefelsäure äußerst wahrscheinlich zerstört.

Über die physiologische Bedeutung des Carotins äußern sich Willstätter und Mieg nur sehr zurückhaltend in Anbetracht der lange Zeit durchgehends herrschenden Hypothese⁴⁷⁾, wonach das Carotin bei der Assimilation der Kohlensäure in den Pflanzen eine Rolle spielen soll. Sie sagen (S. 10): „Arnaud⁴⁸⁾ hat den Gedanken geäußert, daß das Carotin Anteil habe an der Sauerstoffatmung, die in der Pflanze neben der Assimilation der Kohlensäure einhergeht und die Energie für die Lebenstätigkeit liefert“, „und durch Versuche über das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Sauerstoff gestützt. Seine Hypothese ist beinahe unbeachtet geblieben. Die Vorstellung erscheint uns aber viel eher einleuchtend, daß dem ungesättigten Kohlenwasserstoff die Funktion eines Sauerstoffüberträgers zukommt, als daß er sich am Assimilationsprozeß beteiligt. Arnauds Hypothese von der Bedeutung des Carotins für die Atmung läßt sich auch auf das Xantho-

46) Zur Kenntnis des Möhrencarotens und seiner Begleitsubstanzen. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 56, Heft III., S. 223 (1908).

47) Vergl. hierzu: H. Immendorff, loc. cit. S. 519 und F. G. Kohl, loc. cit. S. 8.

48) Compt. rend. 109, 911, 913 (1889). (In der Arbeit W. und M., Ann. 355, 10, sind die Fußnoten 25) und 26) verwechselt.)

phyll ausdehnen, und sie gewinnt gewifs an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, daß nebeneinander in den Blättern der Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{56}$ und das Oxyd $C_{40}H_{56}O_2$ auftreten. Es ist wohl möglich, daß Carotin Sauerstoff überträgt und dabei zugleich Sauerstoff aufnimmt. Dabei wäre Xanthophyll noch nicht das Endprodukt der Sauerstoffaufnahme.“

Die Meinung, daß der Kohlenwasserstoff Carotin mit Kohlensäure irgendwie in Reaktion trete, ist nach unserem heutigen chemischen Wissen über diese Substanz völlig undenkbar. Wohl aber ist die Arnaud-Willstättersche Theorie von der Sauerstoffübertragung des Carotins (und Xanthophylls) geradezu zwingend⁴⁹). Carotin (und Xanthophyll) absorbiert ja auch durch feinste Kapillaren hindurch in kräftigster Weise Sauerstoff und zwar in Mengen, die etwa ein Drittel seines ursprünglichen Gewichtes oder das zirka 500fache dessen Volumens betragen. Eine Äußerung über den näheren Chemismus dieser Atmungsreaktion ist jedoch auch nach den interessanten Resultaten, die im folgenden aufgeführt werden sollen⁵⁰), noch verfrüht.

Zum Schlusse möchte ich noch eine kurze Zusammenstellung der verschieden benannten Substanzen geben, welche in der Literatur der gelben Begleiter des Chlorophylls vorkommen, und welche ich identisch mit Carotin halte. Allerdings ist ja dabei ein Irrtum meinerseits nicht ausgeschlossen; doch habe ich mir im Verlaufe von zweieinhalb Jahren, innerhalb welcher ich ca. 150 g Carotin, ca. 10 g Lycopin und 2 g Xanthophyll verarbeitete, genügende Kenntnisse in der Unterscheidung dieser Substanzen erworben, um mir ein Urteil in dieser Frage gestatten zu dürfen.

Sehr wahrscheinlich identisch mit Carotin (Caroten nach neuerer Bezeichnung) aus Karotten sind: Carotin aus Blättern, Etiolin von Pringsheim, Erythrophyll von Bougarel, Chryso-phyll von Hartsen, von E. Schunck und von C. A. Schunck, Xanthophyll (Carotin) von Molisch und Tammes, Xanthocarotin von Tschirch.

49) Auch von zoologischer Seite sind bereits ähnliche Vermutungen aufgestellt worden.

50) Vergl. hiezu im experimentellen Teil vorliegender Arbeit: „Carotin und Sauerstoff“, (S. 68.)

Wenn man anderseits an die außerordentliche Empfindlichkeit von Xanthophyll (Willstätter) gegen höhere Temperaturen, gegen Reagentien, speziell auch gegen äußerst schwache Säuren und gegen Luftsauerstoff denkt; wenn man beobachtet, wie leicht aus Lösungen schöner Kristalle infolge eines kleinen Mißgriffes nur noch „schmierige“, amorphe, braune Massen zu erhalten sind, so gewinnt die Anschauung an Wahrscheinlichkeit, daß vor Willstätter und Mieg noch niemand (mit Sicherheit) kristallisiertes Xanthophyll in Händen gehabt hat.

B. Lycopin.

Der Farbstoff der Tomate, der Beerenfrucht von *Lycopersicum esculentum*, ist zuerst von A. Millardet⁵¹⁾ im Jahre 1876 untersucht worden. Auch verschiedenen anderen Forschern, meist Botanikern, ist diese Substanz unter dem Mikroskop begegnet. So gibt z. B. M. Courchet⁵²⁾ 1888 in seiner exakten Arbeit hübsche Abbildungen und Beschreibungen von verschiedenen gefärbten Kristallen, welche er nicht nur aus Karotten und Tomaten, sondern auch aus Teilen der verschiedensten anderen Pflanzen: aus *Cucumis*, *Narcissus*, *Arum* etc. erhalten hat. Verleitet durch etwelche Ähnlichkeit in Farbe, Löslichkeit, Verhalten gegen Sauerstoff etc. haben allerdings die meisten Autoren das Lycopin für identisch mit dem Carotin gehalten.

A. Arnaud⁵³⁾ sprach 1886 diese Annahme aus, ebenso N. Passerini⁵⁴⁾ 1890, am bestimmtesten aber F. G. Kohl⁵⁵⁾ mit den Worten: „Ich habe das Tomatencarotin genau untersucht und konnte feststellen, daß . . . der isolierte Farbstoff der Tomatenfrucht identisch mit dem *Daucus*-Carotin“ ist. C. Ehring⁵⁶⁾ 1890 kommt am Schlusse seiner Dissertation zu dem unglaublichen Aus-

51) Notes sur une substance colorante nouvelle (*Solanorubine*) découverte dans la tomate. Nancy, Berger-Levrault (1876).

52) Recherches sur les chromoleucites. Thèse. Paris, Ed. Masson (1888).

53) Arnaud, *Compt. rend.* 102, 1119.

54) *Le staz. sper. agrarie ital.* 18, 545.

55) Untersuchungen über das Carotin und seine physiolog. Bedeutung in der Pflanze. Leipzig (1902). S. 41.

56) *Üb. d. Farbstoff d. Tomate*, ein Beitrag z. *Kenntnis d. Carotins*. Diss. München (1896).

spruch: „Tomaten-carotin ist also analog dem Carotin . . . ein Cholesterinestergemenge (sic!) etc. . . .“

C. A. Schunck⁵⁷⁾ beschreibt im Jahre 1903 in einer sehr sorgfältigen spektralanalytischen Arbeit den Farbstoff der Tomate in Aussehen, Kristallform und Löslichkeit recht genau und findet auch das Absorptionsspektrum desselben ganz verschieden von dem des Carotins. Er wählt für erstere Substanz den Namen „Lycopin“, welchen ich auch für vorliegende Arbeit übernehme. Die eingehendste chemische Untersuchung des Lycopins lieferte dann 1904 C. Montanari⁵⁸⁾. Seine Analysen dieses Farbstoffes wiesen auf die gleiche Zusammensetzung hin, wie diese für das Carotin in A. Arnauds grundlegenden Arbeiten festgestellt wurde ($C_{26}H_{38}$); aber durch Molekulargewichtsbestimmung fand Montanari beim Lycopin die doppelten Werte der für das Carotin berechneten. Er definierte daher den Farbstoff der Tomate als ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Carotin: ein Dicaroten $C_{52}H_{74}$.

57) The Xanthophyll group of yellow colouring matters. Proc. Roy. Soc. 72, 165 (1903).

58) Le stazioni sperimentali agrarie italiane 37, 909. Pisa Univ. lab. (1904).

Theoretischer Teil.

A. Carotin.

Vergleich mit Xanthophyll etc.

Das Carotin ist zwar bereits von Willstätter und Mie \ddot{g} in der bereits mehrfach zitierten Arbeit⁵⁹⁾ gründlich beschrieben worden. Doch möchte ich trotzdem an dieser Stelle eine Aufzählung aller charakteristischen Merkmale dieses Kohlenwasserstoffes im Vergleich mit Xanthophyll und Lycopin geben, in der Hoffnung, daß diese Pigmente in Zukunft, auch wenn sie nur in mikroskopischen Mengen auftreten, leicht und sicher voneinander unterschieden werden können. Ich verweise überdies auch auf die Farbentafel am Schluß vorliegender Arbeit, welche mir die nach dem Stande unseres heutigen Wissens typischen Unterschiede von Carotin, Lycopin und Xanthophyll in Kristallfarbe*) und -Form wiederzugeben scheinen.

Arnaud⁶⁰⁾ beschreibt die Kristalle des Carotins sehr treffend folgendermaßen: „La matière rouge orangée se présente en petits cristaux aplatis, rhombiques, brillants et à éclat métallique; en couches minces ils ont aussi le reflet irisé de certaines couleurs d'aniline dichroïques, ils sont rouges orangé par transparence et bleu verdâtres par reflexion; il est à remarquer ici que ces deux couleurs sont complémentaires.“ Diese in der Literatur oft erwähnten Reflexe sind sich beim Carotin und Xanthophyll überaus ähnlich, nur bei letzterem in Suspension von hellen Lösungen vielleicht etwas

59) Ann. d. Chem. 355, 15 (1907).

60) Compt. rend. 100, 752 (1885).

*) So unähnlich Carotin und Lycopin auch in Wirklichkeit sind, so hat doch leider die Naturtreue der Farbe in der Reproduktion erheblich gelitten. (Vergl. hiezu die Erklärung zur farbigen Tafel.)

stahlblauer, wenigstens konnte ich Carotinkristalle, welche als Suspension in einer dunkelgefärbten, z. B. Chlorophylllösung auftraten, makroskopisch kaum von solchen des Xanthophylls unterscheiden.

Unter dem Mikroskop wird jedoch auch ein ungeübter Beobachter kaum je reines Carotin mit Xanthophyll verwechseln. Den größten Unterschied bildet die Farbe in der Durchsicht, weniger die Form oder gar die GröÙe der Kristalle. Carotin besitzt in der Durchsicht unter dem Mikroskop stets eine leuchtend orangefarbene Farbe; in dicken Stücken zeigt sich ein tief dunkler oranger Purpur, in überaus dünnen, fast farblosen Blättchen kann das Orange auch (selten) einen Stich ins Bläuliche erhalten.

Xanthophyll dagegen ist im Grundton bei gleicher Betrachtung (Durchsicht unter dem Mikroskop) durchaus gelb, von der Nuance, was man etwa ein chinoides Gelb nennen kann. Die Abstufung der Nuancen nach Unterschieden in Beleuchtung etc., ist viel komplizierter als beim Carotin. Die bräunlich gelben Kristalle haben manchmal einen Stich ins Grünliche (je nach dem auffallenden Lichte) oder ins Rosa; ganz dünne Blättchen sind oft fast rein rosafarben. Als äußerst charakteristisch für das Xanthophyll ist jedoch die satte, braune, bis orangefarbene (nahezu carotinähnliche) Farbe von Stellen, wo zwei Kristalle übereinander liegen (Fig. 7 und 8). Das typisch merkwürdige an dieser Erscheinung ist, daß die Nuance weit dunkler ist, als die Dicke der sich kreuzenden Kristalle zusammengenommen, erwarten läßt⁶¹).

In Kristallform zeigen Carotin und Xanthophyll manchmal einige Ähnlichkeit; denn beide können in rhombischen oder quadratischen Täfelchen vorkommen, allerdings nie aus dem gleichen Lösungsmittel zu derselben Zeit in gleicher Form (Fig. 1 und 7). Carotin sah ich selten anders als in Blättchen oder Täfelchen⁶²), Xanthophyll sehr oft in derben Prismen (schwalbenschwanzähnliche Zwillinge [Fig. 8], auch lanzett- und „Wetzstein“-förmig zugespitzte

61) Anmerkung: Einbettungsmittel für mikroskopische Präparate, die chemisch nicht völlig indifferent sind, wie z. B. Wasserglas, Phenolgelatine, welche Carotin und Lycopin in der Farbe unverändert lassen, färben Xanthophyll in kurzer Zeit undurchsichtig braun. Dauerpräparate dieser Substanz schützte ich deshalb am einfachsten mittelst Wachs-Asphaltlack vor Luftzutritt.

62) Ein einziges Mal beobachtete ich orthogonal zugespitzte prismenförmige Täfelchen, die jedoch nicht viel länger als breit waren.

Prismen) oder gar in Nadeln, Lycopin selten oder nie anders als in sehr langgestreckten Prismen oder haarfeinen Nadeln. In der Gröfse der gewöhnlich erhaltenen Kristalle überragt das Xanthophyll mit seinen derben 1—3 und mehr Millimeter langen Nadeln das Carotin, welches selten Blättchen von über 1—2 Quadratmillimeter Oberfläche bildet, während die mikroskopisch kleinen Prismen von Lycopin nach meinen Kristallisationsmethoden nie eine Länge von über 1 mm besaßen.

Aus konzentrierten (sorgfältig bereiteten), ätherischen Blätterrohextrakten kristallisiert das Carotin nach längerem Stehen in vereinzelt, verhältnismäßig großen, purpurroten, derben Täfelchen, während man in derselben Probe unter dem Mikroskop fast das ganze Bildfeld von den haarfeinen, langgestreckten, meist zu Büschel vereinigten oder gebogenen Nadeln des Xanthophylls erfüllt sieht, welche in die farblosen Begleiter eingebettet sind.

Euler macht in seinem Buche: „Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie“ I. Teil, S. 138, folgende Bemerkung: „In den Parenchymzellen der gelben Rüben kommt Carotin in stabförmigen oder dreikantigen Kristallen vor, deformiert durch Druck der Leukoplasten (farblosen Plasmakörper), von welchen sie abgesondert werden.“ Bei Courchet und Kohl finden wir solche gebogenen, „deformierten“ Kristalle abgebildet, und ersterer ist der Ansicht, daß solche Kristalle in viscosen Medien entstünden. Aber auch in den gewöhnlichen, dünnflüssigen Lösungsmitteln erhielt ich solche „deformierte“ Kristalle. So entstanden „Hobelspahn“- und „Schrauben“-ähnliche Formen beim Fällen einer ätherischen Lösung von Carotin mit Alkohol. Auch für die aus reinem Äther erhaltenen Kristalle ist die gekrümmte Kontur typisch (Fig 3). Vergl. hiezu Willstätter und Mieg, loc. cit. S. 18, Fig. II: Carotin aus Äther: „häufig eingekerbte vierseitige Blättchen“.

Das makroskopische Aussehen von Kristallpulvern ist bei Carotin und Xanthophyll ähnlich. Das Pulver ist bei letzterem etwas gelbstichiger und weniger dunkel kupferrot als beim Carotin; die Nuance ist ähnlich dem mennigroten, bereits anoxydierten (10—15% Gewichts Zunahme) Carotin. An Konsistenz ist Xanthophyll etwas weniger wachsartig weich als Carotin und gleicht hierin äußerlich ebenfalls dem spröderen anoxydierten Kohlenwasserstoff.

Die Löslichkeitsangaben von Carotin, die Willstätter und Mieg publiziert haben, führe ich nachstehend mit wenigen Ergänzungen an.

Der reine Kohlenwasserstoff ist in kaltem absolutem Alkohol beinahe unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich, etwa 1 g in 2,5 Liter. Xanthophyll erfordert kaum den fünften Teil davon und die Lösung besitzt eine ganz schwache, aber an größeren Glasflächen deutlich sichtbare rote Fluoreszenz. Noch weniger löst sich Carotin in Holzgeist, was bei der Entmischungsmethode nach Kraus sehr bemerkbar ist. Aus Äthyl- und Methylalkohol kann man jedoch auch reines Carotin trotz seiner Schwerlöslichkeit in hübsch glänzenden Blättchen umkristallisieren. In Amylalkohol ist Carotin kalt schwer, kochend beträchtlich löslich, doch sind die beim Abkühlen herauskommenden braunen unschönen Kristalle nicht mehr unverändertes Carotin⁶³). In niedrig siedendem Petroläther löst sich Carotin ziemlich schwer, ca. 1 g in 1,5 Liter. Dennoch ist die Löslichkeitsdifferenz zwischen siedender und abgekühlter Lösung so beträchtlich, daß Petroläther eines der besten Kristallisationslösungsmittel für Carotin darstellt. Leichter löst sich der Kohlenwasserstoff in höher siedendem Ligroin; auch in Äther ist er leichter löslich: 1 g in ca. 900 ccm beim Kochen. In warmem Aceton ist es schwer, in kaltem recht schwer löslich; recht leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform, spielend in Schwefelkohlenstoff. In siedendem Eisessig ist Carotin ziemlich leicht löslich; doch scheidet sich beim Abkühlen aus der dunkeln Lösung nur noch ein Teil und ganz verändertes Carotin ab.

Die Farbe von sehr verdünnten Lösungen des Carotins ist gelb; bei konzentrierteren kann die Farbe bis zu einem tiefen Orange gehen. In Schwefelkohlenstoff ist es noch in starker Verdünnung rot; hochkonzentrierte Lösungen sind ganz tiefdunkelrot bis „schwarz“. Sehr instruktiv zeigt die Verschiedenheit der Farbe der drei in Frage kommenden Pigmente der Fleck, den eine kalt gesättigte, (selbstverständlich) reine Schwefelkohlenstofflösung nach dem Verdunsten auf Filtrierpapier erzeugt. Dieser ist bei Lycopin fleischrot-schokoladebraun⁶⁴), bei Carotin orangerot, bei Xanthophyll goldgelb.

Die Schmelzpunkte liegen so nahe beisammen, daß sie kein Unterscheidungsmittel bilden. Zudem werden sie durch geringe

63) Vergl. hiezu den Abschnitt (S. 85) vorliegender Arbeit Reduktion mit Natrium und Amylalkohol.

64) In der farbigen Tafel in Hoppe-Seylers Zeitschrift f. physiolog. Chemie Bd. LXIV, Tafel 2 Fig. 9 und 10 unrichtig.

Verunreinigungen oder begonnene Oxydation sehr leicht verändert.
Es wurde gefunden:

Lycopin	F.P.	167 — 168 ⁰	corr. (Escher).
Carotin	F.P.	167,5 — 168 ⁰	corr. (Willstätter u. Mieg).
Xanthophyll	F.P.	172 ⁰	corr. (Willstätter u. Mieg).

Die bekannte Reaktion mit **konzentrierter Schwefelsäure**⁶⁵), welche allen Substanzen dieser Gruppe, also auch dem Xanthophyll und Lycopin gemeinsam ist, wird von A. Husemann⁶⁶) folgendermaßen beschrieben: „Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Carotin sofort purpurblau (Purpur: im Sinne der Alten = blau) und löst es in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen schneller mit derselben Farbe.“ „Die tiefblaue Lösung des Carotins in Schwefelsäure wird in dem Mafse, als sie Wasser aus der Luft anzieht, allmählich milchfarbig und heller. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Farbe und es scheiden sich dunkelgrüne Flocken aus.“ Diese „färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure wiederum blau und lösen sich mit der (für Carotin) charakteristischen dunkelroten Farbe in Schwefelkohlenstoff“.

Diese schöne charakteristische Farbreaktion ist theoretisch gewifs von ziemlichem Interesse. Eine ganze Klasse ungesättigter Kohlenwasserstoffe, so z. B. Abkömmlinge des hydrierten Benzols, Terpenderivate (Sylvestren und Carvestren etc.), aber auch die meisten Derivate des Cyclopentadiens (auch Fulvene) und des Cycloheptadiens geben mit konzentrierter Schwefelsäure, je nach dem Grade der meist zugleich eintretenden Verharzung, eine mehr oder weniger typische Färbung.

Über den Grund dieser Erscheinung, wobei als klassisches Beispiel das mit Dibenzalacetone und konzentrierte Schwefelsäure erzeugte Rot dienen kann, sind die Ansichten geteilt.

In zahlreichen Fällen führt man die Farbe gefärbter Körper auf eine chinoide Struktur zurück; so liegt der Schluss nahe, daß eine solche auch in an und für sich nicht chinoiden Körpern unter dem tautomer umlagernden Einfluß von konzentrierter Säure erzeugt wird.

65) Schon C. Marquart (Die Farben der Blüten, 1835) erwähnt S. 67 die dunkelindigoblaue Farbe, die konzentrierte Schwefelsäure bei gelben Blüten erzeugt.

66) loc. cit. S. 226.

Andererseits hat A. von Baeyer⁶⁷⁾, veranlaßt durch das merkwürdige Verhalten von Triphenylmethanderivaten (Trianisylcarbinol), an einigen Beispielen nachgewiesen, daß diese Substanzen mit konzentrierten Säuren starke Färbungen geben und dennoch mit großer Wahrscheinlichkeit keine chinoiden Gruppe enthalten. Hierauf baut er seine Carboniumtheorie auf, d. i. die Anschauung von der Basizität des Kohlenstoffes (unter gewissen Umständen). A. von Baeyer sagt ungefähr folgendes: Der Kohlenstoff gehört — analog den Ammonium-, Sulfonium- und Oxoniumverbindungen — auch zu den „Onium“-basen, freilich mit dem Unterschied, daß er nur Salze gibt, während die Base in freiem Zustande entweder gar nicht existiert oder nur sehr unbeständig ist; „die Carboniumverbindung verhält sich wie eine doppelte, ist aber einfach“.

Ein zwingender Beweis zur Erklärung genannter Farbreaktionen, d. h. welche von den beiden Anschauungen die richtige sei, steht noch aus. Bei hochmolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Dibiphenyläthen, Fulvenderivaten, Carotin etc., ist natürlich von einer Basizität in gewöhnlichem Sinne (Auftreten von Hydroxylionen) nicht die Rede. A. von Baeyer glaubt sogar den Grund der großen Affinität, z. B. die Sauerstoffgier der Fulvene, in den basischen Eigenschaften dieser Kohlenstoffverbindung⁶⁸⁾ suchen zu dürfen.

Die Analogie zum Carotin liegt sehr nahe, und es hat wirklich den Anschein, als ob sich Carotin gegenüber starken Säuren über die bloße Funktion seiner Doppelbindungen hinaus einem (organischen) Metall ähnlich verhalte und zur Bildung von „Salzen“ befähigt sei.

Zu den merkwürdigen Farbreaktionen gehört nicht nur das bereits erwähnte Verhalten mit konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch die Blaufärbung, die mit konzentrierter Salpetersäure oder auch mit konzentrierter Salzsäure und Phenol⁶⁹⁾ (Thymol) auftritt. Auch mit Chromsäure (CrO_3) bildet Carotin ein Additionsprodukt (Chromat), das beim Versetzen einer Carotin-Eisessiglösung mit CrO_3 als grüne amorph-flockige Masse nahezu quantitativ ausfällt.

Die käfergrüne, in der Durchsicht blaue Farbe, welche Carotinkristalle (und ebenso Lycopin) mit verdünntem Brom (Bromwasser, Bromdampf)⁶⁹⁾ erhalten, ist jedoch vielleicht dem Jodadditions-

67) B. B. 35, 1189, 1754, 3013; 37, 2848; 38, 570, 1156.

68) B. B. 38, 575.

69) Bereits von H. Molisch, loc. cit. S. 24, angewendet.

produkte von Carotin analog. Diese zwei Verbindungen mögen demnach als Additionsprodukte in gewöhnlichem Sinne: an eine Doppelbindung, nicht aber als Salzbildungen aufzufassen sein, da erstere Körper sehr stabil sind und durch Wasser nicht sofort hydrolysiert werden.

Sehr interessant ist ferner die äußerst labile Purpurfarbe, die beim Eintragen von Carotin (auch Lycopin) in rote rauchende (oder 100prozentige reine) Salpetersäure während einer kurzen Zeit auftritt. Diese Erscheinung könnte vielleicht ein auf die Blaufärbung mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure sekundär folgendes Additionsprodukt mit höheren Stickstoffoxyden darstellen, worauf dann erst die Entfärbung, d. h. der Eintritt von Salpetersäure in den Kern des Moleküls, unter Zerstörung seiner farbbedingenden Struktur erfolgt.

Analyse und Molekulargewicht.

Die von Willstätter und Miege ausgeführten Analysen von Carotin haben das Verhältnis $C:H = 1,406$ ergeben. Der einfachste Ausdruck hierfür ist C_5H_7 : die Zusammensetzung des Cymols; und die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben das achtfache dieses Wertes, also (berechnet für $O = 16$) $C_{40}H_{56} = 536^{70}$.

Über die von mir zum Vergleich⁷¹⁾ mit Tomatenfarbstoff ausgeführte Analyse und weitere drei Molekulargewichtsbestimmungen von Carotin siehe im experimentellen Teil S. 55.

Autoxydation des Carotins.

Bereits A. Husemann⁷²⁾ hatte bemerkt, daß Carotin durch Liegen an der Luft ausbleicht und in Schwefelkohlenstoff und Benzin unlöslich wird; allerdings schrieb er diese Veränderung dem Lichte zu. A. Arnaud⁷³⁾ erkannte den von Husemann begangenen Irrtum, bestimmte auch die Absorption von Sauerstoff bei $70^{\circ}C$ und fand

70) Nach Willstätter und Miege, loc. cit. S. 18 (berechnet für $H = 1$) $C_{40}H_{56} = 532$.

71) Isomerie von Carotin und Lycopin siehe S. 39 vorliegender Arbeit.

72) loc. cit. S. 216.

73) Compt. rend. 102, 1120.

die Gewichtszunahme zu 21% ; das Produkt war aber immer noch „ziegelrot“. F. G. Kohl⁷⁴⁾ begann die Sauerstoffaufnahme von Carotin bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnis der verflossenen Zeit zu bestimmen, brach jedoch die Versuche bei einem Maximum von 37,87% ab. Willstätter und Mieg⁷⁵⁾ beobachteten eine Zunahme von 34,35% mit Sauerstoff im Exsikkator.

Es ist mir zwar in vorliegender Arbeit gelungen, diese Widersprüche in der Literatur etwas aufzuklären. Die Reaktion: Carotin + Sauerstoff, welche für das Leben der Pflanze sicher von fundamentalster Bedeutung ist, verläuft nämlich weit komplizierter als der erste Anschein lehren möchte. Wie im experimentellen Teile (S. 68) näher ausgeführt ist, beschränkte ich mich darauf, die Gewichtszunahme, welche fein pulverisiertes reines Carotin an der Luft, im Sauerstoff, trocken oder feucht (in geschlossenem Raum) erfährt, im Verhältnis zur verflossenen Zeit zu bestimmen. Da jedoch der gasförmige Sauerstoff und das feste, wenn auch fein zerkleinerte Carotin ein heterogenes Gemisch bilden, so können die von mir gefundenen Zahlen nur in ganz grober Annäherung die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten dieser auch rein physikalisch-chemisch interessanten Autoxydation wiedergeben. Zur genauen Messung der Reaktionsgeschwindigkeit⁷⁶⁾ ist aber eine homogene Mischung der reagierenden Medien unumgänglich notwendig und es müßte sich also das Carotin z. B. in Lösung befinden.

„Von Bach, Engler⁷⁷⁾ und Wild wurde die Theorie aufgestellt, daß bei Oxydationen zunächst ein unbeständiges, höheres Oxyd des oxydierbaren Stoffes gebildet wird, welches bei seinem Übergange in das niedrige, beständigere, die sekundäre Oxydationswirkung ausübt.“⁷⁸⁾ Auch bei der Autoxydation des Carotins scheint mir die merkwürdige Beschleunigung, welche der Vorgang in seinem Verlaufe erfährt, für die Existenz einer „gekoppelten Reaktion“ im Sinne der Superoxydtheorie zu sprechen.

74) loc. cit. S. 61.

75) loc. cit. S. 19.

76) Vergl. hiezu eine Reihe von Arbeiten in der Zeitschr. für physikal. Chemie. Bd. 26—35 von Bigelow, Haber und anderen.

77) C. Engler und J. Weisberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. (1904.)

78) Vergl. hiezu W. Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie 34, 248 (1900), Bemerkung über „gekoppelte Reaktionen“.

Ich habe zwar nicht versucht, ein Zwischenprodukt zu isolieren, geschweige denn, daß es mir gelungen wäre, den Zusammenhang des Kohlenwasserstoffes Carotin $C_{40}H_{56}$ mit dem Oxyd Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ aufzuklären. Wie jedoch die Tabelle der Oxydationskurven (S. 71) sehr anschaulich zeigt, scheint während der Oxydation ein Beschleuniger zu entstehen.

Die zu Beginn sehr träge Gewichtszunahme würde der primär erfolgenden „direkten Autoxydation“^{78a}), d. h. der Aufnahme von molekularem Sauerstoff entsprechen. Das so entstandene Moloxyd (Superoxyd), welches energischer oxydierend wirkt als der molekulare Sauerstoff, beschleunigt nun sekundär den Gang der Reaktion in dem Maße, als immer grössere Mengen davon entstehen. So steigert sich denn die Geschwindigkeit des Vorganges mehr und mehr (bis das Maximum wahrscheinlich erst zu Ende der Reaktion erreicht würde). Leider entsteht jedoch unter den Versuchsbedingungen in einer Pseudometamorphose, welche unter dem Mikroskop sehr schön sichtbar ist, eine Oxydschicht auf den Kristallpartikeln, welche den ungehemmten beschleunigten Ablauf der Reaktion hindert, so daß das Maximum der Gewichtszunahme nur mit asymptotischer Verlangsamung eintritt.

Daß die Autoxydation des Carotins jedenfalls keine einfache Addition von Sauerstoff ist, beweist die Analyse des Oxydationsproduktes. Dieses enthält bedeutend mehr Sauerstoff (ca. 14 Atome) als der erfolgten Gewichtszunahme bei der Autoxydation (ca. 12 Atome O) entspricht. Zugleich mit der Oxydation muß also ein Verlust (Verflüchtigung) Kohlenstoff-(Wasserstoff-)haltiger Substanz stattgefunden haben. Vielleicht steht damit auch die Tatsache in Zusammenhang, daß, obwohl reines Carotin, auch Lycopin und Xanthophyll völlig geruchlos sind, bei den reinsten Präparaten, sobald sie der Oxydation durch die Luft ausgesetzt werden, ein recht deutlicher Geruch auftritt. Er ist bei jeder Substanz verschieden und für jede charakteristisch.

Carotindijodid und Trijodid.

Durch Willstätter und Miegl ist das jodärmste Jodadditionsprodukt von Carotin $C_{40}H_{56}J_2$ mit 32,11% Jod bereits beschrieben

78 a) Siehe Fußnote 77.

worden. An jener Stelle wurde auch dargetan, daß die von Arnaud als Dijodid angesprochene Substanz $C_{40}H_{56}J_3$ sei. Dieser hatte dem Carotin die Formel $C_{26}H_{38}$ zugrunde gelegt und fand in seinem Jodid auch wirklich den für $C_{26}H_{38}J_2$ berechneten Gehalt von 41,94% Jod. Es war deshalb von Interesse zu erfahren, ob wirklich neben dem Carotindijodid noch ein Trijodid existiere. In Wiederholung der Versuche von Willstätter und Miege erhielt ich nun bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen aus ziemlich verdünnten*) Lösungen (z. B. 1 g Carotin auf ca. 1 Liter Flüssigkeit) das wirklich jodärmste Produkt $C_{40}H_{56}J_2$ mit 32,11% Jod. Aus konzentrierter*) Lösung jedoch (z. B. 1 g Carotin auf ca. 1 ccm Flüssigkeit) besaß das ausfallende Produkt auch bei gleichem Verhältnis der Komponenten den für das Arnaudsche Jodid angegebene Gehalt von 41,50% Jod. Diesem kommt also die Formel $C_{40}H_{56}J_3$ zu. Wie ich im experimentellen Teil ausgeführt habe, weisen das Di- und das Trijodid auch im Aussehen und Schmelzpunkt kleine Verschiedenheiten auf.

Das eigentliche Ziel vorliegender Dissertation war der Abbau des Carotins. Ich hatte zu diesem Zwecke im Verlaufe der Arbeit etwa 150 g reinen (auch jetzt noch nicht sehr billigen) Kohlenwasserstoffes zur Verfügung.

Leider sind jedoch die Resultate des von ziemlich vielen Seiten her versuchten Abbaues nicht ermutigend. All den aufgefundenen hochmolekularen Körpern fehlt die Kristallisationsfähigkeit und sie wurden im besten Falle anscheinend kristallinisch (in Kristallfragmenten: Bromid) erhalten. In der ganzen Gruppe scheinen einzig der Ausgangskohlenwasserstoff, das Carotin und seine Jodide mit ihrer Fähigkeit zu kristallisieren, eine erfreuliche Ausnahme zu machen.

Geschah andererseits der Angriff des Moleküls stärker, so zerfiel es vollständig. Kohlendioxyd und Oxalsäure waren die Spaltstücke. Nur in einem Falle, bei der Zinkstaub-Destillation, konnten Bruchstücke mittlerer Größe $C_{10}H_{12}$, $C_{10}H_{14}$ und $C_{10}H_{16}$ gefaßt werden. Diese zum Teil dünnflüssigen Öle bildeten jedoch ein durch oftmaliges Fraktionieren kaum in einheitliche Körper trennbares Gemisch ungesättigter Körper, und die Hauptfraktion

*) Leicht möglich wäre es zwar, daß neben der Konzentration auch das angewendete Lösungsmittel einen Einfluß auf den Jodgehalt der ausgefallten Substanz ausübt.

besafs in Zusammensetzung im Siedepunkt und dem spezifischen Gewichte Ähnlichkeit mit den Cymolen. Doch war der ihr eigentümliche Geruch verschieden von diesen bekannten Kohlenwasserstoffen, und durch Oxydation mit HNO_3 und KMnO_4 konnten nur Spuren von Terephtalsäure erhalten werden. Diese Resultate lassen es daher wahrscheinlich erscheinen, daß ich in diesen Substanzen unreine Isomere des Cymols in Händen gehabt habe.

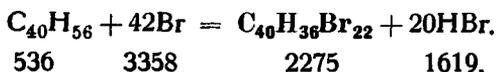
Einwirkung von Brom auf Carotin.

Beim Eintragen von kleinen Portionen Carotin unter Kühlung in einen Überschufs von Brom löst sich der Kohlenwasserstoff unter vorübergehender Bildung eines in der Ansicht schön käfergrünen, in der Durchsicht blauen Additionsproduktes glatt auf. Nach Aufhören der sehr reichlichen Bromwasserstoffentwicklung entfernte ich das überschüssige Brom mit hochprozentiger Ameisensäure. Das so erhaltene, fast weiße Pulver wurde, nachdem im Vakuum Konstanz eingetreten, als Rohprodukt, um das Resultat nicht zu beeinträchtigen, zur Analyse gebracht. Die erhaltenen Zahlen stimmen dabei für eine Aufnahme von 22 Atomen Brom.

Gefunden wurde im Mittel:	C 21,08	H 1,80	Br 77,19.
Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_{22}$:	C 21,10	H 1,58	Br 77,32.

Der in erheblichen Mengen freiwerdende Bromwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen; die darnach durch Titration mit Natronlauge gefundenen Zahlen machen eine Abspaltung von 20 Molekülen Halogenwasserstoff wahrscheinlich.

Die Bromierung dürfte also nach folgendem Schema erfolgen:



Das so dargestellte Carotinbromid ist ein indifferentes, schwach gelbliches, hartes, in Kristallfragmenten auftretendes Pulver. Es besitzt keinen Schmelzpunkt; jedoch findet bei $173\text{--}174^\circ$ (unkorr.) eine momentane Zersetzung unter Bräunung und Aufblähen statt. Das Molekulargewicht wurde bestätigt durch Bestimmung der Gewichtszunahme einer abgewogenen Menge Carotin nach dem Behandeln mit einem Überschufs von Brom und folgendem Evakuieren bis zur Konstanz. Aber auch die direkte Bestimmung der Molekulargröße von Carotinbromid konnte infolge der sehr

großen Löslichkeit dieses Körpers in Benzol durch die Methode der Gefrierpunktserniedrigung erfolgen, und die erhaltenen Zahlen dürften unanfechtbar sein, da die beobachtete Temperaturdifferenz für 0,98 g Substanz 0,219° betrug.

Molekulargewicht gefunden: 2040, 2140.
Berechnet für $C_{40}H_{36}Br_{22}$: 2275.

Der vorliegende gewiss seltene Fall der genauen einwandfreien Bestimmung eines so hohen Molekulargewichtes dürfte deshalb nicht ohne Interesse sein, da mir aus der Literatur kein ähnliches Beispiel bekannt ist.

Nach dem Vorbilde des bekannten Abbaues nach Baeyer und Villiger⁷⁹⁾, der ja gerade in der Terpenreihe wichtige Resultate geliefert hat, versuchte ich darauf die Reduktion des Carotinbromides. Doch konnte ich es auch mit den stärksten Reduktionsmitteln, wie Zink-Palladium und Salzsäure und auch nach erfolgter Umsetzung mit Silberacetat, nicht bromfrei erhalten. Die partielle Reduktion des Bromides und die erhaltenen hochmolekularen sprödharzähnlichen Körper sind im experimentellen Teile dieser Arbeit näher beschrieben.

Carotin, das zwar mit trockenem Chlor kaum reagiert⁸⁰⁾, vermag, wenn man als Überträger z. B. Tetrachlorkohlenstoff anwendet, ebenfalls das Mehrfache seines Gewichtes von diesem Halogen aufzunehmen. Dabei geht der Kohlenwasserstoff in eine farblose, sprödhartige Masse über. Bei der von mir beobachteten größten Gewichtszunahme von 143% besaß die erhaltene Substanz einen Gehalt von 54,34% Chlor, berechnet für $C_{40}H_{56}Cl_{18}$ 54,34% Chlor. Jedoch scheint mir dies noch nicht das erreichbare Maximum zu sein.

Auch das vom Luftsauerstoff völlig (zur Konstanz) oxydierte Carotin reagiert wie der Kohlenwasserstoff mit Brom. Die Anzahl der austretenden Moleküle Bromwasserstoff betrug etwa 8, das aufgenommene Brom dagegen ca. 15 Moleküle.

Im Anschluß hieran stellte ich dann noch das Bromid des Xanthophylls ganz analog wie beim Carotin dar. Im Verlaufe der Reaktion beobachtete ich keinen Unterschied mit letzterem. Die

79) B. B. 31, 1401, 2067 und 32, 2432.

80) Schon von Zeise erwähnt.

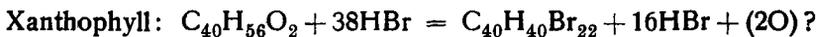
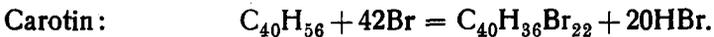
Zahl der austretenden Moleküle Bromwasserstoff war ungefähr 16. Die Analyse des übrigen in Farbe und Eigenschaften dem bromierten Carotin völlig ähnlichen Xanthophyllbromides ergab im Mittel mit der Summe: 100,16%

C 21,30 H 1,96 Br 76,90.

Berechnet für $C_{40}H_{40}Br_{22}$: C 21,06 H 1,75 Br 77,19.

Das Xanthophyll verliert also beim Bromieren seinen Sauerstoff und der entstandene Körper enthält (ungefähr) vier Atome Wasserstoff mehr als das Carotinbromid.

Die Bromierungsreaktionen der drei gelben Pigmente, wie diese an Hand der durch die Analysen gegebenen Zahlen verlaufen dürften, können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Unter den verschiedenen Produkten, die ich aus Carotin unter der Einwirkung von chemischen Agentien erhalten habe, bietet noch einiges Interesse die bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor im Einschlußrohr erhaltene Substanz. Das noch jodhaltige, glasklare, spröde Reaktionsprodukt konnte durch Zinkstaub und Eisessig zu einem Kohlenwasserstoff reduziert werden. Beide Substanzen kristallisieren nicht und stellen indifferente, recht leicht lösliche Körper, etwa von der Konsistenz des Kolophoniums dar. Die Analyse ergab, verglichen mit Carotin, einen Mehrgehalt von ca. 8 Atomen Wasserstoff.

Die übrigen, zum großen Teil nicht sehr ermutigenden Abbaubersuche des Carotins finden sich im experimentellen Teile vorliegender Arbeit ausführlich beschrieben.

81) Siehe theoretischer Teil S. 39.

B. Lycopin, der Farbstoff der Tomate.

In vorliegender Arbeit gelang es mir, den Tomatenfarbstoff als einheitliche Substanz analysenrein (100prozentig) zu isolieren. Vergleicht man die Kristalle dieses Kohlenwasserstoffes mit Carotin, so genügt ein Blick ins Mikroskop (siehe die Tafeln am Schlusse der Arbeit) und einige Löslichkeitsversuche im Reagensglase, um sicher zu sein, daß diese beiden Substanzen absolut nicht identisch sind.

Allerdings besteht eine große Ähnlichkeit zwischen denselben; die Farbe der Kristalle ist bei beiden rot, die Lösungen sind gelb bis rot, in Schwefelkohlenstoff ist die Farbe merkwürdig tief purpurrot. Carotin wie Lycopin geben mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe tiefblaue Farbenreaktion. Beide Körper sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe und bleichen an der Luft in kurzer Zeit aus; beide addieren Jod und werden durch Brom rapid substituiert. Daß Lycopin ein Kohlenwasserstoff sei, hat bereits Montanari gefunden. Doch sind seine Zahlen, ähnlich denen, die Arnaud beim Carotin gefunden hat, im Kohlenstoff etwas zu niedrig, da die Substanz wohl noch nicht völlig analysenrein vorlag.

Montanari fand:		ich fand dagegen:				berechnet für:
I.	II.	I.	II.	III.	IV.	C_5H_7
C 87,62	88,75	89,23	89,62	89,17	89,47	89,48
H 10,74	11,01	10,76	10,93	10,71	10,86	10,52
im Mittel:			im Mittel:			
C 88,19	H 10,88	(S = 99,07)		C 89,37	H 10,81	(S = 100,18)
C:H = 1,470			C:H = 1,440			

Die von mir gefundenen Zahlen stimmen⁸²⁾ also sehr annähernd für C_5H_7 , und aus einer Reihe von einwandfreien Molekular-

⁸²⁾ Mit Abzug des individuellen stets konstanten Analysenfehlers: H 0,20% zu hoch.

gewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Schwefelkohlenstoff und Chloroform erhielt ich eindeutig die Formel $(C_5H_7)_8$ oder $C_{40}H_{56}$.

Wie also durch Willstätter und Mieg die Arnaudsche Formel des Carotins $C_{26}H_{38}$ ihre Berichtigung in $C_{40}H_{56}$ erfahren hat, so führt vorliegende Arbeit den Beweis, daß der von Montanari aufgestellte Ausdruck für das Lycopin $C_{52}H_{74}$ irrtümlich und durch $C_{40}H_{56}$ zu ersetzen ist.

Der Farbstoff der Tomate: Lycopin, und Carotin sind demnach isomer, gemäß der Formel $C_{40}H_{56}$.

Allerdings wird wohl erst in Zukunft eine noch genauere Untersuchung lehren, ob dieser Satz in vollem Umfange richtig ist, oder ob nicht die eine der beiden Substanzen sich vielleicht doch von der anderen durch ein in der Elementaranalyse kaum merkbares Plus von wenigen Atomen Wasserstoff unterscheidet.

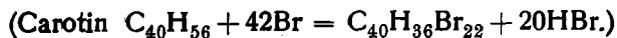
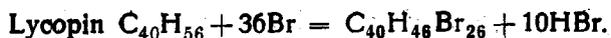
An Hand der Löslichkeit gehört Lycopin durchaus in die Gruppe des Carotins. Im Gegensatz zu Xanthophyll geht Lycopin beim Entmischen seiner Lösung in Petroläther-Alkohol wenn möglich noch vollständiger in den Petroläther über als Carotin.

Die näheren Unterschiede in Farbe, Form, Löslichkeit, Aussehen der Lösungen der beiden Kohlenwasserstoffe finden sich im experimentellen Teile dieser Arbeit genau beschrieben. Dort (S. 95) sind auch die zwei ganz verschiedenen Spektren der beiden Pigmente zusammengestellt.

In bezug auf die Konstitution scheinen sich übrigens Lycopin und Carotin nicht besonders nahezustehen; denn sie verhalten sich gegen eine Anzahl von Reagentien beträchtlich verschieden.

Während das jodärmste Jodadditionsprodukt beim Carotin schön kristallisiert und bei der Bestimmung der Molekulargröße gute Dienste leistet, erhielt ich beim Lycopin unter gleichen Bedingungen nur einen amorphen Körper mit schwankendem Jodgehalt. Er ist von Montanari bereits beschrieben und zu der irrtümlichen Aufstellung seiner Formel des Tomatenfarbstoffes benutzt worden.

Gegen Brom verhält sich Lycopin äußerlich zwar ähnlich wie Carotin, nimmt aber unter Austritt von nur ca. 10 Molekülen Bromwasserstoff (Carotin 20) 26 Atome Brom (Carotin 22) auf. Der Vorgang kann nach vorliegenden Analysen etwa folgendermaßen formuliert werden:



Das hiebei entstandene gelblich weisse kristallinische indifferentere Lycopinbromid ist gegen verschiedene (?) Einflüsse empfindlich (Unterschied von Carotin) und wird leicht grau.

Mit Sauerstoff reagiert Lycopin bedeutend rascher als Carotin. Bei einem Versuche⁸³⁾ unter den gleichen Bedingungen nahm Lycopin in 10 Tagen ca. 30%, Carotin in derselben Zeit nur 0,25% Sauerstoff aus der Luft auf. Nach erreichtem Maximum von 41% Gewichtszunahme, und Gewichtsverlust, entsprechend zwei Molekülen Wasser im Exsiccator, enthielt jedoch das oxydierte Lycopin, ähnlich wie Carotin, aber in anderem Verhältnis, einen weit höheren Sauerstoffgehalt als die erfolgte Gewichtszunahme vermuten liefs. Die Oxydation ist also wahrscheinlich wie beim Carotin ebenfalls unter Abspaltung organischer Substanz vor sich gegangen.

83) Vergl. hiezu die Curve im experimentellen Teile: Carotin und Sauerstoff. (S. 71.)

Experimenteller Teil.

A. Carotin.

I. Darstellung des Carotins aus Karotten.

1. Quantitative Bestimmung.

Von den verschiedenen bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Carotin aus Karotten ist wohl das von A. Arnaud⁸⁴⁾ das beste. Es ist im Prinzip ähnlich dem von Husemann⁸⁵⁾ beschriebenen, nur beschränkt sich Arnaud auf Anwendung neutraler Reagentien. Er setzt die fein zerriebenen Karotten einem starken Druck aus und fällt die ausgepresste Emulsion mit Bleiacetat. Diese Fällung und den Pressrückstand trocknet er im Vakuum und extrahiert beide mit (kaltem) Schwefelkohlenstoff. Arnaud erhält so aus 100 kg Karotten 5—6 g⁸⁶⁾ (wohl Rohprodukt) oder 3 g⁸⁷⁾ Carotin (der Reinheitsgrad wird allerdings nicht näher angegeben). Die von ihm erzielten Ausbeuten sind wohl das Mehrfache von dem, was andere, chemisch weniger gebildete Autoren zutage gefördert haben⁸⁸⁾. Arnauds Methode unterscheidet sich nämlich vorteilhaft von den sogenannten „Verseifungsverfahren“, indem er jede

84) Compt. rend (100, 752) 102, 1120 (1886).

85) Ann. d. Chem. u. Pharm, 117, 202 (1861).

86) Bull. Soc. Chim. 106, 65.

87) Compt. rend. 102, 1120.

88) Bestimmte Ausbeuteangaben fand ich allerdings nirgends angegeben.

Behandlung mit Säure und Alkali und ebenso jede höhere Temperatur vermeidet.

Es ist auch bei der Gewinnung eines gegen viele Einflüsse so empfindlichen Kohlenwasserstoffes selbstverständlich, daß, wenn dieser zusammen mit den wachsartigen Begleitern einer energischen Behandlung mit Alkali oder gar mit Säuren in der Wärme ausgesetzt wird, die Ausbeuten an diesem Farbstoff nur äußerst gering sein können. Ja, ich halte es geradezu für merkwürdig, wenn nach einer mehrstündigen Behandlung mit alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur⁸⁹⁾ überhaupt noch kristallisierbares „Carotin“ erhalten wird. Jedenfalls sind die so erhaltenen Präparate auch nach der gründlichsten Reinigung von zweifelhafter Identität mit dem in Karotten oder Blättern vorkommenden Kohlenwasserstoff Carotin.

Wie ich an Hand einer Anzahl Versuche (siehe Tabelle S. 50) wahrscheinlich gemacht habe, geht auch beim allersorgfältigsten (und doch raschesten) Trocknen von Karottenschnitzeln bei ca. 50° C an der Luft, ohne daß eine bemerkbare Gärung eintritt, etwa die Hälfte des im Ausgangsmaterial vorhandenen Carotins zugrunde. Ferner bleiben beim Extrahieren von Karottenpulver im Großen mit niedrig siedendem Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur und Einengen des erhaltenen Extraktes bei Luftabschluß und Innehaltung einer Temperatur, welche 45° C nicht übersteigt, die von mir erhaltenen Ausbeuten immer noch beträchtlich hinter den zu erwartenden zurück.

Wenn man sich aber die Tatsache vor Augen hält, daß, je annähernder quantitativ eine leicht zersetzliche Substanz isoliert wird, desto größer auch die Wahrscheinlichkeit ist, daß sie bei der Darstellung rein und unzersetzt erhalten würde, so hat Arnaud mit seinen Ausbeuten, welche die meinigen bedeutend übertreffen, dieses Problem besser gelöst als ich. Meine Ausbeuteangaben sind aber allerdings auf ganz reines (dreimal aus Schwefelkohlenstoff mit Alkohol fraktioniertes) Carotin bezogen, während der Reinheitsgrad bei Arnaud nicht näher angegeben ist.

Nachstehend die Zusammenstellung einiger Ausbeuten an Carotin:

89) Vergl. hiezu F. G. Kohl, loc. cit. S. 54, und Euler und Nordenson, loc. cit. S. 225.

Aus Karotten.	Ausbeute bezogen auf frisches Ausgangs- material: Carotin
Arnaud isolierte aus 100 kg Karotten (5?) 3 g Carotin	ca. 0,003%
Ich bestimmte kolorimetrisch in den besten Sorten frisch	„ 0,023%
Ich bestimmte kolorimetrisch in den besten Sorten getrocknet	„ 0,013%
Ich isolierte in kleinem Maßstabe aus selbst ge- trockneten Karotten	} 0,010% 0,008%
Ich isolierte aus 93 kg trockenen Speisekarotten „Maggi“ ca. 13 g Carotin	„ 0,0014%
Ich isolierte aus 490 g trockenen Karotten spe- zieller Trocknung ca. 125 g Carotin	„ 0,0026%

Aus Blättern.	Ausbeute bezogen auf trockenes Ausgangs- material: Carotin
Arnaud isolierte kolorimetrisch ⁹⁰⁾ in 100 g Trocken- substanz von Spinat: 0,160 g Carotin (?) (Xan- thophyll etc.)	ca. 0,16%
Willstätter und Mieg ⁹¹⁾ isolierten aus 100 kg trock. 7,7% Feuchtigkeit) Brennesseln: 3,1 g (Mini- mum) Carotin	„ 0,0034%
(Ebenso Xanthophyll aus 100 kg Blättermehl: 12 g	„ 0,013%)

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung größerer Mengen Carotin wählte ich die rote sogenannte französische gelbe Rübe. Zuerst stellte ich Versuche an, den Farbstoffgehalt in getrockneten und frischen Karotten zu bestimmen, um bei der Auswahl der gehaltreichsten Sorte nicht allein auf den Augenschein angewiesen zu sein und um ein auf Zahlen sich stützendes Urteil über die zu erwartende Ausbeute im Großen zu haben.

Es hatte sich in Vorversuchen gezeigt, daß durch Pressen zerkleinerter (nicht fein zerriebener) Karotten das Trocknen sehr beschleunigt (oft genügt die Hälfte der Zeit) und Mahlen und

90) Bull. de la Soc. Chim. 106, 69.

91) loc. cit. S. 12.

Extrahieren (wahrscheinlich infolge des nun geringeren Zucker-
gehaltes) sehr erleichtert wird. Aus den Versuchen, die im
folgenden näher ausgeführt sind, ergab sich: Der abfließende Press-
saft enthält auch bei mäsigem Pressen immer eine nicht unbe-
trächtliche Menge Carotin, welches sich zwar nicht in
Lösung, aber in einer kaum filtrierbaren Emulsion mit Pflanzen-
eiweiß, Zucker usw. befindet. Das Pressen verkürzt nun
allerdings die Trocknungszeit und würde die Ausbeute
in trockenem Material erhöhen, wenn dabei im Presssaft,
dessen Verarbeitung ich im Großen nicht lohnend genug fand, nicht
ebenso viel Carotin verloren ginge, als der Gewinn
beim Pressen beträgt.

Aus diesem Grunde habe ich das Abpressen von Karotten
bei der Verarbeitung von großen Mengen nicht empfehlenswert
gefunden.

Trockensubstanz frischer ungepresster Karotten.

(Trocknen im Exsikkator bis zur Konstanz.)

	Trockensubstanz
Sorte B ⁹²⁾ : 10 g frisch = 1,15 g trocken	11,5%
Sorte C: 10 g frisch = 1,15 g trocken	11,5%.

Trockensubstanz frischer gepresster Karotten.

(Trocknung im Exsikkator bis zur Konstanz.)

	Prefsverlust	Trockensubstanz bezogen auf ungepresste Karotten
Sorte D:	27%	8,5%
Sorte A:	32%	7,9%
Sorte C:	44%	7,7%
Sorte A—D:	57—59%	7,0—7,1%.

Die verschiedenen Werte für den Prefsverlust sind bedingt durch
den verschiedenen Grad der Zerkleinerung und die Größe des an-
gewendeten Druckes. Je feiner die Zerkleinerung, desto
mehr kann bei gleichem Druck abgepresst werden.

92) Ich habe der besseren Anschauung wegen Karottensorten von ver-
schiedenem Farbstoffgehalt, welche ohne nähere Bezeichnung im Handel sind,
in vorliegendem Abschnitt zur Unterscheidung mit Buchstaben bezeichnet.

Gehaltsbestimmung von getrockneten Karotten.

Eine annähernd quantitative Bestimmung von Carotin kann man sehr gut direkt gewichtsanalytisch durch Extraktion von kleinen Mengen Karottenmehl (200—500 g), Isolierung und Wägen der erhaltenen Kristallausbeute bewerkstelligen:

Eine abgewogene Menge Karotten wird in einer Hackmaschine so weit zerkleinert, als der Saft nicht in größerer Menge austritt; darauf auf Packtuch 40—50° auf dem Mauerwerk eines Dampfkessels getrocknet (Dauer 2—4 Tage) und auf einer Stahlwalzenmühle zu staubfeinem Pulver zermahlen. (Für den Vergleich mehrerer Karottensorten ist ein durchaus gleichartiges Zerkleinern und gleichmäßiges (völliges) Trocknen und Mahlen notwendig, da geringe Differenzen hierin die Extrahierbarkeit und daher auch die Ausbeutezahlen in hohem Maße verändern.)

50—200 g des so bereiteten Pulvers (entsprechend 500—2000 g frischen Karotten), das schön rot aussehen soll, wird mit 50—200 ccm von einem der unten angeführten Lösungsmittel in einer Pulverflasche 1—2 Stunden geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach dem Absaugen, gehörigem Nachwaschen⁹³⁾ und Filtrieren wurde die Lösung im Vakuum bei ca. 30—40° C eingeengt und das Carotin von den wachsartigen Verunreinigungen durch fraktionierte Fällung mit absolutem Alkohol getrennt, die Kristalle isoliert und gewogen. Als Extraktionsmittel wurden angewendet: Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Das erstere Lösungsmittel erwies sich aber für diesen speziellen Zweck in einer Reihe von ca. 20 Versuchen als völlig ungeeignet, da es durchaus nicht möglich ist, durch absoluten Alkohol die wachsartigen Körper vom Carotin zu trennen. Schwefelkohlenstoff⁹⁴⁾ ist geeigneter; doch auch bei ihm ist die Trennung von solch kleinen Mengen Carotin nicht derart leicht, daß mit einmaligem Fällen sämtlicher Farbstoff quantitativ und doch rein erhalten wird. In seinem Verhalten steht Tetrachlorkohlenstoff in der Mitte zwischen den beiden genannten Solventien.

93) Ein richtig vorbereitetes Pulver ist nach dem Extrahieren grau oder weißgelb, nicht mehr rotgelb.

94) Die genaue Beschreibung des Fraktionierungsverfahrens siehe S. 52.

Da die Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen Farbstoffrohproduktes meist zu wünschen übrig läßt, sind jedoch die Ausbeutezahlen stets zu hoch. Schneller, bequemer und viel genauer führt das kolorimetrische Verfahren, wie es bereits Arnaud⁹⁵⁾ zur Bestimmung von Carotin in den Blättern der verschiedensten Pflanzen verwendete, zum Ziel. Er extrahierte getrocknete Pflanzenblätter mit Petroläther und nahm den eingedunsteten Extrakt mit Schwefelkohlenstoff auf. Arnaud benutzt hierbei also die intensive, leuchtende Farbe von Carotin, die es in diesem, zum Unterschied von allen anderen Lösungsmitteln, auch noch in sehr verdünnten Lösungen besitzt. So ist z. B. eine Schicht der Füllung eines Kolorimeterzylinders von 15 cm Höhe, mit einer Lösung 1:50.000 gefüllt, noch tief goldgelb.

In Blättern ist jedoch Carotin nur der kleinste Teil des in ihnen enthaltenen Farbstoffes⁹⁶⁾, und Arnaud machte bei Anwendung seiner Methode die willkürliche (und wahrscheinlich unrichtige) Annahme, daß durch Petroläther aus Blättern nur Carotin isoliert werde. Für eine richtige quantitative Bestimmung der Farbpigmente in den Blättern müßte also in das Arnaudsche Verfahren die Kraus-Sorbysche Entmischung, eventuell noch eine weitere Fraktionierungsmethode der einzelnen Farbstoffe eingeschaltet werden.

Bei Karotten jedoch, auch bei Verarbeitung größter Mengen, habe ich nie einen anderen Farbstoff auftreten sehen⁹⁷⁾. Schwefelkohlenstoff extrahiert zwar natürlich aus Karotten ein Quantum wachsartiger Körper, das an Gewicht das gewonnene Carotin um das Mehrfache übertrifft. Die bräunliche Eigenfarbe (sehr konzentrierter Lösungen) dieser Begleiter nebst etwas mitextrahierter, durch Trocknung gebräunter Pflanzensubstanz kommt aber bei den äußerst verdünnten Lösungen kolorimetrischen Vergleiches nicht sehr in Betracht. Bei der Bereitung des Extraktes aus frischen Karotten, wenn der fein zerkleinerte Brei einige Zeit an der Luft gestanden hat, erhält die Vergleichslösung in solch ungünstigen Fällen wohl einen gelbbräunlichen Stich, der im Gegensatz zu der

95) Compt. rend 104, 1293 (1887); 109, 911 (1889).

96) Willstätter und Mieg, Ann. 355.

97) Höchstens Andeutungen dafür, daß in Carotinextrakten, welche auf irgend eine Weise maltrahiert worden waren, auch gefärbte kristallisierte Körper, welche nicht Carotin waren, auftreten können. (Vergl. hiezu Euler und Nordensons „Xanthophyll“, loc. cit. S. 227.)

schön roten Normallösung aus reinem Carotin besteht und welcher die Resultate beeinträchtigt.

Das für die Normallösung bestimmte reine (annähernd 100prozentige) Carotin wird in abgewogenen Mengen von ca. 0,05 bis 0,1 g in zugeschmolzenen, mit CO₂ gefüllten Glasröhrchen aufbewahrt. Zum Gebrauche löst man diese Menge z. B. 0,0935 g in 93,5 ccm Schwefelkohlenstoff auf und erhält so eine Lösung 1:1000 zum weiteren Verdünnen, welche gut verschlossen einige Tage haltbar ist. Eine für den kolorimetrischen Vergleich sehr zweckmäßige Konzentration ist 5:100.000, d. h. 5 g Carotin in 100 Liter oder 0,05 g in 100 ccm Schwefelkohlenstoff. Lösungen 1:10.000 sind schon zu wenig durchsichtig. Je nach Höhe der Schicht im Kolorimeterzylinder (5—15 cm) ist nämlich eine Lösung von

10:100.000 kaum-durchsichtig-dunkelrot bis tief-orange,
5:100.000 tief orange bis goldgelb,
2:100.000 goldgelb bis blafs-gelb.

Die Einstellung beim Vergleiche der Lösungen von reinem Carotin bereitet keine weiteren Schwierigkeiten. Bei kolorimetrischen Bestimmungen pflegte ich die leicht ersetzbare Normallösung statt der Vergleichslösung auslaufen zu lassen.

Beispiel: Lösung von reinem Carotin, eingestellt auf Normallösung 2:100.000.

Gefunden: Vergleichslösung links = 80, Normallösung rechts = 82,0, 82,0, 83,8, 84,4, 83,6, 87,5, 87,9, 87,5 im Mittel = 84,8 Teilstriche; maximale Abweichungen: + 3,1, — 2,8; maximaler Bestimmungsfehler: 5,9. Vergleichslösung rechts = 80, Normallösung links = 71,5, 75,5, 73,4, 78,5, 72,2, 73,8, 74,2, 75,0 im Mittel = 74,6 Teilstriche; maximale Abweichungen: + 3,9, — 2,4; maximaler Bestimmungsfehler: 6,3.

Lösung von reinem Carotin, eingestellt auf Normallösung 5:100.000.

Gefunden: Vergleichslösung links = 80, Normallösung rechts = 87,0, 83,5, 86,0, 85,5, 86,5, 84,0, 86,6, 83,4 im Mittel = 85,0 Teilstriche; maximale Abweichungen: + 1,2, — 2,4; maximaler Bestimmungsfehler: 3,6. Vergleichslösung rechts = 80, Normallösung links = 75,5, 72,0, 73,0, 73,6, 73,5, 73,6, 72,0, 75,8 im Mittel = 73,6 Teilstriche; maximale Abweichungen: + 2,2, — 1,6; maximaler Bestimmungsfehler: 3,8.

Die Mittel der maximalen Ablesungsdifferenzen betragen also bei

$$2:100.000 = 6,1 \text{ Teilstriche} = 7,6\%$$

$$5:100.000 = 3,7 \text{ Teilstriche} = 4,6\%$$

Die Genauigkeit der Einstellung betrug also bei 5:100.000 nahezu das Doppelte von 2:100.000.

Bei Karotten-Extrakten sind aber die Lösungen selten ganz klar und rein rotstichig, und wird die Einstellung meist durch eine leichte Trübung (getrocknete Karotten) oder einen Stich ins Bräunliche (frische Karotten) etwas weniger genau.

Die Grundlage für den kolorimetrischen Vergleich zweier zu beurteilenden Karottensorten bildet jedoch das genaue Ziehen der Durchschnittsprobe. Dies muß natürlich um so genauer geschehen, je kleiner die zu entnehmende Probe ist, also z. B. bei der Bestimmung von frischen Karotten. Deshalb geht man auch am besten von einem größeren Quantum (nicht weniger als 300—500 g) frischen Karotten aus, gleichviel ob dieselben getrocknet werden oder nicht.

Gehaltsbestimmung von frischen Karotten.

300—500 g Karotten werden in der Hackmaschine möglichst fein zerkleinert (Stücke von ca. 1 mm^3) und mit dem austretenden Saft gehörig gemischt. Dieser Brei muß ganz frisch bereitet sein, da er schon nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ganz unbrauchbare, braune Lösungen gibt. 20 g (eine gute Durchschnittsprobe) hievon werden nun in zwei oder mehreren Portionen mit total etwa 200 g Seesand in einem Porzellanmörser 20—30 Minuten lang innig verrieben (erst nur wenig Sand nehmen), dann mit ca. 100 ccm Schwefelkohlenstoff zwei Stunden lang sehr heftig geschüttelt, durch Leinwand abgesaugt und gehörig nachgewaschen; eventuell verreibt man die Knöllchen nochmals mit etwas Schwefelkohlenstoff. Darauf filtriert man durch Papier, auf welchem etwas geglühtes Natriumsulfat liegt, und kolorimetriert.

Beispiel einer kolorimetrischen Bestimmung von frischen Karotten: Aus 20 g Sorte D wurde erhalten 125 ccm Schwefelkohlenstoffextrakt. (Lösung X.)

Links „Lösung X“ = 100, rechts Normallösung (5:100.000) = 74, 75, 76, 76, 74 im Mittel: 75 Teilstriche. Rechts „Lösung X“

= 100, links Normallösung = 64, 60, 62,5, 62, 61 im Mittel: 62 Teilstriche.

Es entsprechen also im Mittel:

68,5 Teile Normallösung = 100 Teile „Lösung X“.

In 100 ccm Lösung X = 68,5 ccm Normallösung = $\frac{68,5 \cdot 0,005}{100}$ g

Carotin.

In 125 ccm Lösung X entsprechend

20 g Sorte D = $\frac{125 \cdot 68,5 \cdot 0,005}{100 \cdot 100} = 0,00430$ g Carotin,

also in 1 kg Sorte D = 0,215 g Carotin.

Ganz ebenso geschieht die Bestimmung auch bei Extrakten aus trockenen Karotten, nur bedürfen die Lösungen einer gehörigen Klärung mittelst Talcum, um für den kolorimetrischen Vergleich die noch nötige Durchsichtigkeit zu erzielen. Darnach wird dann der Extrakt auf die nötige Verdünnung gebracht.

Der Presssaft wurde auf folgende Weise extrahiert. Ich versetzte ihn mit so viel Seesand, daß er ganz aufgesaugt wurde, schüttelte die Masse mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gehörig durch, saugte ab und wusch mit Schwefelkohlenstoff nach. Nach der Filtration mit etwas geglühtem Natriumsulfat ist die Lösung zum Kolorimetrieren bereit.

Carotingehalt von Presssaft.

Aus je 1000 g frischen Karotten wurde abgepreßt:

	Erhaltener Saft	Gehalt	Gehalt bezogen auf 1 kg Saft
Sorte D:	150 g	0,014 g	0,093 g.
Sorte B:	300 g	0,026 g	0,087 g.

Die erhaltenen Resultate (vergl. nebenstehende Tabelle) können etwa folgendermaßen zusammengestellt werden:

1. Beim Trocknen von Karottenschnitzeln wird etwa die Hälfte des Farbstoffes zerstört.
2. Auch durch vorangehendes Pressen wird die Totalausbeute nicht erhöht.
3. Wenn schon das nunmehr erhaltene Pulver (relativ) reicher ist, so enthält auch der Presssaft erhebliche Mengen Carotin.

4. Das Mehl getrockneter Karotten ist äußerst leicht zu extrahieren.

Ich zog hieraus für die Verarbeitung größerer Mengen folgende Schlüsse:

1. Der in frischem Zustande (wahrscheinlich) nicht haltbare Presssaft kann im Großen nur durch Chemikalien (Bleiacetat etc.) verarbeitet werden. Ich verzichte also auf dessen Verwendung.

2. Das Pressen frischer Karotten erhöht die Ausbeute bei getrocknetem Pulver nicht. Ich werde deshalb ungepresste Karotten zur Darstellung des Karottenmehles verwenden.

	Prefs- verlust (Grad der Pressung)	Prozent Pulver entspricht frischen Karotten	Carotin- gehalt von 100 g trocke- nem Pulver	Carotingehalt von trockenem Pulver, ausgehend von 1 kg frischen Karotten		Carotingehalt von 1 kg frischen Karotten, direkt bestimmt	
					inklusive Presssaft		Mittel
Sorte A.	59 ‰	7,0 ‰	0,094 g	0,066 g	—	{0,130 g	0,135 g
	32 ‰	8,3 ‰	0,073 g	0,061 g	—	{0,140 g	
Sorte B.	57 ‰	7,3 ‰	0,120 g	0,088 g	0,135 g	{0,144 g	0,145 g
	27 ‰	9,0 ‰	0,095 g	0,086 g	0,100 g	{0,147 g	
Sorte C.	43 ‰	7,6 ‰	0,120 g	0,090 g	—	(0,130 g zu niedrig)	
	44 ‰	8,3 ‰	0,110 g	0,085 g	—	(0,110 g zu niedrig)	
Sorte D.	59 ‰	7,1 ‰	0,185 g	0,130 g	0,185 g	{0,238 g	0,238 g
	—	11,0 ‰	0,120 g	0,130 g	—	{0,230 g	
	—	11,0 ‰	0,116 g	0,130 g	—	{0,247 g	
						{0,215 g	
						{0,233 g	

2. Isolierung größerer Mengen Carotin aus Karotten.

Für die Verarbeitung größerer Mengen (5000 kg) Karotten wendete ich deshalb die Methode an, nach welcher R. Willstätter große Quantitäten Blätter auf Chlorophyll zu verarbeiten pflegt. Unter strengster Vermeidung irgendwelcher chemischen Reagentien, wie z. B. Bleiacetat, kommt das zu extrahierende Material also nur mit gläsernen Gefäßen in Berührung. Dadurch ist auch am meisten Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sich das Carotin bei der Isolierung nicht verändert.

Trotzdem ergaben fabrikmäßige Vorversuche, daß, wenn beim Trocknen und Extrahieren von Karotten das Optimum der Temperatur nur wenig überschritten wird, die erhaltenen Ausbeuten nur ganz gering sind⁹⁸).

Probeweise bezog ich von der Nahrungsmittelfabrik „Maggi“ in Kempttal 98 kg Dörrkarotten (luftfeucht, nach dem Trocknen 93 kg), wie solche zu Speisezwecken benutzt werden und gewann daraus ca. 13 g reines Carotin. Diese Ausbeute, 0,0136 g pro 1 kg frische Karotten, war also auch nicht sehr befriedigend.

Darauf wurden in obgenannter Fabrik 5000 kg frische Karotten nach eigenen Angaben unter etwas veränderten Bedingungen getrocknet und gemahlen⁹⁹). Obwohl auch hier die Ausbeute von Carotin: total ca. 125 g, d. i. 0,025 g pro 1 kg frische Karotten, weit hinter der erwarteten zurückblieb, so gelangte ich dadurch doch in den Besitz einer für den Rahmen meiner Arbeit genügenden Menge Kohlenwasserstoff. Die Verarbeitung dieser Portion geschah wie folgt:

Ich erhielt aus der Fabrik „Maggi“ 472 kg recht feines Karottenpulver, luftdicht in saubere Blechtrommeln verpackt. Zur Extraktion dienten drei gläserne Percolatoren, die je 20 kg faßten; für die 24 Füllungen wurden total ca. 180 kg = ca. 275 Liter Petroläther Kahlbaum sp. G. 0,64—0,66 (Siedepunkt ca. 30—60°) gebraucht.

Ich befolgte nachstehenden Arbeitsmodus:

Nachmittags wurde der Percolator unter möglichst festem Stampfen mit dem schön roten Pulver beschickt. Darauf ließ ich Petroläther auffliessen und saugte zugleich unten mittels Vakuum (um Zeit zu sparen) so lange, bis die ersten Tropfen Percolat unten freiwillig abließen. Dann ließ ich 14 Stunden (über Nacht) macerieren. (Länger ist kaum von Nutzen.) Morgens wurden dann nur die erst ablaufenden 8—10 Liter dunkel rotbraunen Percolates eingeeengt und die roten Mittel- und gelben Endlaugen (ca. 12—18 Liter) zum Ansetzen von frischem Percolat benutzt. Etwas nach Mittag, nachdem der oben selbsttätig frisch auflaufende Petroläther abgestellt, wurde noch 1—2 Stunden gesaugt, worauf der Percolator

98) So wurde aus 500 kg frischen Karotten 5 g, aus 4500 kg 13 g Carotin erhalten.

99) Ich sage an dieser Stelle Herrn Direktor Dr. C. Schleich meinen verbindlichsten Dank für seine freundlichen Bemühungen, mit denen er mein Vorhaben bereitwillig unterstützte.

von dem nun graugelben, extrahierten Pulver entleert werden konnte.

Das Einengen der starken Anfangsextrakte, aus denen schon beim bloßen Stehen Carotin herauszukristallisieren begann, geschah in drei Schnürkolben, à 5 Liter Inhalt (4 Liter Füllung), auf dem mit Dampf geheizten Wasserbade. Die Temperatur desselben stieg dabei nie über 50°. In den ersten zwei Kolben ging die Hälfte des Petroläthers bei gewöhnlichem Druck über, der Rest wurde dann in einem dritten Kolben im Vakuum zweier Wasserstrahlpumpen unter Durchsaugen von trockenem, reinem CO₂ durch eine Kapillare abdestilliert. Die letzten (hochsiedenden) Anteile des Benzindestillates (180—170 mm Druck) wurden gesondert aufgefangen, der Hauptteil konnte jedoch immer wieder frisch verwendet werden. Auf diese Art konnten je 8 Liter des hochkonzentrierten Percolates auf ca. 180—200 ccm, d. i. $\frac{1}{45}$, konzentriert werden. Nachdem der gesamte eingeengte Extrakt (ca. 6 Liter aus 275 Liter) einige Tage im Eisschrank gestanden, hatte sich die Hauptmenge des Carotins am Boden des Gefäßes in einem goldflimmernden, zähen Brei abgesetzt. Ich heberte von der oben stehenden, braunen, dicken Lösung ab, löste das Carotin unter ganz schwachem Anwärmen im gleichen Volumen (ca. 2—3 Liter) Schwefelkohlenstoff und fällte darauf unter heftigem Schütteln mit kleinen Portionen absoluten Alkohols. Mittels rascher Filtration durch Leinwand trennt man die Lösung jeweils von dem zuerst in dicken Klumpen braun ausfallenden Wachs. Hat man ungefähr eben so viel Alkohol zugesetzt, als das zur Lösung benötigte CS₂ beträgt, so treten plötzlich größere Mengen glänzender Carotinblättchen auf. Schon von bloßem Auge sieht man die Lösung im Verlaufe weniger Sekunden erfüllt von dem den Carotinkristallen eigenen prächtigen Flimmern. Zweckmäßig isoliert man auch diese noch ziemlich wachshaltige Portion getrennt von der Hauptmenge, die nun auf raschen Zusatz der doppelten Menge absoluten Alkohols und nach zweitägigem Stehen im Eisschrank ausfällt. Die erhaltenen Kristalle werden unter anfangs sehr gelindem Druck durch Leinwand abgesaugt und darauf gehörig mit Petroläther gewaschen. Erst wenn der im Saugkolben verdunstende Petroläther keine dicken Wachsmassen mehr hinterläßt, saugt man zum Schluß stärker.

Die Ausbeute betrug 165 g Carotin (nach 14 Stunden im Exsikkator). Die trockene, dunkelkupferrote Masse, welche von der spezifisch hart-wachsähnlichen Konsistenz des reinen Carotins war,

wurde wiederum in Portionen von 20 g in je ca. 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und nach dem oben beschriebenen fraktionierten Fällen mit absolutem Alkohol wieder tüchtig mit Petroläther gewaschen. Verschiedene Proben zeigten nun unter dem Mikroskop neben den gut ausgebildeten Carotinkristallen nahezu keine farblose Substanz mehr. Die schließliche Ausbeute war nunmehr 115 g.

Das abgetrennte Wachs enthält bei richtigem Arbeiten noch beträchtliche Mengen Carotin, die hieraus mit Leichtigkeit gewonnen werden. So können diese farblosen Begleiter, welche beim Fällen jedesmal als halbfester Teig ausfallen, nach 4—6-maligem Umfällen beinahe rein weiß erhalten werden, und bilden dieselben nach dem Trocknen eine spröde, bröcklig harte Masse.

Die abgeheberte Mutterlauge des Karottenextraktes, welche mit derselben Menge Petroläther und mit dem gleichen Quantum absolutem Alkohol versetzt worden war, ergab nach mehrmonatlichem Stehen im Eisschrank abermals etwa 20 g Carotin (Rohprodukt). Die Mutterlaugen der Schwefelkohlenstoffreinigung wurden durch Zufügen von Wasser entmischt, der noch sehr intensiv gefärbte Schwefelkohlenstoff abgetrennt, getrocknet, konzentriert und mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug ca. 10 g Carotin.

Für die meisten Versuche vorliegender Arbeit verwendete ich Carotin, das im ganzen dreimal aus Schwefelkohlenstofflösung mittelst Alkohol umgefällt worden war.

Mit Abzug des durch diese dritte Reinigung erfolgten Verlustes hatte ich also aus 5000 kg frischen Karotten ca. 125 g reines Carotin gewonnen¹⁰⁰⁾.

Zu der zwar schon lange bekannten Reinigung von Carotin mittelst Schwefelkohlenstoff und Alkohol sei noch folgendes bemerkt:

Nur absoluter Alkohol (99,8%) fällt die wachsartigen Begleiter in festen Klumpen aus. Der gewöhnliche 96prozentige Spirit fällt sie lediglich halbflüssig bis ölig und kaum filtrierbar.

Methylalkohol macht die Fällung etwas schneller vollständig; doch ist der gewöhnliche wasserhaltige Holzgeist des Handels ganz zu verwerfen. Dieser fällt nämlich farblose Substanzen, die auch der gewöhnliche 96prozentige Äthylalkohol noch gut in Lösung hält, aus und verunreinigt so auch anfänglich reine

100) Wohl ebensoviel Carotin, als man überhaupt je verarbeitet hat.

Kristallisationen von Carotin. Reines kristallisiertes Carotin ist in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich; es eignet sich deshalb dieses Lösungsmittel, welches die wachsartigen Substanzen verhältnismäßig leicht löst, ausgezeichnet zum Waschen der aus Schwefelkohlenstoff ausgefallten Kristalle. Die Löslichkeit von Carotin nimmt jedoch bei feiner Verteilung des Kohlenwasserstoffes und mit dem Quantum wachsartiger Begleiter erheblich zu. Hierauf gründet sich ja auch die ganze Extraktion des Carotins aus trockenem Karottenpulver. Ebenso kann man z. B. mit Alkohol, der reines Carotin in der Kälte kaum löst, auch schon aus einer ganz geringen Menge (5 g) frischer grüner Blätter recht hübsche Carotinkristalle erhalten (Reagensglasversuch).

Ein kurzes Aufbewahren und Trocknen von Carotin kann sehr gut in dem mit reiner Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Exsikkator erfolgen. Reines Carotin ist, wie sich aus den Oxydationsversuchen mit Sauerstoff (siehe experimenteller Teil S. 68) ergibt, gar nicht so sehr empfindlich gegen Luft. Doch für längere Zeit (1—2 Tage) ist ein Einschmelzen in (eventuell mit Kohlensäure gefüllten) Glasröhren angezeigt. Dies ist überhaupt die einzige Art, Carotin längere Zeit unverändert aufzubewahren¹⁰¹⁾.

Reines Carotin ist absolut geruchlos. Der in der Literatur oft erwähnte Geruch nach Veilchen oder Crocus kann geradezu als ein charakteristisches Kennzeichen für bereits anoxydierte Präparate gelten.

II. Versuche mit Carotin.

Die Zusammensetzung und das Molekulargewicht des Carotins ist zwar bereits von Willstätter und Mieg¹⁰²⁾ einwand-

101) Zu Anfang meiner Untersuchungen vergilbten mir binnen zwei Monaten einige Gramm Carotin vollständig, welche in einem Gläschen mit vierfach zuparaffiniertem Korkstopfen, das sich in einem ebenso verschlossenen, größeren Gläschen befand. In einem anderen Falle nahm eine größere Portion Carotin, welche sich in einem nicht ganz sorgfältig zugeschmolzenen Glase befand, innerhalb weniger Wochen um 10% ihres Gewichtes zu, und nur mit der Lupe war die betreffende Kapillare zu entdecken.

102) Ann. d. Chem. 355, S. 1.

frei festgestellt worden. Doch mögen hier zur Bestätigung einige weitere Bestimmungen, welche ich zum Vergleich mit Lycopin ausführte, zitiert werden. Zur Elementaranalyse bediente ich mich eines Präparates, das dreimal aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol gefällt und einmal aus Petroläther umkristallisiert worden war. Der Rest des (100,02prozentigen) Präparates (ca. 1,5 g) wurde zu den Oxydationsversuchen¹⁰³), an Hand deren ich die Kurventabelle aufstellte, verwendet.

0,1156 g Carotin 0,3785 g CO₂ 0,1108 g H₂O.

Berechnet für C₄₀H₅₆: C 89,48 H 10,52.

Gefunden: C 89,30 H 10,72.

Für folgende Molekulargewichtsbestimmungen wurde zweimal mit Schwefelkohlenstoff-Alkohol gereinigtes Carotin angewendet.

Siedemethode in Schwefelkohlenstoff (K = 23,5).

- I. 0,4725 g Carotin in 14,5 g CS₂ gaben 0,147° Siedepunktserhöhung.
 { II. 0,3813 g Carotin in 16,0 g CS₂ gaben 0,112° Siedepunktserhöhung.
 { III. 0,6578 g Carotin in 15,4 g CS₂ gaben 0,199° Siedepunktserhöhung.

Berechnet für C₄₀H₅₆ = 536¹⁰⁴): (O = 16).

Gefunden: I. = 520 II. = 500 III. = 506.

Carotin und Jod.

Carotindijodid.

Willstätter und Mieg¹⁰⁵) erhielten das jodärmste Jodadditionsprodukt des Carotins, indem sie auf den Kohlenwasserstoff nur ein Drittel seines Gewichtes (ca. 70% der Theorie) an Jod einwirken ließen. Sie gaben zur gesättigten ätherischen Lösung von Carotin (also z. B. 0,4 g Carotin in ca. 400 ccm Äther) die ätherische Jodlösung unter Umschütteln tropfenweise hinzu. Am anderen Tage wird das Rohprodukt mit etwa 35% Ausbeute isoliert. Das Carotin-Dijodid „kristallisiert in schönen Rosetten von dunkelvioletten kupfrig glänzenden Prismen oder Spießsen; ihr Pulver

103) Siehe S. 68: Carotin und Sauerstoff.

104) Auf der Grundlage Wasserstoff = 1, berechnet für C₄₀H₅₆ = 532.

105) Ann. d. Chem. 355, S. 20.

erscheint dunkelviolett, in der Durchsicht erscheinen dünne Kristalle hell blaugrau“. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 140 bis 170°.

Ich erhielt bei Wiederholung dieses Versuches dieselben Resultate: Versuch I. Aus einer ätherischen Lösung von 0,27 g Carotin in 350 ccm absolutem Äther erhielt ich durch Zutropfen von 9 ccm einer 10prozentigen ätherischen Jodlösung 0,09 g Jodid.

Versuch II. Aus einer Lösung von 0,36 g Carotin in 400 ccm absolutem Äther erhielt ich durch Zutropfen von 12 ccm einer 10prozentigen ätherischen Lösung von Jod 0,12 g Jodid. Die Halogenbestimmung ergab:

		Berechnet für $C_{40}H_{56}J_2$: 32,11% Jod.
I. 0,0875 g Jodid	0,0535 g AgJ	Gefunden: 33,04% Jod.
II. 0,1093 g Jodid	0,0663 g AgJ	Gefunden: 32,78% Jod.

Unter genau demselben Verhältnis der Komponenten (das angewendete Jod beträgt nur ein Drittel des Gewichtes an Carotin) erhält man jedoch in anderer Konzentration resp. anderen Lösungsmitteln das

Carotintrijodid¹⁰⁶⁾.

Arnaud¹⁰⁷⁾ stellte dieses von ihm irrtümlich für $C_{26}H_{28}J_2$ gehaltene Jodid dar, indem er in eine Lösung von Carotin in Benzin unter Umschütteln kleine Kristalle von Jod unter Vermeidung eines Überschusses davon eintrug. Nach beendigter Ausscheidung wurde das isolierte Produkt mit Äther gewaschen.

Ich erhielt Trijodid in folgenden Versuchen:

I. 0,32 g Carotin in 50 ccm Benzol gelöst, dazu tropfenweise 0,11 g Jod in Benzol gelöst. Ausbeute: 0,20 g Jodid, ca. 60% der Theorie.

II. 0,23 g Carotin in 17 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise 0,07 g Jod in 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Ausbeute: 0,15 g Jodid, ca. 65% der Theorie.

III. 0,5 g Carotin in 36 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise 0,15 g Jod in 7,5 ccm Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 0,24 g, ca. 52% der Theorie.

106) Ob 1 Atom Jod bereits substituierend gewirkt hat, habe ich nicht untersucht.

107) Bull. de la Soc. Chim. 48, 65 (1887).

IV. 0,3 g Carotin in 7 ccm Schwefelkohlenstoff und 150 ccm absolutem Äther gelöst, dazu tropfenweise 0,1 g Jod in Äther. Ausbeute: 0,15 g Jodid, ca. 50% der Theorie.

Die Halogenbestimmungen ergaben:

Berechnet für $C_{40}H_{56}J_3$: 41,50% Jod.		
I. 0,0758 g Jodid	0,0600 g AgJ	Gefunden: 42,78% Jod.
II. 0,1448 g Jodid	0,1118 g AgJ	Gefunden: 41,73% Jod.
III. 0,2227 g Jodid	0,1701 g AgJ	Gefunden: 41,28% Jod.
IV. 0,1438 g Jodid	0,1065 g AgJ	Gefunden: 40,02% Jod.

In Farbe und Aussehen ist diese Substanz dem Dijodid sehr ähnlich, doch besitzt sie zum Unterschied einen scharfen Schmelzpunkt 136—137° (unkorr.), und die Kristalle sind etwas breiter (wetzsteinförmig) als beim jodärmsten Produkt.

Carotin und Brom.¹⁰⁸⁾

Carotin färbt sich mit Spuren von Bromdampf schön kantharidengrün oder in der Durchsicht blau¹⁰⁹⁾. Brom selbst löst Carotin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter vorübergehender Bildung eines gelben Harzes und gelinder Erwärmung völlig auf. Die dunkle Flüssigkeit entwickelt danach ein beträchtliches Quantum Bromwasserstoff. Entfernt man nach Beendigung der Reaktion den Überschufs von Brom durch Reduktionsmittel oder durch Auswaschen und gelindes Erwärmen mit hochprozentiger Ameisensäure, so bläht sich die dick und harzig gefällte Masse plötzlich auf und zerfällt beim Zerdrücken in ein helles, spröd-sandiges Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint dieses als einheitliche, nahezu farblose Substanz in zackig zerrissenen Kristallfragmenten, welche von kleinen Bläschen erfüllt sind. Am reinsten wird das Bromid wohl auf folgendem Wege erhalten:

0,5 g fein zerriebenes Carotin wird in ganz kleinen Portionen zu 16 g (das Fünffache der Theorie) eisgekühltem Brom gegeben und nach jedem Eintragen tüchtig geschüttelt. Das Brom befindet sich in einem weiten Reagensglas, das mit einem kurzen Chlorcalcium-

108) Vergl. hiezu die von Husemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 212) angestellten interessanten Versuche der Bromierung von Hydrocarotin (Phythosterin).

109) Vergl. Molisch, Ber. d. deutsch. botan. Ges. 14, 25.

rohr verschlossen ist. Nach dem Eintragen binnen ca. 10 Minuten läßt man die Lösung bei Zimmertemperatur stehen, befördert die nun unter Aufschäumen ohne weitere Erwärmung vor sich gehende Entbindung von Bromwasserstoff durch zeitweises Schütteln und filtriert nach Beendigung der Reaktion durch etwas Glaswolle. Darauf wäscht man unter fortwährendem Kneten mit stets erneuerter 95prozentiger Ameisensäure das Brom aus dem teigig gefällten Bromid heraus, bis dieses in ein lockeres, beinahe rein weißes Pulver umgewandelt ist. Zum Schluß kann man das Reagensglas noch etwa eine halbe Stunde ins Wasserbad stellen, worauf die Substanz isoliert wird.

Das so dargestellte, in heißer Ameisensäure völlig unlösliche Bromid verliert nach dem Trocknen an der Luft und im Natronkalkexsikkator beträchtlich an Gewicht. Jedoch ist dies kein dem Verlust von Kristallwasser analoger Vorgang (siehe weiter unten), sondern es handelt sich hierbei um zurückgehaltene Ameisensäure oder Bromwasserstoff.

Um quantitativ festzustellen, wieviel Brom vom Carotin gebunden zu werden vermag, wurde eine abgewogene Menge des Kohlenwasserstoffes in einem sehr flachen Wägegglas unter Kühlung mit einem Überschufs von Brom behandelt und die entstandene Lösung über Natronkalk, darauf im Vakuumexsikkator bei 12 mm Vakuum über stets gewechseltem Kaliumhydroxyd zur Konstanz (ca. 16 Tage) gebracht. Dann erfolgte eine wiederholte Behandlung mit 95prozentiger Ameisensäure bei Wasserbadtemperatur, und es wurde wiederum wie oben zur Konstanz gewogen (ca. 27 Tage).

	Carotin	Bromid		Differenz
		vor	nach	
		der Behandlg. mit HCOOH		
Versuch I.	0,0748 g	0,3172 g	0,3030 g	0,0142 g.
Versuch II.	0,0937 g	0,4063 g	0,3877 g	0,0186 g.

	Gef. Zunahme (bezogen auf 536)	Gef. Molekulargew. (bezogen auf 536)	Gef. molekul. Diff. (bezogen auf 536)
Versuch I.	305,1%	2171	102.
Versuch II.	315,9%	2281	106.

Berechnet für

$C_{40}H_{36}Br_{22}$: 324,4%

$(C_{40}H_{37}Br_{21})$: 309,5%

2275

(2195).

⋮

HBr:

81.

Es hatte also den Anschein, als bilde das Bromid mit Bromwasserstoff ein Additionsprodukt, das erst durch Ameisensäure zerlegt werde. Zwei weitere Versuche, bei denen das amorphe, kompakt-glasig-harzähnliche Bromid in noch dünnerer Schicht ausgebreitet wurde, zeigten jedoch, dafs dies nicht der Fall ist.

	Carotin	Bromid		Differenz
		vor der Behandlg. mit HCOOH	nach	
Versuch III.	0,0872 g	0,3558 g	0,3506 g	0,0052 g.
Versuch IV.	0,0858 g	0,3540 g	0,3495 g	0,0045 g.
	Gef. Zunahme (bezogen auf 536)	Gef. Molekulargew. (bezogen auf 536)		Gef. molekul. Diff. (bezogen auf 536)
Versuch III.	302,1%	2155		32.
Versuch IV.	307,3%	2183		28.
Berechnet für				HBr:
$C_{40}H_{36}Br_{22}$:	324,4%	2275		81.
$(C_{40}H_{37}Br_{21})$:	309,5)	(2195.)		

Das hochmolekulare, harzähnliche Carotinbromid hält Bromwasserstoff hartnäckig zurück, und auch die Anwendung vom Vakuum einer guten Quecksilberpumpe beschleunigt das Eintreten der Konstanz nur wenig.

Das so durch einfaches Übergießen von Carotin mit Brom dargestellte Bromid steht schon dem Aussehen nach an Reinheit hinter den zu Analysen verwendeten Präparaten bedeutend zurück. Graue oder bräunliche Farbe deutet auf eingetretene geringe Verharzung. So sind wahrscheinlich auch die hier für das Molekulargewicht erhaltenen Zahlen, welche niedriger sind als die durch Analyse (B) gefundenen, zu erklären.

In einem weiteren Versuche wurde die Gewichtsverminderung bestimmt, die das luftkonstante, reine (zu Analyse B verwendete) Rohprodukt im Vakuum erlitt.

	Bromid	Differenz	Molekul. Differenz bezogen auf 2275
	luftkonst.(22Tage)	vakuumkonst.(42Tage)	
	1,6162 g	1,5934 g	0,0228 g
			32.
	Berechnet für 1 Mol. HBr:		81.
	Berechnet für 1 Mol. HCOOH:		46.

Der Gewichtsverlust erreicht also nicht einmal den für ein Molekül Ameisensäure berechneten Betrag; das überaus langsame

Eintreten von Konstanz ist deshalb mit größter Wahrscheinlichkeit auf Kosten der hohen Molekulargröße des Bromides zu setzen, welches okkludierte Stoffe nur träge abgibt.

Nach diesem Verhalten war mit Sicherheit anzunehmen, daß durch Umkristallisieren resp. Umfällen von Carotinbromid die Substanz nicht reiner, sondern im Gegenteil eine vom wirklich entstandenen Produkt abweichende Zusammensetzung ergeben werde.

Eine orientierende Analyse, für die ich das einmal aus Äther umkristallisierte (umgeschiedene), als lockeres, nahezu schneeweisses Pulver erhaltene Bromid bei 12 mm zur Konstanz brachte, ergab:

0,2465 g Substanz: 0,2033 g CO₂, 0,0473 g H₂O.

Berechnet für C₄₀H₃₆Br₂₂ + C₄H₁₀O: C 22,50 H 1,96.

Gefunden: C 22,49 H 2,14.

Zu den maßgebenden Analysen wurde deshalb, nach oben angegebener Vorschrift mittelst Ameisensäure dargestelltes Rohprodukt verwendet, um die zu erhaltenden Resultate nicht zu beeinflussen.

Rohprodukt A. In 26 Tagen bei 12 mm auf annähernde Konstanz gebracht (2,0334 g nahmen innerhalb der letzten vier Tage nur noch um 0,0005 g ab).

I. 0,2298 g Substanz ergaben 0,1823 g CO₂, 0,0408 g H₂O.

II. 0,0965 g Substanz ergaben 0,1724 g AgBr.

III. 0,2004 g Substanz ergaben 0,3585 g AgBr.

IV. 0,1588 g Substanz ergaben 0,2847 g AgBr.

Berechnet für C₄₀H₃₇Br₂₁:

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C 21,86	21,64	—	—	—
H 1,68	1,99	—	—	—
Br 76,46	im Mittel <u>76,16</u>	76,02	76,12	76,34
	99,79			

Rohprodukt B. In 42 Tagen im absoluten Vakuum (Quecksilberpumpe) zur sicheren Konstanz (acht Tage lang) gebracht.

I. 0,2570 g Substanz ergaben 0,1975 g CO₂, 0,0409 g H₂O.

II. 0,2215 g Substanz ergaben 0,1721 g CO₂, 0,0360 g H₂O.

III. 0,1750 g Substanz ergaben 0,3169 g AgBr.

IV. 0,1356 g Substanz ergaben 0,2464 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{40}H_{36}Br_{22}$:	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C 21,10	20,96	21,19	—	—	21,08
H 1,58	1,78	1,82	—	—	1,80
Br 77,32	—	—	77,06	77,32	77,19
					<u>100,07</u>

Obschon die weiter oben beschriebene Gewichtszunahme von Carotin mit Brom, ferner die weiter unten zu erwähnende Molekulargewichtsbestimmung und auch die Analyse von Rohprodukt A für $C_{40}H_{37}Br_{21}$ (Molekulargewicht 2196) besser stimmende Werte liefern, so halte ich dennoch die Analyse von Rohprodukt B wegen der Reinheit des Präparates, dessen sorgfältiger Darstellung und eben solcher Trocknung zur absoluten Konstanz für die maßgebendste.

Es ergibt sich also für das bromierte Carotin ein Gehalt von 22 Atomen Brom.

Die Bestimmung des bei der Bromierung freiwerdenden Bromwasserstoffes geschah durch Auffangen desselben in Wasser und Titration der mittelst Auslüftung von Bromüberschuss befreiten farblosen Lösung. Vorversuche hatten sichergestellt, daß unter den Bedingungen des Versuches (bei Zimmertemperatur) eine sehr schwache ($\frac{n}{50}$ bis $\frac{n}{20}$) Bromwasserstofflösung von bekanntem Gehalt, welche mit freiem Brom gesättigt wurde, mittelst Durchblasen von Luft in kurzer Zeit von letzterem völlig befreit werden kann, ohne daß sich der Säuregehalt verändert.

Man erhält jedoch bei der Bromierung von Carotin nur dann das Maximum abgespaltenen Halogenwasserstoffes, wenn diese glatt verläuft (sehr wichtig), d. h. wenn nach Beendigung des Versuches das Bromid schön hell, rot oder gelb, nicht braun oder gar grau aussieht.

Die Apparatur bestand in einem Entwicklungskölbchen mit eingeschliffenem Helm, in welches ein oben mit Chlorcalciumrohr verschlossenes Scheidetrichterchen bis auf den Boden ragte (damit ja kein Bromwasserstoff zurücksteigt); daran anschließend eine mit Glaswolle und ca. 150 ccm Wasser beschickte Zehnkugelhöhre; hierauf eine ebenfalls mit etwa 5—6 nassen Glaswollepfropfen versehene U-Röhre und zum Schluß noch eine Waschflasche.

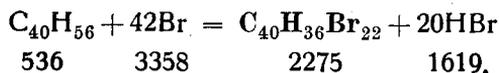
Nachdem ich eine abgewogene Menge (nicht mehr als 0,2 g) Carotin in das mit Eis gekühlte Entwicklungskölbchen gebracht

hatte, saugte ich bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr während einiger Zeit einen mäsig langsamen (2—3 Blasen pro Sekunde) Luftstrom durch den Apparat. Dann liefs ich durch den Scheidetrichter in einem Mal 10 g (das Fünfzehnfache der Theorie) Brom von 0° einlaufen. Nach etwa 20 Minuten, als das Hauptquantum Bromwasserstoff entwichen war, tauchte ich das Entwicklungskölbchen in laues, etwas später in warmes Wasser, um so das Entweichen von Halogenwasserstoff und Brom zu beschleunigen. Zudem wird auch der Luftstrom auf etwa sechs oder mehr Blasen pro Sekunde verstärkt. Nachdem man sicher ist, daß kein Bromwasserstoff mehr übergeht, geschieht die völlige Entfärbung (Entlüftung) der wässerigen zu titrierenden Lösung am besten, nachdem sie in eine grössere, eingeschliffene Waschflasche umgespült worden ist. In dem völlig trockenen Entwicklungskölbchen soll keine Spur Säure zurückbleiben.

Mit Ausschaltung der Versuche, wo Verharzung eintrat, sind die erhaltenen Zahlen folgende:

Angewendet Carotin	Zur Titration gebraucht		Berechneter Austritt von
	$\frac{n}{5}$	Natronlauge	
0,1414 g		24,78 ccm	20,4 Molekülen HBr
0,1690 g		28,93 ccm	19,9 Molekülen HBr
0,1500 g		26,00 ccm	20,1 Molekülen HBr
0,1102 g		20,04 ccm	21,1 Molekülen HBr
0,0756 g		13,10 ccm	20,2 Molekülen HBr.

Die Bromierung des Carotins verläuft also wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Ausführung einer direkten Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode von Carotinbromid wurde mir durch die enorme Löslichkeit dieser Substanz auch in kaltem Benzol ermöglicht.

- | | |
|---|---|
| { | I. 0,5142 g Substanz in 10,50 g Benzol bewirkten 0,120° Gefrierpunktserniedrigung. |
| | II. 0,9864 g Substanz in 10,50 g Benzol bewirkten 0,219° Gefrierpunktserniedrigung. |

Gefunden: (K= 50)	I.	II.
	2040	2145.
Berechnet für $C_{40}H_{36}Br_{22}$:	2275.	
(Berechnet für $C_{40}H_{37}Br_{21}$:	2195.)	

Carotinbromid besitzt keinen Schmelzpunkt; es zersetzt sich plötzlich oberhalb 170° unter Braunfärbung, Gasentwicklung und Aufblähen. Das Analysenpräparat A besaß den Zersetzungspunkt 171° , B: $173,5$ — 174° (unkorr.).

Carotinbromid ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte spielend löslich, in ersterem etwa im Verhältnis 1:3. In Äther löst es sich ziemlich leicht, ca. 1:200; in Petroläther und Alkohol auch beim Sieden schwer, in Essig- und Ameisensäure ist es auch beim Kochen unlöslich. Pyridin löst heiß beträchtlich, in der Kälte scheidet sich das Bromid in farblosen Krusten ab. Auch in anderen Lösungsmitteln waren sämtliche Kristallisationsversuche erfolglos. Aus einer Lösung in Äther oder Benzol kann man jedoch das Bromid mit Petroläther als nahezu schneeweißes lockeres amorphes Pulver fällen; doch backt das ausfällende Produkt, ohne unrein zu sein, öfters zu einer hellgelben, anfangs teigigen, dann schnell erhärtenden Masse zusammen. Das bromierte Carotin ist im übrigen ein sehr indifferenter Körper und wird z. B. auch von heißer Schwefelsäure-Bichromat nur sehr träge angegriffen.

Xanthophyll und Brom.

Ganz genau ebenso wie der Kohlenwasserstoff Carotin kann auch das Oxyd Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ bromiert werden. Äußerlich konnte ich bei der Reaktion nicht den geringsten Unterschied¹¹⁰⁾ bemerken, und das isolierte Bromid unterschied sich auch in Aussehen, Löslichkeit usw. kaum vom bromierten Carotin. Die kristallinische Substanz bräunt sich bei 140° , bei 148° findet gelindes Sintern und Verkohlung, bei 174° Zersetzung unter Aufblähen statt. Die Bestimmung des abgespaltenen Bromwasserstoffes ergab:

110) Xanthophyll ist zwar, wie ich bereits des öfters erwähnt habe, bedeutend empfindlicher gegen Säuren als Carotin und Lycopin. So färbte sich innerhalb einer Woche von drei Substanzproben, die in einem evakuierten Schwefelsäureexsikkator ohne Natronkalk aufbewahrt wurden, Xanthophyll käfergrün, während bei Carotin und Lycopin keine Veränderung bemerkbar war.

Angewendet g Xanthophyll	Zur Titration gebraucht $\frac{n}{5}$ Natronlauge	Berechnet Austritt von
0,0993 g	12,32 ccm	14,9 Molekülen HBr
0,1217 g	14,77 ccm	14,8 Molekülen HBr
0,0755 g	8,57 ccm	13,9 Molekülen HBr
0,1500 g	16,91 ccm	13,6 Molekülen HBr.

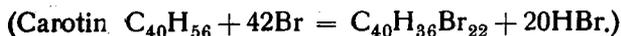
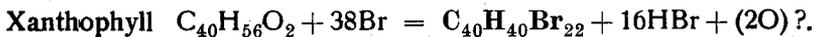
Da bei allen Versuchen trotz größter Vorsicht die Reaktion unter geringer Verharzung ablief, so halte ich nach Analogie des Carotins den Austritt von 16 Molekülen Bromwasserstoff für wahrscheinlicher.

Die Analyse des Xanthophyllbromides wurde mit einem nur schwach gelblichen Rohprodukt ausgeführt, welches wie beim Carotin mit Ameisensäure dargestellt und im Vakuum einer guten Quecksilberpumpe über Phosphorpentoxyd und Natriumhydroxyd zur Konstanz gebracht worden war.

- I. 0,2781 g Substanz: 0,2155 g CO₂, 0,0493 g H₂O.
 II. 0,2759 g Substanz: 0,2171 g CO₂, 0,0481 g H₂O.
 III. 0,1857 g Substanz: 0,3352 g AgBr.
 IV. 0,2278 g Substanz: 0,4121 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:				
C ₄₀ H ₄₀ Br ₂₂ :	I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C 21,06	21,13	21,46	—	—	21,30
H 1,75	1,98	1,95	—	—	1,96
Br 77,19	—	—	76,82	76,98	<u>76,90</u>
					100,16

Das Bromid des Xanthophylls ist also sauerstofffrei und unterscheidet sich vom Carotinbromid durch seinen deutlich höheren Wasserstoffgehalt.



Oxydiertes Carotin und Brom.

Auch das völlig autoxydierte Carotin reagiert, ähnlich wie der Kohlenwasserstoff, noch mit Brom. Die Abspaltung des Halogenwasserstoffes erfolgt allerdings etwas träger. In Löslichkeit, Aussehen etc. gleicht es ebenfalls dem Carotinbromid durchaus;

doch ist es gegen die Behandlung mit heifser Ameisensäure empfindlicher und wird leicht braun. Einen Schmelzpunkt besitzt die kristallinische harte Substanz nicht; schon unter 130° tritt Bräunung und bei ca. 150° Verkohlung ein. Die Bestimmung des austretenden Bromwasserstoffes ergab:

Angewendet	Zur Titration gebraucht	Berechnet Austritt von
g oxyd. Carotin	$\frac{n}{5}$ Natronlauge	
0,1603 g	11,13 ccm	7,95 Molekülen HBr
0,1205 g	8,79 ccm	8,35 Molekülen HBr.

Die Analyse eines wie bei Carotin dargestellten und im absoluten Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natriumhydroxyd zur Konstanz gebrachten Präparates ergab:

0,2213 g Substanz: 0,2270 g CO_2 , 0,0571 g H_2O .

0,1775 g Substanz: 0,2293 g AgBr.

Berechnet für	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Br}_{12}\text{O}_{15}$ (?)	Gefunden:
C	27,79	27,98
H	2,78	2,89
Br	55,53	54,93
O	13,90	14,20.

Reduktionsversuche des bromierten Carotins.

Baeyer und Villiger hatten das Limonen¹¹¹⁾ durch Perbromierung und darauffolgende Reduktion zu p-Cymol, das Carvestren zu m-Cymol reduziert; ferner wurde durch sie das Jonen¹¹²⁾ durch Bromierung, Umsetzung mit Silberacetat und wiederholte Reduktion auf ein Naphtalinderivat zurückgeführt.

Durch analoge Abbauprobe hoffte ich denn einige Anhaltspunkte über die dem Carotin nächst verwandten Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Jedoch auch durch stärkste Reduktionsmittel gelang es mir nicht, aus Carotinbromid sämtliches Brom abzuspalten.

Einen Reduktionsversuch führte ich z. B. nach der Methode von Zelinsky¹¹³⁾ mit Zinkpalladium aus, wie folgt:

Ich suspendierte 3 g Bromid in 120 ccm Äther (nicht völlig zur Lösung genügend) und 50 ccm absolutem Alkohol, gab 20 g Zink-

111) B. B. 31, 1401, 2067; 32, 2432.

112) B. B. 32, 2438.

113) B. B. 31, 3203.

palladiumspäne hinzu und ließ alkoholische, bei 0° gesättigte Salzsäure hinzutropfen. Als nach etwa 10 Stunden das Zink aufgebraucht war, verdünnte ich mit dem vierfachen Volumen Wasser und wusch den Äther gehörig aus. Dieser wurde nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat im Vakuum zur Trockne gedampft und die braunen, amorphen, glänzenden, spröden Blättchen des Rohproduktes nach dem Konstantwerden im Vakuum analysiert. Es ergaben

0,1053 g Substanz: 0,1378 g AgBr. Gefunden: Br 55,69.

Berechnet für $C_{40}H_{50}Br_9$: Br 57,4.

Berechnet für $C_{40}H_{50}Br_8$: Br 54,7.

Mit Zinkstaub und siedendem Eisessig erhielt ich aus Carotinbromid nach zweitägiger Einwirkung eine in Essig- und Ameisensäure lösliche, braune und ebenfalls amorphe Substanz. Sie wurde zur Reinigung in Essigsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Nach dem Trocknen ergaben:

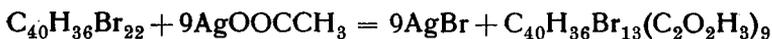
0,0342 g Substanz: 0,0272 g AgBr. Gefunden: Br 33,84.

Berechnet für $C_{40}H_{54}Br_4$: Br 31,0.

Einige weitere Versuche bezweckten die Darstellung eines vielleicht kristallisierenden Acetylderivates von Carotinbromid, aus welchem möglicherweise ein Alkohol zu gewinnen wäre. Carotinbromid setzt sich nämlich in Lösung von Essigester-Essigsäure beim Erwärmen recht leicht mit Silberacetat um. Ich erhielt aus 0,5620 g Bromid: 0,4850 g (nicht weiter gereinigtes Silberbromid), entsprechend dem Austritt von ca. 9—10 Molekülen Brom. Die entstandene Substanz ergab nach der Reinigung:

0,0957 g Substanz 0,1127 g AgBr. Gefunden: Br 50,11.

Für das nach dem Vorgang¹¹⁴⁾:



entstandene Acetylderivat berechnet: Br 49,81.

Auch diese Substanz ist amorph und stellt ein gelbliches, sprödes Pulver dar, das leicht löslich in heißem Alkohol, Ameisen-

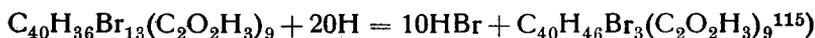
114) Die hier aufgestellten Gleichungen tragen natürlich nur einen ganz hypothetischen Charakter.

und Essigsäure ist. In Äther ist dasselbe nur ziemlich und in Petroläther wenig löslich. Den Schmelzpunkt fand ich scharf bei 116—117° (unkorr.), und bei 160° erfolgte Zersetzung.

Das mit Silberacetat umgesetzte Carotinbromid verlor mit Zinkstaub in siedendem Eisessig innerhalb drei Tagen einen weiteren Teil seines Bromgehaltes. Nach der Reinigung ergaben:

0,0278 g Substanz 0,0113 g AgBr. Gefunden: Br 17,30.

Für das nach der Gleichung:



entstandene reduzierte Acetylderivat berechnet: Br 19,4.

In Löslichkeit und Aussehen war diese Substanz sehr ähnlich dem bromreicheren Acetylkörper; doch sinterte sie erst bei 150—180° und zersetzte sich oberhalb 185—190°.

Ausgehend von 11 g Carotinbromid stellte ich mir eine größere Portion dieser Substanz dar. Doch konnte ich selbst mit Natrium und siedendem Amylalkohol in verschiedenen Versuchen nur zum größten Teile „verharzte“ und stets noch bromhaltige Substanzen erhalten.

Ich brach deshalb diese Versuchsreihe ab, durch welche ich den dem Carotin zugrunde liegenden gesättigten Kohlenwasserstoff oder vielleicht einen hochmolekularen kristallisierbaren Alkohol oder gar ein Spaltstück zu finden hoffte.

Carotin und Chlor.

Bereits Zeise erwähnte, daß trockenes Chlorgas (im Anfang) auf Carotin nicht einwirke. Husemann bestimmte in einem Versuche die Gewichtszunahme, welche bei anhaltender Chlorierung erfolgt, zu 55,86%. Ich fand, daß mit Hilfe eines Überträgers die Chlorierung in kürzester Zeit bedeutend weiter geht. Carotin, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder suspendiert, wird beinahe momentan durch Chlor entfärbt; doch konnte ich hiebei nur ganz geringe Substitution beobachten. Die Lösung wurde bei Wasserbadtemperatur im Vakuum eingedampft, wonach beim Erkalten der gewonnene zähe,

115) Vergl. Fußnote auf voriger Seite.

glasklare Sirup zu einer glasig-harzähnlichen Masse erstarrte. Das chlorierte Carotin ist in heifser Ameisensäure schwer löslich und wird damit beim Kochen braun. In Äther, Benzol, Chloroform und Essigester ist es spielend leicht, in Petroläther ziemlich leicht und in heifsem Alkohol schwer löslich. Das Schmelzen trat durch allmähliches Erweichen zwischen 68 und 80° ein.

Die Gewichtszunahme beim Chlorieren von Carotin bestimmte ich in der Weise, daß ich eine abgewogene Menge in einem sehr flachen Wägeglase mit einigen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff versetzte und dann trockenes Chlor darüber leitete. Der entstandene Sirup wurde hierauf durch anfänglich sehr sorgfältiges (indem man starkes Schäumen vermeidet), später bestmögliches Evakuieren mit einer Quecksilberpumpe neben oft gewechselten Parafinschnitzeln und Kaliumhydroxyd zur Konstanz gebracht. (Dauer über ein bis zwei Monate.)

- I. 0,0905 g Carotin ca. 5 Min. chloriert: Zunahme 0,0994 g.
 II. 0,0660 g Carotin ca. 10 Min. chloriert: Zunahme 0,0872 g.
 III. 0,1039 g Carotin ca. 20 Min. chloriert: Zunahme 0,1394 g.

	I.	II.	III.
Gewichtszunahme gefunden:	109,8	132,1	134,2%.

Die Analyse ergab etwas niedrigere Zahlen, als die Gewichtszunahme vermuten liefs:

- I. 0,1203 g Substanz: 0,2464 g AgCl. Gefunden: Cl 50,67.
 III. 0,2258 g Substanz: 0,4960 g AgCl. Gefunden: Cl 54,34.

Berechnet für $C_{40}H_{56}Cl_{18}$: Cl 54,34.

Die Resultate dieser Versuche machen es nicht unwahrscheinlich, daß Carotin bei intensiverem Behandeln mit Chlor noch mehr von diesem Halogen aufnimmt und daß dabei die Zahl der in das Kohlenwasserstoffmolekül eintretenden Chloratome nicht hinter der von Brom zurückbleiben wird.

Carotin und Sauerstoff.

Die Gewichtszunahme, welche Carotin in Sauerstoff oder Luft erfährt, habe ich in einigen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur mit analysenreinem Kohlenwasserstoff (Analyse S. 55 vorliegender Arbeit: 100,02%) im Verhältnis der verfloßenen Zeit be-

stimmt. Die Resultate von Versuch: III, III a, IV, V, VI und Lycopin sind in umstehender Tabelle graphisch dargestellt, wobei ich als Abscisse die Zeit in Tagen, als Ordinate die Gewichtszunahme in Prozenten aufgetragen habe.

Willstätter und Mieg¹¹⁶⁾ fanden bei 0,2670 g annähernd reinem Carotin in ca. 21 Tagen in Sauerstoff im Exsikkator eine Zunahme von 0,0915 g = 34,35%.

Versuch I. Ich fand bei 0,2041 g annähernd reinem Carotin binnen 100 Tagen an der Luft und darauf während 8 Tagen in trockenem Sauerstoff eine Zunahme von 0,0694 g = 34,00%.

Versuch II. 0,1558 g annähernd reines Carotin nahmen unter denselben Bedingungen und in der gleichen Zeit wie bei I. um 0,0527 g = 34,61% zu. In feuchtem Raume stieg darauf die totale Gewichtszunahme auf 0,0626 g = 40,18%, wobei die Substanz ein bräunlich sirupöses Aussehen erhielt. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd ging das Gewicht wieder auf den Anfangswert 0,0526 g = 34,60% herunter, ohne jedoch das anfängliche Aussehen trocken oxydierten Carotins anzunehmen.

Versuch III. 0,3946 g analysenreines Carotin wurden in einem sehr flachen Wäageglas völlig staubsicher unter einer Glasglocke, dazu noch mit Uhrglas locker verschlossen (um die gleichen Bedingungen wie bei IV. zu haben), dem Licht, zum Teil Sonnenlicht, und der Luft ausgesetzt. Versuch am 109. Tage abgebrochen; das lockere Pulver war nur äußerlich (auch am Boden des Gefäßes von unten betrachtet) völlig gebleicht, im Innern dagegen noch hellmennigrot. Gewichtszunahme 0,1330 g = 33,7%.

Versuch III a. Eine abgewogene Menge von Versuch III. am 60. Tage entnommen, in trockenem Sauerstoff zu Ende oxydiert. Am 81. Tage wurde das Maximum (bezogen auf 0,3946 g = 0,1392 g) von 35,28% erreicht. Das lockere, völlig gebleichte Pulver nahm über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht ab. Zur Elementaranalyse S. 66 verwendet.

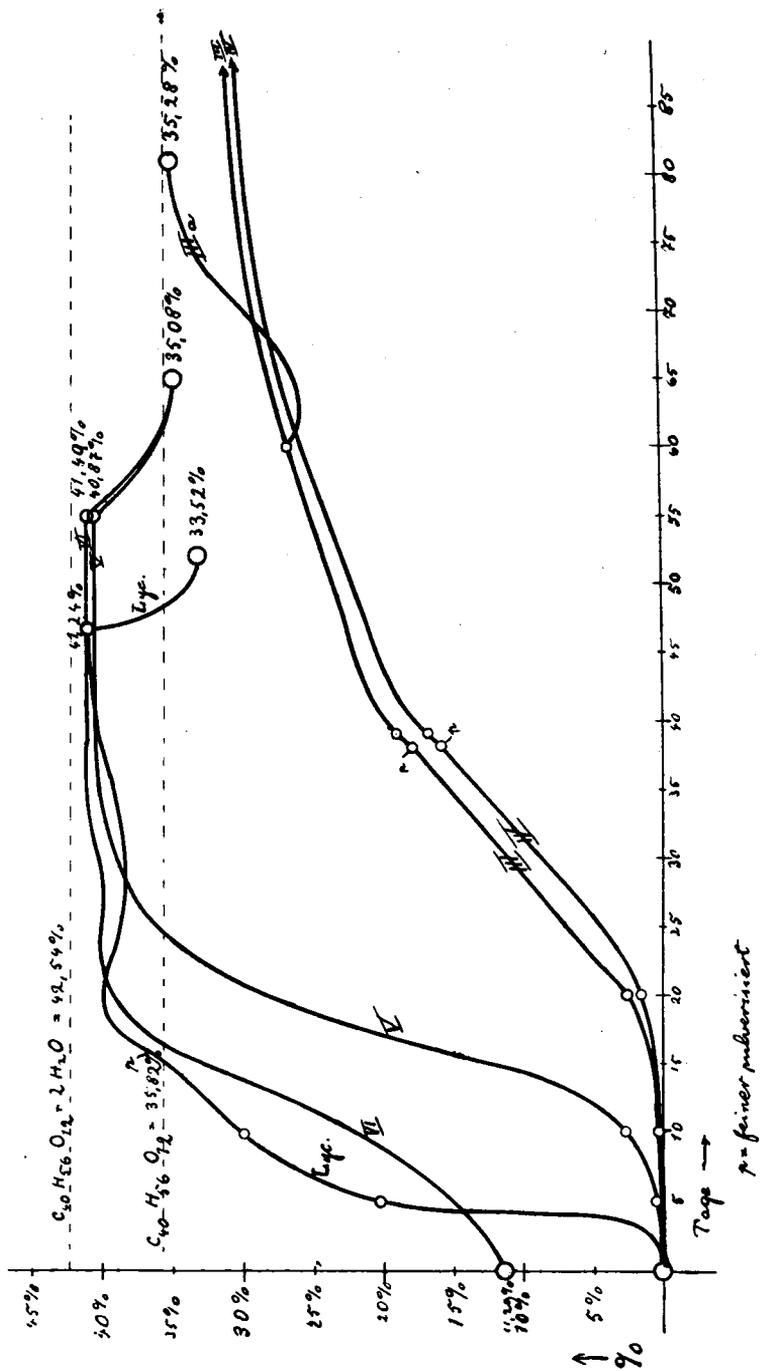
Versuch IV. 0,2387 g analysenreines Carotin in schwarzem Glanzpapier bei gleichen Luftzutrittsverhältnissen unter derselben Glasglocke wie III. der Luft ausgesetzt. Versuch am 109. Tage

116) Ann. d. Chem. 355, 19.

Autoxydation von Carotin u. Lycopin. Gewichtszunahme im Verhältnis d. Zeit.

Tabelle zu den Kurven S. 71.

Kurve:					
III	IIIa	IV	V	VI	
Ausgangsmaterial:					
Rein. Carotin 0,3946 g	Rein. Carotin 0,3946 g	Rein. Carotin 0,2387 g	Rein. Carotin 0,5060 g	Anoxyd. Car. 0,3707 g (0,3331 g)	Lycopin 0,1101 g
Anordnung:					
Luft belichtet	Sauerstoff trocken	Luft im Dunkeln	Sauerstoff feucht (geschlossen. Raum)	Sauerstoff feucht (geschlossen. Raum)	Luft
Zunahme Tage %	Zunahme Tage %	Zunahme Tage %	Zunahme Tage %	Zunahme Tage %	Zunahme Tage %
0		0	0	0 11,29	0
1		1	1	1 11,9	2 0,09
2		2	2	2 12,5	5 20,2
4 0,05		4 0,04	4 0,20	4 14,6	12 32,4
5 0,08		5 0,08	5 0,30	5 15,2	16 36,8
6 0,18		6	6 0,63	6 16,1	17 38,5
7 0,20		7	7 0,89	7 17,1	21 40,0
9 0,25		9	9 2,00	9 20,1	23 39,3
11 0,28		11 0,25	11 3,58	11 23,8	26 38,8
12 0,33		12 0,29	14 9,20		42 40,8
14 0,53		14 0,38	17 23,2	14 31,3	45 41,25
17 1,72		17 1,13	20 28,2	17 38,2	46 41,24
20 2,48		20 1,64	23 34,7	20 39,4	P ₂ O ₅ evac.
23 5,31		23 3,73	28 38,2	23 40,0	52 33,52
28 9,38		28 7,00	32 39,7	32 41,0	
32 13,0		32 10,95	39 40,3	40 41,2	
39 18,0		39 15,8	40 40,86	55 41,49	
40 19,2		50 16,9		P ₂ O ₅ evac.	
55 25,2		55 24,2	55 40,87	? 35,08	
60 27,0	60 27,0	60 26,0	P ₂ O ₅ evac.		
84 30,7	62 26,3	65 27,8	? 35,08		
109 33,7	81 35,28	84 29,8			
abgebrochen	P ₂ O ₅ evac.	92 30,0			
	84 35,21	109 32,6			
	85 35,14	abgebrochen			



unterbrochen. Das lockere Pulver ist noch gleichmäßig hellmennigrot. Gewichtszunahme $0,0779 \text{ g} = 32,6\%$.

Versuch V. $0,5060 \text{ g}$ analysenreines Carotin in geschlossenem Raum bei Zimmerlicht mit ungetrocknetem, dann feuchtem Sauerstoff behandelt. Am 40. Tage beträgt die Gewichtszunahme des nahezu völlig gebleichten Pulvers $0,2065 \text{ g} = 40,85\%$.

Am 55. Tage ist es zu einer bräunlichen zusammenbackenden Masse „verschmiert“. Gewichtszunahme $0,2068 = 40,87\%$. Im Gefäß ist ein stark saurer kampferähnlicher Geruch bemerkbar. Über Phosphorperoxyd im evakuierten Exsikkator geht die Gewichtszunahme auf $0,1775 \text{ g} = 35,08\%$ herunter. Die bräunliche Masse ist hart und spröde-harzähnlich geworden. Zur Elementaranalyse S. 75 benutzt.

Versuch VI. $0,3707 \text{ g}$ annähernd reines (dreimal aus Schwefelkohlenstoff mit Alkohol fraktioniertes) bereits anoxydiertes Carotin wie V. mit feuchtem Sauerstoff behandelt. Von der Endgewichtszunahme von Versuch V. $= 35,08\%$ zurückrechnend, ergibt sich für diesen Versuch theoretisch $0,3331 \text{ g}$ reines Carotin. Hiernach wurde der Versuch mit (berechnet $a = 0,0376 \text{ g}$) $11,29\%$ begonnen. Die Gewichtszunahme des völlig gebleichten lockeren Pulvers beträgt am 40. Tage ($a + 0,0991 \text{ g}$) $= 41,2\%$. Am 55. Tage ist dieses wie bei Versuch V. zu einer hell-bräunlichen Masse „verschmiert“. Zunahme ($a + 0,1006 \text{ g}$) $= 41,49\%$. Über Phosphorperoxyd im Vakuum geht das Gewicht auf ($a + 0,0792 \text{ g}$) $= 35,08\%$ (berechnet) herunter.

Versuch mit Lycopin. $0,1101 \text{ g}$ nahezu völlig reines Lycopin wird unter einer Glasglocke der Luft und dem Zimmerlicht ausgesetzt. (Irrtümlicherweise befand sich das Wägegglas während der ersten $1\frac{1}{2}$ Tage in trockenem Sauerstoff.) Die Gewichtszunahme des lockeren Pulvers erreichte am 45. Tage mit $0,0455 \text{ g}$ das Maximum von $41,24\%$. Im Vakuum über Phosphorperoxyd ging es auf $0,0369 \text{ g} = 33,52\%$ herunter.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich folgendes:

Bei völlig reinem Carotin beginnt die Autoxydation an der Luft so äußerst langsam, daß eine Gewichtszunahme bei Quantitäten, welche 1 g nicht übersteigen, überhaupt erst nach einigen Tagen merkbar ist. Die Geschwindigkeit steigert sich jedoch rasch, um wiederum später das Maximum asymptotisch zu erreichen (Dauer über 100 Tage). So nahm z. B. Carotin (Kurve III) in den ersten

10 Tagen um 0,26%, vom 10. bis 20. Tage um 2,22% und vom 20. bis 30. Tage um ca. 9% zu.

Das Licht¹¹⁷⁾ ist bei dieser Reaktion jedenfalls nur von sehr geringem Einfluß (vergl. Kurve III und IV) und die kleinen Unterschiede erklären sich ganz gut aus nicht völlig gleicher Anordnung der beiden Versuche.

In Sauerstoff erfolgt das Anwachsen der Geschwindigkeit nach dem Massenwirkungsgesetz¹¹⁸⁾ bedeutend rapider als in Luft (verdünnter Sauerstoff). Die Zunahme betrug (Kurve V) in den ersten 10 Tagen ca. 2,5%, vom 10. bis 20. Tage dagegen 25,5% und das Maximum wurde schon innerhalb 40—50 Tagen erreicht.

Der Unterschied zwischen reinem und bereits anoxydiertem Carotin (Kurve IV) zeigt sich sehr deutlich in der schon zu Anfang des Versuches sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei all diesen Oxydationen von Carotin trat ein recht intensiver Geruch nach „Veilchenwurzel“ oder „Crocus“ auf, von dem in der Literatur schon des öfteren die Rede war. Da der reine Kohlenwasserstoff im Gegensatz zu diesen früheren Angaben völlig geruchlos ist, halte ich im Gegenteil den erwähnten Geruch geradezu für ein charakteristisches Zeichen begonnener Oxydation von Carotin.

Die beobachteten maximalen Gewichtszunahmen in trockenem Zustande waren bei Luft und Sauerstoff gleich; das Gleichgewicht stellt sich also, wie ja mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen war, wie bei Sauerstoff, nur langsamer, aber auf das ganz gleiche Niveau ein (innerhalb der Versuchsfehlergrenze).

Gewichtszunahme von Carotin in trockenem Sauerstoff (Luft).

W. und M.	0,2670 g Carotin,	Sauerstoff	0,0915 g,	Zunahme =	34,35 %
Versuch I.	0,2041 g	Luft	0,0694 g,	=	34,00 %
„ II.	0,1558 g	„	0,0527 g,	=	34,61 %
„ III.	0,3946 g	„	0,1330 g,	=	(33,7) %
„ IIIA.	0,3946 g	Sauerstoff	0,1392 g,	=	35,28 %
„ IV.	0,2387 g	Luft	0,0779 g,	=	(32,6) %
„ V.	0,5060 g	„	0,1775 g,	=	35,08 %
				im Mittel =	34,66 %

117) Durch Glas filtrierte Strahlen.

118) „Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in jedem Augenblick den in demselben Momente pro Volumeinheit vorhandenen Mengen der Stoffe proportional.“

Dafs der bei der Autoxydation von Carotin sich abspielende Vorgang nicht eine einfache Addition von Sauerstoff ist, beweist folgende Tatsache. Die Gewichtszunahme in den fünf eben angeführten Versuchen beträgt etwas weniger, als der Aufnahme von 12 Atomen Sauerstoff durch ein Molekül Carotin entsprechen würde. Im Mittel der fünf Versuche:

	34,66% Gewichts z u n a h m e.
Berechnet für $C_{40}H_{56}O_{12}$:	35,82% Gewichts z u n a h m e.
und ein Sauerstoffgehalt von	26,36%.

Die Analyse ergab jedoch:

III A. 0,2140 g Substanz lieferten 0,4941 g CO_2 , 0,1467 g H_2O .

	Berechnet für $C_{40}H_{56}O_{14}$:	
	III A. (Gewichtszunahme 41,79%.)	
Gefunden:	C 62,97	63,16
	H 7,67	7,37
	O 29,36	29,45

Das Oxydationsprodukt des Carotins besitzt also bedeutend (ca. 2 Atome) mehr Sauerstoff, als die gefundene Gewichtszunahme erwarten läßt¹¹⁹⁾. Es muß also zugleich während der Autoxydation des Carotins noch ein Verlust (Verflüchtigung) von Kohlenstoff-(Wasserstoff-)haltiger Substanz eingetreten sein. Möglicherweise hängt damit auch der hierbei auftretende veilchenwurzelähnliche Geruch zusammen.

Das in trockener Luft oder in Sauerstoff zum Maximum oxydierte Carotin bildet ein lockeres, gelbliches, sich etwas feucht anführendes Pulver, das in Alkohol und Aceton in der Kälte leicht, beim Kochen sehr leicht gelöst wird. In Benzol ist es heifs recht schwer, in Äther und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Petroläther fast unlöslich. Der Schmelzpunkt besteht in einem Erweichen zwischen 70 und 90°.

Obwohl das Carotinoxid sich an der freien Luft nicht verändert, ist es doch gegen Feuchtigkeit empfindlich. Bei gewöhnlicher Tem-

119) Vergl. hierzu Willstätter und Mieg, Ann. d. Chem. 355, 26: Auch bei Xanthophyll besafs die von ihnen umgefällte Fraktion des Oxydationsproduktes an Hand der Analyse erheblich mehr (zwei Atome) Sauerstoff als die ganze Substanzmenge gemafs der beobachteten Gewichtszunahme enthalten konnte.

peratur in wasserdampfgesättigtem Raume aufgestellt, „verschmiert“ es rasch zu einer bräunlichen, etwas sirupösen, zusammenbackenden Masse und nimmt dabei zwei Moleküle Wasser auf. Die Addition von Wasser kann natürlich auch schon während der Oxydation des Kohlenwasserstoffes erfolgen, so daß die scheinbare maximale Oxydationszunahme von Carotin in feuchtem Sauerstoff ca. 41% beträgt. (Vergl. Kurve V und VI.) Im Exsikkator über Phosphorpentoxyd verliert dieses Oxydationsprodukt wieder in kurzer Zeit sein Wasser, ohne jedoch hiebei die ursprüngliche pulverige Konsistenz wieder zu erhalten.

Gewichtsaufnahme von Carotin in feuchtem Sauerstoff:

	Max. Zunahme feucht	Gewicht trocken	Abnahme über Phosphor- pentoxyd
Versuch II. 0,1558 g Carotin.	0,0626 g,	0,2084 g,	0,0100 g.
Versuch V. 0,5060 g Carotin	0,2068 g,	0,6835 g,	0,0293 g.
Versuch VI. (0,3331 g ¹²⁰) Carotin	0,1006 g,	0,4499 g,	0,0214 g.

Gefunden:

	Zunahme bez. auf 536	Differenz: feucht-trocken bez. auf $C_{40}H_{56}O_{14}$
Versuch II.	40,18%	4,80%.
Versuch V.	40,87%	4,30%.
Versuch VI.	41,49%	4,76%.

Gewichtsverlust beim Trocknen von:

$(C_{40}H_{56}O_{14} + 2H_2O)$ bez. auf $C_{40}H_{56}O_{14}$: 4,74%.

Die Analyse des getrockneten Produktes ergab:

Präparat V. 0,1838 g Substanz: 0,4077 g CO_2 , 0,1202 g H_2O .

Berechnet für $C_{40}H_{56}O_{16}$:	Gefunden:
C 60,61	60,50
H 7,07	7,32
O 31,32	32,18.

Die Zusammensetzung des feucht gewordenen „verschmierten“ und wieder getrockneten Carotinoxides scheint also eine andere

120) Eigentlich 0,3707 g anoxydiertes Carotin. Aus der maximalen Gewichtszunahme in trockenem Zustande wurde berechnet: 0,3331 g reines Carotin.

als diejenige des geradewegs in trockenem Sauerstoff entstandenen Oxydationsproduktes zu sein. In Löslichkeit oder im Schmelzpunkt bemerkte ich jedoch keinen Unterschied.

Carotin und Ozon.

Eine Lösung von Carotin in Chloroform, durch welche unter Kühlung ozonhaltiger Sauerstoff geleitet wird, absorbiert dasselbe anfänglich vollständig und wird nach kurzer Zeit völlig entfärbt. In einem orientierenden Versuche mit 2 g Kohlenwasserstoff verpuffte das entstandene Perozonid nach der Isolierung spontan bei gewöhnlicher Temperatur.

Um daher das mögliche Minimum an Sauerstoff in das Molekül eintreten zu lassen, wurde das Einleiten, sobald die noch stark orangegelbe Lösung anfang Spuren von Ozon durchzulassen, unterbrochen. Der nach dem Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zurückbleibende Sirup zeigte die typischen Reaktionen eines Ozonides nach C. Harries¹²¹⁾. Eine Probe davon wurde nach einstündigem Evakuieren (mit Kapillare) und zwölfstündigem Verweilen im Exsikkator im Schiffchen gemischt mit Kupferoxyd verbrannt.

0,1226 g Substanz gaben 0,3091 g CO₂, 0,0940 g H₂O.

Berechnet für C ₄₀ H ₅₆ O ₉ :	O 21,18%.
Gefunden: C 68,76	H 8,58 O 22,76.

Carotin hat also bereits drei Moleküle Ozon angelagert. Das Ozonid wurde durch einstündiges Verkochen mit Wasser zerlegt und das Produkt durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Substanzen befreit. Das Destillat reagierte sauer, besaß einen süßlichen Geruch und Geschmack und führte Spuren von weißen Flocken und etwas Öl mit sich; durch Semicarbazid wurde aus der wässrigen Lösung wenig eines teigigen Niederschlages gefällt; ammoniakalische Silbernitratlösung wurde in der Wärme reduziert, was auf das Vorhandensein von Aldehyden hinwies.

Das als Hauptmenge im Kolben zurückbleibende braunschwarze, klebrige Harz erstarrte nach dem Erkalten zu einer harten, spröden, leicht pulverisierbaren Masse. Sie reduzierte ammoniakalische Silber-

121) Ann. d. Chem. 343, 311—374 (1905).

nitratlösung nicht. In Äther, Chloroform und Essigsäure war sie leicht, in Alkohol kalt sehr leicht, in Petroläther kaum löslich. In konzentrierter Schwefelsäure war diese Substanz braun, in rauchender Salpetersäure mit roter Farbe löslich; die Farbe schlug beim Erwärmen in Gelb um, und beim Verdünnen mit Wasser fielen goldgelbe Flocken aus. Analyse:

0,1612 g Substanz ergaben 0,4356 g CO₂, 0,1258 g H₂O.

Gefunden: C 73,70 H 8,73 O 17,57.

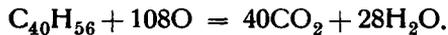
Hiemit brach ich diese Versuchsreihe ab.

Chromsäure und Eisessig.

H. Euler und E. Nordenson¹²²⁾ unternahmen die ersten Abbauprobungen mit Chromsäure. Sie isolierten aus unvollständig oxydiertem Carotin ein fettartiges, farbloses Öl von ca. 18—20% Sauerstoffgehalt.

Carotin erträgt das Kochen mit Eisessig nicht; aus der dunklen Lösung scheiden sich nach dem Erkalten nur rotbraune schmierige Massen ab. Eine Chromsäure-(CrO₃)-Eisessiglösung gibt mit einer Lösung von Carotin in Essigsäure anfangs nahezu quantitativ einen grau-hellgrünen amorphen Niederschlag, der wahrscheinlich als das Chromat (?) des Kohlenwasserstoffes aufzufassen ist. In einiger Zeit tritt dann bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und CO₂-Entwicklung grüne Lösung ein.

In siedendem Eisessig wird Carotin durch Chromsäure völlig verbrannt. Es verbrauchten z. B. 0,5 g Carotin 156 ccm einer fünfprozentigen kochenden Lösung von Chromsäure (7,8 g CrO₃), d. i. für 1 Mol. Carotin = 108 Mol. Sauerstoff: berechnet 134 ccm obiger Lösung.



Trägt man dagegen Carotin in kleinen Portionen unter Kühlung und Schütteln in Chromsäure-Eisessig ein, so scheint die Reaktion, nachdem sich der zuerst ausfallende Niederschlag nach geraumer Zeit gelöst hat, bei ca. 32 Mol. Sauerstoff stehen zu bleiben. Nach 24 Stunden ist die Lösung, wenn man einen kleinen Überschuss von CrO₃ angewendet hat, noch immer olivfarben; eine

122) Zeitschr. f. physiol. Chem. 56, III. Heft, 232 (1908).

Probe schlägt aber beim Erwärmen sofort in Grün um. Nachdem der Überschufs an Chromsäure durch etwas Alkohol entfernt worden war, fällt ich das Chrom wiederholt mit Äther, da es, auch mit Alkali unfällbar, komplex gebunden zu sein schien. Das isolierte, angenehm aromatisch riechende Öl löste sich spielend in Alkohol und Aceton, in Petroläther jedoch nur zum Teil. Durch Sodalösung konnte ebenfalls nur ein Teil gelöst werden. Dieser fiel beim Ansäuern zuerst ölig, dann fester aus. Der unlösliche Teil war fest. Der ölige Anteil ging beim Behandeln mit Barytwasser in Lösung; doch wurde nach dem Neutralisieren kein Baryumsalz gefällt, und beim Erwärmen der Flüssigkeit trat Braunfärbung auf. Dies Verhalten läßt auf die Gegenwart von Aldehydgruppen schließen.

Aus Zeitmangel wurden diese Versuche abgebrochen, doch scheint mir ein Abbau des Carotins mit Chromsäure, obwohl derselbe nicht zu einheitlichen und erfreulichen Körpern führt, verglichen mit all meinen anderen Versuchen noch am meisten Aussicht auf Erfolg zu haben.

Carotin und Salpetersäure.

Mit konzentrierter Salpetersäure (klar, nicht rauchend) färbt sich Carotin in der Kälte glänzend käfergrün (Kristalle in der Durchsicht blau)¹²³, beim Erwärmen schmilzt es unter Gasentwicklung (CO_2 ?) und löst sich schliesslich beim Kochen klar auf. Die hiebei zu erwartende Oxydation ist merkwürdig gering, da nur sehr wenig rote Dämpfe entweichen. Behandelt man Carotin mit roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52), so tritt in der Kälte im ersten Momente ein intensives prachtvolles Karminrot auf, das jedoch beim Schütteln schnell verschwindet, und schon in der Kälte geht das Ganze ohne Entwicklung einer nennenswerten Quantität roter Dämpfe klar in Lösung¹²⁴. Diese äusserst unbeständige Purpurfarbe erscheint besonders schön beim Eintragen von Carotin in hundertprozentige reine Salpetersäure.

123) Vergl. hiezu P. Tammes, loc. cit. S. 213.

124) Husemann, loc. cit. S. 226, sagt: „rauchende Salpetersäure löst das Carotin schon in der Kälte mit gelbroter (?) Farbe. Aus der Lösung fällt Wasser einen citron-gelben Körper, der sich in absolutem Alkohol und Äther schwierig, in Schwefelkohlenstoff gar nicht löst und sich als Nitrosubstitutionsprodukt zu erkennen gibt.“

Beim Abkühlen der erhaltenen Lösungen schied sich nur ein kleiner Teil öligler Substanz aus¹²⁵⁾.

Die durch Verdünnen mit Wasser ausfallenden amorphen weisen bis goldgelben Flocken sind stickstoffhaltig. Aus dem Filtrat isolierte ich ferner neben etwas Oxalsäure amorphe Substanzen, von deren weiterer Untersuchung ich jedoch nach einigen Löslichkeits- und Reinigungsversuchen abstand.

Mit roter rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr bei 150° wird Carotin völlig verbrannt, mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) nach Konowaloff entstand jedoch eine blätterige, gelbe, amorphe Masse. Carotin löst sich auch in einer Eisessiglösung von Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur beim Schütteln unter Entfärbung glatt auf; Wasser fällt hieraus quantitativ ein helles, amorphes und nach dem Trocknen sprödes goldgelbes Pulver.

Carotin und Kaliumpermanganat.

Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat auf fein verteiltes Carotin auch bei tagelangem Schütteln nicht. Obwohl Carotin eine ziemliche Menge Permanganat entfärbt, konnte ich bei Versuchen eine Lösung von KMnO_4 in Aceton anzuwenden, da dieses Lösungsmittel allzu bald selbst angegriffen wurde, kein Oxydationsprodukt isolieren.

Bei Wasserbadtemperatur unter heftigem Rühren vermag der Kohlenwasserstoff jedoch ein beträchtliches Quantum wässriger Lösung zu entfärben. Die Reaktion blieb bei ca. 30 Mol. Sauerstoff stehen; mit siedendem Kaliumpermanganat trat unter starkem Schäumen ein Stillstand erst bei ca. 42 Mol. Sauerstoff ein. Bei völliger Oxydation des Carotins zu Oxalsäure würden 88 Mol. Sauerstoff nötig sein gemäß der Gleichung:



Aus den von Braunstein abfiltrierten Lösungen konnte jedoch sowohl durch alkalische und saure Wasserdampfdestillation, als auch durch Ausäthern, ebenso Eindampfen der Lösung zur Trockne nur

125) In diesem Verhalten zeigt sich Carotin also ganz verschieden von Verbindungen der Fettreihe; denn ein hochmolekularer aliphatischer Körper würde nach dieser Behandlung wohl als Öl oder Fett ausfallen und nicht in Lösung bleiben.

etwas Oxalsäure erhalten werden. Diese wurde nach der Reinigung durch Verglühen ihres Calciumsalzes identifiziert:

0,0764 g Substanz gaben 0,0290 g CaO.

Berechnet für $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: CaO 38,4.

Gefunden: CaO 38,0.

Carotin und Bleiperoxyd.

Verreibt man die schön indigoblaue Lösung von Carotin in konzentrierter Schwefelsäure mit Bleiperoxyd, so tritt nach einer Weile unter ziemlicher Gasentwicklung (Aufschäumen) starke Erwärmung ein. Durch Kühlung kann die Reaktion gemäßig werden; 0,5 g Carotin verbrauchten hiebei zur Entfärbung ca. 1,5 g PbO_2 , d. i. = 6 Mol. Sauerstoff. Beim Versetzen des hellgrau gewordenen Breies mit Eisstückchen und darauffolgendem Verdünnen mit Wasser konnte ich in einer Reihe von Versuchen aus dem zur Hauptsache aus Bleisulfat bestehenden Schlamm nur einen auf Wasser schwimmenden, lockeren, in Lösungsmitteln und Alkali unlöslichen, zum Teil organische Substanz enthaltenden Schaum isolieren.

Kalischmelze.

Carotin wurde in ein Reagensglas mit halbgeschmolzenem Kaliumhydroxyd eingetragen. Während man langsam immer höher erhitzt, färbt sich das Alkali bald gelb an, und unter Entweichen von gelben Dämpfen hellt sich das zu einer dunklen Masse mit bläulichen Reflexen geschmolzene Carotin plötzlich auf. Das so entstandene goldgelbe Öl erstarrt nach dem Erkalten zu einem glasig spröden, indifferenten Harze. Dieses ist nach der Isolierung in Äther spielend, in Petroläther und in Chloroform sehr leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich. Es konnte nicht kristallisiert werden und scheint ebenso hochmolekular wie das Carotin zu sein. Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum mit durchgehender Kapillare während drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf im Toluolbad im Vakuum einer Quecksilberpumpe zur Konstanz gebracht (2 Tage).

0,1460 g Substanz ergaben 0,4677 g CO_2 , 0,1355 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$: C 86,96 H 10,14 O 2,90.

Gefunden: C 87,37 H 10,39 O 2,24.

Aus dem verdünnten angesäuerten Alkali der Schmelze schied sich nach mehrtägigem Stehen in geringer Ausbeute eine in Äther schwer lösliche amorphe, farblose Säure aus.

Reduktion mit Platin und Wasserstoff.

Einige Versuche, das Carotin mit Platin und Wasserstoff nach der Methode von S. Fokin¹²⁶⁾ zu reduzieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. In Äther ist Carotin bei gewöhnlicher Temperatur in zu geringem Maße löslich, und es trat auch mit erheblichen Mengen Platin in monatelangem Durchleiten von Wasserstoff keine Entfärbung ein. Auch in Lösung mit allerreinstem, nahezu geruchlosem Schwefelkohlenstoff oder Benzol konnte ich eine Reduktion nicht beobachten. Allerdings gelang mir in mehreren Versuchen bei Anwendung dieser letzteren Lösungsmittel auch die Reduktion von Ölsäure zu Stearinsäure nicht, was jedesmal in reinem Äther in der kürzesten Zeit eintrat.

Zinkstaubdestillation.

Versuch A. Bei der Destillation von Carotin mit überschüssigem Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhielt ich aus total 6 g Carotin, das in Portionen von 1 g dieser Operation einzeln unterworfen wurde, 2 g (mit Verlust) eines hellen Öles mit charakteristischem Cumol-Cymol-ähnlichem Geruch, das sich beim Stehen an der Luft braun färbte. Es wurde durch fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Druck getrennt.

Fraktion I. 120—210° Ausbeute 0,43 g.

Fraktion II. 210—265° Ausbeute 0,53 g.

Fraktion III. 265—310° Ausbeute 0,45 g.

Fraktion I, ein goldgelbes Öl wird durch konzentrierte Schwefelsäure etwas braun (nicht charakteristisch) gefärbt und entfärbt Soda-Permanganat in geringem Maße. 0,1572 g verbrauchten 0,045 g Brom (Lösung) oder für Cymol berechnet zirka ein Viertel der für eine Doppelbindung berechneten Bromaufnahme. Das spezifische Gewicht betrug $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,89$. Die Analyse ergab:

126) Vergl. hiezu R. Willstätter und E. W. Mayer, B. B. 41, 1475 (1908).
H. H. Escher, Promotionsarb.

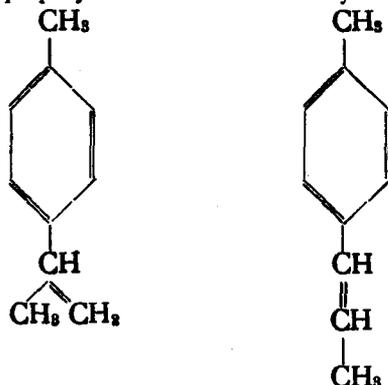
0,2241 g Substanz: 0,7474 g CO₂, 0,1865 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₂: C 90,91 H 9,09.

Gefunden: C 90,96 H 9,31 (Summe = 100,27).

Vorliegende Fraktion besaß also die Zusammensetzung und im spezifischen Gewicht und Siedepunkt (mit Ausnahme der Bromaddition) Ähnlichkeit mit den von Errera¹²⁷) zuerst dargestellten und dann von Klages¹²⁸), Kunckell¹²⁹), Tieffenau¹³⁰) beschriebenen Isomeren C₁₀H₁₂: o, m, p.

Isopropenyltoluol und Methovinyltoluol



Leider konnte ich dieses (zufällig erhaltene?) sehr interessante Resultat nicht näher verfolgen, da die Substanz aufgebraucht war und ich bei Wiederholung der Zinkstaubdestillation einer etwas größeren Menge Carotin die Versuchsbedingungen abänderte, so daß auch die Resultate nicht mehr die gleichen waren.

Fraktion II (dunkel goldgelb) und III (braungelb) wurden mit Chromsäure-Eisessig in der Hitze oxydiert, wobei ich bei II. Spuren einer oberhalb 250° sublimierenden Substanz, bei III. in geringer Ausbeute eine alkohollösliche, hellgelbe, kristallinische Säure erhielt. Sie besaß den Schmelzpunkt ca. 160°, bei ca. 220° trat Verkohlung ein.

127) Gazz. Chim. 21, 88; 14, 505, 283.

128) B. B. 35, 2254.

129) B. B. 36, 2235.

130) C. C. 1907, I. B. 1220.

Versuch B. Ich wiederholte die Zinkstaubdestillation mit 15 g Carotin. Der Hauptteil dieser Portion wurde in einer kleinen Retorte, je 1 g Kohlenwasserstoff gemischt mit 25 g Zinkstaub (also nicht im Wasserstoffstrom) destilliert. Die Ausbeute betrug 10,10 g = ca. 67%. Durch erstmalige Fraktionierung¹³¹⁾ unter gewöhnlichem Druck wurden abgetrennt:

1. 110—155° Ausbeute 0,80 g (grünlichbläsgelb),
2. 155—210° Ausbeute 1,39 g (goldgelb),
3. 210—245° Ausbeute 1,65 g (goldgelb),
4. 245—260° Ausbeute 1,73 g (grünstichig),
5. 260—300° Ausbeute 1,63 g (braungrün),
6. Vakuum bei 12 mm bis 310° Ausbeute 0,81 g (braun).

Durch weitere wiederholte (neunmalige) Fraktionierung wurden die folgenden Anteile anzureichern gesucht und erhalten:

- | | | |
|---------------|----------|------------------|
| Fraktion I. | 60—120° | Ausbeute 0,12 g. |
| Fraktion II. | 120—140° | Ausbeute 0,50 g. |
| Fraktion III. | 155—163° | Ausbeute 0,42 g. |
| Fraktion IV. | 205—225° | Ausbeute 0,95 g. |
| Fraktion V. | 320—340° | Ausbeute 0,90 g. |

Das spez. Gewicht von II. ergab: $d_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} = 0,84$;

von III.: $d_{4^{\circ}}^{17^{\circ}} = 0,86$; $d_{4^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0,87$.

Abgewogene Mengen der Fraktionen wurden mit Bromlösung (Tetrachlorkohlenstoff) titriert. Dabei entfärbten alle eine kleine Menge ca. $\frac{1}{3}$ Mol. Brom, bei $\frac{3}{4}$ Mol. Brom traten bereits deutlich die weißen Nebel des substituierten Bromwasserstoffes auf. Die Analysen ergaben:

- | | | |
|------|--------------------|---|
| I. | 0,1143 g Substanz: | 0,3707 g CO ₂ , 0,1082 g H ₂ O. |
| II. | 0,1598 g Substanz: | 0,5243 g CO ₂ , 0,1552 g H ₂ O. |
| III. | 0,1345 g Substanz: | 0,4359 g CO ₂ , 0,1391 g H ₂ O. |
| IV. | 0,1620 g Substanz: | 0,5300 g CO ₂ , 0,1556 g H ₂ O. |
| V. | 0,1343 g Substanz: | 0,4437 g CO ₂ , 0,1211 g H ₂ O. |

131) Alle Destillationen wurden in Fraktionierkölbchen ausgeführt, welche der Menge des Destillates angepaßt und jedes mit drei Kugeln und drei Drahtnetzchen versehen war.

Gefunden:	C	H	(Summe:)	Verhältnis H : C	Verbindung:
I.	88,45	10,59	(99,04)	1,42	C ₁₀ H ₁₄ .
II.	89,48	10,87	(100,35)	1,44	
III.	89,39	11,57	(99,96)	1,56	C ₁₀ H ₁₆ .
IV.	89,23	10,75	(99,98)	1,49	
V.	90,10	10,09	(100,19)	1,33	C ₁₀ H ₁₄ .

Sämtliche Analysen- und Nebenfraktionen wurden nun einzeln der Behandlung mit Kaliumpermanganat¹³²⁾ unter kräftigem Rühren bei Wasserbadtemperatur unterworfen.

In einem Vorversuche erhielt ich hiebei unter den gleichen Versuchsbedingungen aus 1 g p-Cymol, als ich nach beendigter Oxydation mit Wasserdampf destillierte, reichliche Mengen schöner, reinweißer Kristalle. Ausbeute (ohne quantitative Abscheidung): 0,13 g F. P. 155—156° (p-Oxypropylbenzoesäure 155—156°); aus der vom Braunstein abfiltrierten Lösung gewann ich ferner durch Ansäuern und Konzentrieren eine schwachgelbliche und ebenfalls gut kristallisierte Substanz. Ausbeute: 0,38 g F. P. zum Teil 180°, zum Teil über 250° (p-Toluylsäure 176—177°, Terephtalsäure über 300°); total also aus 1 g Cymol 0,51 g (Minimum) nahezu reine, kristallisierende Säuren.

Auch bei c- und m-Cymol sind gemäß den Literaturangaben die Ausbeuten nicht viel geringer.

Bei der Oxydation meiner Zinkstaubdestillate dagegen gelang es mir, obwohl das Gesamtgewicht der zur Oxydation in Kaliumpermanganat verwendeten Substanz nicht unbeträchtlich war (4,25 g), nur bei einem Teil (140—225°) der mittleren Fraktionen neben sirupösen alkohol- und ätherlöslichen Produkten ganz kleine Mengen einer über 300° sublimierenden Säure zu isolieren. Die so gereinigte Substanz (0,0165 g nicht völlig rein) verbrauchte bei der Titration etwas mehr als die für Terephtalsäure berechnete Menge Alkali.

Die bei der Zinkstaubdestillation von Carotin gewonnenen Resultate sind etwa folgendermaßen zusammenzufassen:

Das Destillat B. stellte ein Gemisch von öligen Kohlenwasserstoffen dar, welches durch sehr oft wiederholte Destillation nicht in einheitliche Bestandteile zu trennen war. Diese besaßen zum Teil die gleiche Zusammensetzung wie das Cymol

132) Wallach, Ann. 275, 159.

(oder um zwei Atome ärmer) und waren an Hand der Siedepunkte und nach der Konsistenz zu urteilen, auch von derselben Molekulargröße.

Obwohl der Geruch und das spezifische Gewicht dieser Destillate dem der Cymole nicht ganz unähnlich, verhielten sich diese Bruchstücke des Carotinmoleküls bei der Oxydation mit KMnO_4 von genannten Kohlenwasserstoffen ganz verschieden. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß ich in den erhaltenen Substanzen unreine Isomere des Cymols oder seiner Verwandten in Händen hatte.

Natrium und Amylalkohol.

Amylalkohol, der sich in der Kälte mit Carotin kaum anfärbt, löst es in der Wärme beträchtlich. 1 g Carotin erfordert bei 100° ca. 120 ccm, beim Kochen ca. 80 ccm zur völligen Lösung. Nach dem Erkalten kristallisiert aus der sehr dunklen Mutterlauge das Carotin nicht unverändert und nur in schlechter Ausbeute in kleinen unschönen, braunroten, harten Kristallen, welche die Reflexe und die wachsähnliche Konsistenz von Carotin nicht mehr besitzen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwar bei 168° , doch ergab die Analyse:

0,1127 g Substanz 0,3594 g CO_2 , 0,1052 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: C 86,54 H 10,90 O 2,56
Gefunden: C 86,97 H 10,45 O 2,58

also ungefähr die für Carotin mit einem Molekül Kristall-Amylalkohol stimmenden Zahlen.

Die siedende tiefrote Lösung von Carotin in Amylalkohol wird durch Natrium in kurzer Zeit entfärbt:

Zu 1 g Carotin in 80 ccm siedendem Amylalkohol gab ich auf einmal 5 g zerschnittenes Natrium. Das geschmolzene Metall wird in möglichst feine Kügelchen zerschüttelt, und binnen 5 Minuten ist die Lösung nahezu entfärbt. Man wäscht gehörig, bläst dann den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und scheidet die übrigbleibende schwach rotgelbe sirupöse Masse aus absolutem Alkohol um. Nach dem Trocknen stellt das Reduktionsprodukt eine nahezu farblose spröde-harzähnliche, indifferente Masse dar, welche in Petroläther spielend, in kaltem Eisessig schwer, in kaltem Alkohol ebenso, in der Hitze jedoch leichter löslich ist. Die Analyse ergab:

0,1278 g Substanz: 0,3902 g CO₂, 0,1247 g H₂O.

Gefunden: C 83,27 H 10,92 O 5,81.

Die Substanz war also im Verhältnis zum Kohlenwasserstoff bedeutend reicher an Wasserstoff als das Carotin (C 89, 48, H 10, 52), enthielt jedoch eine Menge Sauerstoff, die nicht einer geraden Anzahl Mol. Kristall-, Amyl- oder Äthylalkohol entsprach.

Jodwasserstoff und Phosphor.

2 g Carotin wurden mit 12 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und 0,5 g rotem Phosphor während sechs Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine glasklare, schwach grünlich gefärbte, spröde, harzähnliche Masse dar. F.P. 100—120°. Sie ist in Äther spielend, in Petroläther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol, auch in der Wärme, kaum löslich und kann damit aus Lösungen als schneeweisses Pulver gefällt werden. Nach der Reinigung ergab:

I. Rohprodukt 0,0909 g Subst.: 0,0252 g AgJ.

II. 3mal umgefällt 0,1047 g Subst.: 0,0284 g AgJ.

III. 2mal umgefällt 0,1283 g Subst.: 0,3400 g CO₂, 0,1187 g H₂O.

Berechnet für C₄₀H₆₆HJ:

Gefunden:

		I.	II.	III.
C	71,30	—	—	72,27
H	9,95	—	—	10,35
J	18,75	14,98	14,66	—

Der Jodgehalt dieser Substanz ist also etwas niedriger, als man für ein Jodwasserstoffadditionsprodukt erwarten würde.

Sie kann durch Reduktion mit Zinkstaub und Benzol-Eisessig sehr leicht völlig von Jod befreit werden, und es entsteht dabei ein Kohlenwasserstoff von ungefähr 10 Atomen Wasserstoff mehr als Carotin. Er stellt ebenfalls ein farbloses, total indifferentes, glas-sprödes Harz dar und ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Jodderivate sehr ähnlich. Zur Analysenkonstanz wurde es im Vakuum einer Quecksilberpumpe im Toluolbade getrocknet.

I. 0,1133 g Substanz ergaben 0,3570 g CO₂, 0,1248 g H₂O.

II. 0,1455 g¹³³⁾ (nochmals reduz.) 0,4639 g CO₂, 0,1588 g H₂O.

Berechnet für C₄₀H₆₆:

Gefunden:

	I.	II.
C	87,95 (85,94)	86,95
H	12,05 (12,33)	12,21.

Hiemit brach ich die Abbauversuche des Carotin ab, da ich wohl genügend gezeigt habe, das ohne einen besonders glücklichen Griff Arbeiten auf dem Gebiete solch hochmolekularer Körper selbst mit den Hilfsmitteln, die die heutige Chemie besitzt, noch recht schwierig und wenig aussichtsvoll sind, und das diese Versuche nur mit verhältnismäßig großem Aufwand von nicht eben billigem Ausgangsmaterial zu nützlichen Resultaten führen.

133) Abzüglich 0,0005 g = 0,33% Asche.

B. Lycopin.

Isolierung des Tomatenfarbstoffes.

An frischen Tomaten habe ich für vorliegende Arbeit nur ca. 135 kg verwendet und dabei die völlige Identität des Farbstoffes mit dem aus Konserven-Purée festgestellt. Bei den mir zu Gebote stehenden geringen Erfahrungen und maschinellen Hilfsmitteln war nämlich die Verarbeitung der ca. 97% Wasser enthaltenden und schnell verderbenden Frucht nicht sehr angenehm. Zudem enthielt das isolierte Farbstoffprodukt, wahrscheinlich weil auf die Entfernung der Samenkernchen verzichtet wurde, stets bedeutend mehr ölige und fettige Substanz, als das aus Konserven stammende.

Ich verwendete deshalb als ein sehr bequemes, zu allen Jahreszeiten leicht zu beschaffendes, sehr gehaltreiches Ausgangsmaterial für diesen Kohlenwasserstoff reine Tomatenkonserven des Handels, das „Purée di Pomodoro Concentrata“, wie es von der Società Generale delle Conserve Alimentari Cirio“ in Neapel fabriziert wird. Im Verlaufe der Arbeit wurden hievon 85 Büchsen, 74 kg netto, entsprechend schätzungsweise etwa 500 bis 800 kg frischen Tomaten gebraucht.

Montanari gab eine genaue Vorschrift nur für die Verarbeitung von frischen Tomaten, deren farbstoffhaltiges Fleisch er zur Entfernung der Kerne und Häute durch ein feines Sieb quetschte und dann kolierte. Das abfließende strohgelbe Filtrat wurde verworfen, das Fruchtfleisch mit Wasser gewaschen, abgepresst, darauf wiederholt mit 80prozentigem Alkohol unter der Presse behandelt und das Produkt zum Schluß im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, gemahlen und mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert.

Ich selbst habe die Trocknung von frischen Früchten durch einfaches Zerkleinern mit der Hackmaschine, darauffolgendes Koliieren und Auspressen des wiederholt mit 96prozentigem Alkohol durchgeschüttelten Breies bewerkstelligt.

Die Behandlung des Purées aus Konserven führte ich im wesentlichen folgendermaßen durch: Der Inhalt von zehn Büchsen des konzentrierten Purées (netto 8—9 kg) wurde in einer großen Pulverflasche mit ca. 4 Liter¹³⁴⁾ 96prozentigem Alkohol gehörig durchgeschüttelt, so daß nach einigem Stehen das Pflanzeneiweiß anfang zu koagulieren. Dann wurde die Masse durch ein feines Tuch koliert und unter mälsigem Druck möglichst weit abgepresst. Sobald das Schütteln und Abpressen nochmals mit ca. 3 Liter Alkohol wiederholt worden ist, kann man den nun immer besser verarbeitbaren Teig unter stärkerem Druck in einem Presssacke bis zu einer krümelig-trockenen Masse verarbeiten. Die völlige Trocknung des Fleisches erfolgt durch Ausbreiten desselben auf Packtuch bei 40—50° an der Luft. (Dauer ca. 20 Stunden.) Darnach werden die erhaltenen harten, zähen, dunkel-braunroten Krusten staubfein gemahlen und das aromatisch riechende Pulver in Pulverflaschen mit Schwefelkohlenstoff extrahiert oder besser noch in Perkolatoren erschöpft. Der Extrakt wird nach dem Filtrieren im Vakuum bei einer Außentemperatur von nicht über 40° und Durchleiten von trockener Kohlensäure durch die Kapillare möglichst eingengt; je zahlreicher sich hierbei die feinen Nadelchen des Farbstoffes abscheiden, desto mehr geht die Farbe des anfänglich tiefroten Extraktes in Braun über. Zum Schluß wird die Fällung durch einen Überschuß (ca. 1:3) von absolutem Alkohol vervollständigt, und man erhält so bei richtigem Arbeiten einen dichten Kristallbrei der makroskopisch eben noch erkennbaren Nadelchen von Lycopin mit nur wenig öligen und schmierigen Verunreinigungen. Das Absaugen und Nachwaschen zuerst mit Petroläther-Alkohol, dann mit reinem Petroläther erfolgte auf dem Filterplättchen durch Leinwand.

Die weitere Reinigung dieses Rohproduktes kann durch Umfällen aus Schwefelkohlenstofflösung mittelst absolutem Alkohol oder durch wiederholte Kristallisation aus Gasolin geschehen. Man erhitzt z. B. ein Gramm Lycopin mit ca. 4—5 Liter Petrolätherfraktion S. P. 50—80° (spez. Gew. 0,68—0,69) am Rückflußkühler, kühlt nach dem Filtrieren in einer Atmosphäre von reiner trockener Kohlensäure auf —15° ab und isoliert die nach mehrstündigem Stehen als ein lockeres braunes Pulver an den Boden des Schnürkolbens gesunkenen Kristalle.

134) Mehr Alkohol erleichtert die Arbeit.

Montanari macht über die erhaltenen Ausbeuten an Farbstoff keine näheren Angaben. Ich erhielt aus 135,5 kg frischen Tomaten 2620 g = 1,94% pulverisierte Trockensubstanz (inklusive Kernchen) und hieraus 2,70 g = 0,002% einmal umkristallisiertes Farbstoffrohprodukt, d. i. ca. 0,10% bezogen auf die Trockensubstanz.

Aus den 74 kg Konservenpurée, das auch aus Büchsen gleicher Etikette einen merkwürdig verschiedenen Trockensubstanzgehalt ergab, gewann ich 5600 g = 7,6% trockenes Pulver und hieraus 10,93 g = 0,015% einmal umkristallisiertes Farbstoffrohprodukt, d. i. ca. 0,195% bezogen auf die Trockensubstanz.

Die Ausbeute betrug also im Durchschnitt aus 1 kg frischen Tomaten 0,02 g, aus 1 kg Konservenpurée 0,15 g Farbstoff.

Aus der Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Mutterlauge von größeren Quantitäten Tomatenkonserven (nicht aus frischen Tomaten) kristallisierte nach mehrmonatlichem Stehen ein Farbstoff aus, der sich nach der leuchtend roten Farbe und GröÙe der Kristalle, und nach dem Auftreten der starken metallischen Reflexe als identisch mit Carotin erwies. Ausgehend von 18 kg Purée beobachtete ich diese Tatsache zu zwei verschiedenen Malen; die Ausbeute an Carotin betrug jedoch nur Bruchteile eines Grammes.

Zu Beginn vorliegender Versuche wandte ich beim Filtrieren usw. besondere VorsichtsmaÙregeln zur Abhaltung des Luftsauerstoffes an. Ich halte diese jedoch bei einigermaßen raschem Arbeiten für unnötig, da reines Lycopin im Verlaufe kurzer Zeit (1—2 Stunden) gegen Sauerstoff durchaus nicht so empfindlich ist. Einzig die Aufbewahrung von Präparaten muß natürlich in dem mit reiner Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Exsikkator oder noch besser in zugeschmolzenen Glasröhrchen erfolgen.

Analysen von Präparaten, die nur ein- oder zweimal aus Gasolin umkristallisiert worden waren, ergaben mit einer Summe von 99,5% Werte, die auf einen Sauerstoffgehalt hindeuten und nicht viel besser sind als die von Arnaud und Montanari veröffentlichten Analysen von Carotin und Lycopin. Für letzteres gibt Montanari nämlich an:

C 87,62 H 10,74; C 88,75 H 11,01.

Ich fand:

C 88,78	88,84	88,76	88,95
H 10,69	10,54	10,58	10,59.

Beim Vergleich der verschiedenen Fraktionen, die durch Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffes aus Gasolin oder Petroläther erhalten wurden, fand ich in den schwerlöslichen Anteilen den niedrigsten Kohlenstoffgehalt; diese sind also am wenigsten rein, z. B.:

C	88,05	88,37	88,50
H	10,57	10,70	10,69.

Die zweckmäßigste Vorbereitung für die Analyse besteht daher im Umkristallisieren aus Gasolin unter Verwerfung der schwerer löslichen Anteile. Die so dargestellten Kristallisationen werden hierauf ohne besondere Fraktionierung noch einmal am besten aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Präparat I. zweimal aus Gasolin umkristallisiert,
0,1613 g Subst.: 0,5277 g CO₂, 0,1551 g H₂O.

Präparat II. dreimal aus Gasolin umkristallisiert,
0,1322 g Subst.: 0,4344 g CO₂, 0,1291 g H₂O.

Präparat III. Dasselbe nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert,
0,1540 g Subst.: 0,5035 g CO₂, 0,1474 g H₂O.

Präparat IV. Umkristallisiert aus Ligroin, Gasolin, Petroläther, zweimal aus Schwefelkohlenstoff,
0,1247 g Subst.: 0,4081 g CO₂, 0,1208 g H₂O.

Berechnet für C₅H₇:

C	89,48	89,23	89,62	89,17	89,47
H	10,52	10,76	10,93	10,71	10,86

Verhältnis C:H

1,400

Gefunden:

Gefunden im Mittel¹³⁵⁾

1,440

Bei der Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Benzollösung (Konzentration 0,26%, Gefrierpunktniedrigung 0,020⁰) fand Montanari für M = 635 und 650. Die Löslichkeit von Lycopin in kaltem Benzol ist jedoch zu gering, als das aus den resultierenden, so kleinen Gefrierpunktsdepressionen mit

135) Bemerkung: Die Zahlen sind für Wasserstoff gemäß meinem individuellen und stets konstanten Analysenfehler um ca. 0,20% zu hoch.

Sicherheit Angaben über die GröÙe des Moleküls gemacht werden können. Ich fand mit der Siedemethode¹³⁶⁾:

A. In Chloroform (Konstante 36,6).

- { I. 0,2540 g Subst. gaben in 22,3 g HCCl_3 0,071° Siedepunktserhöhg.
 { II. 0,3591 g Subst. gaben in 22,3 g HCCl_3 0,103° Siedepunktserhöhg.

B. In Schwefelkohlenstoff (Konstante 23,5).

- { III. 0,3045 g Subst. gaben in 15,50 g CS_2 0,090° Siedepunktserhöhg.
 { IV. 0,3162 g Subst. gaben in 15,30 g CS_2 0,086° Siedepunktserhöhg.
 V. 0,5329 g Subst. gaben in 14,5 g CS_2 0,149° Siedepunktserhöhg.
 VI. 0,3664 g Subst. gaben in 16,20 g CS_2 0,095° Siedepunktserhöhg.
 VII. 0,5858 g Subst. gaben in 16,05 g CS_2 0,157° Siedepunktserhöhg.

Berechnet für	Gefunden:						
$(\text{C}_5\text{H}_7)_8 = \text{C}_{40}\text{H}_{56}$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
536 ¹³⁷⁾	587	557	513	565	580	560	546.

Der Schmelzpunkt des Lycopins liegt bei 168—169° korr. Montanari gibt an 170° (173,7 korr.). Carotin besitzt nach Willstätter und Miegl F.P. 167,5—168° korr.

Im Gegensatz zum Xanthophyll gehört das Lycopin im Verhalten gegenüber Lösungsmitteln durchaus in die Gruppe des Carotins, obwohl der Tomatenfarbstoff von den meisten Lösungsmitteln merklich schwerer als Carotin aufgenommen wird. Beim Entmischen einer alkoholischen Lösung mit Petroläther wird der unteren alkoholischen Schicht sämtlicher Farbstoff entzogen.

Lycopin ist in Alkohol und Holzgeist (in letzterem noch schwerer) kalt fast unlöslich, heiß sehr schwer, noch schwerer als Carotin, löslich; in Äther dreimal weniger als Carotin, in Schwefelkohlenstoff kalt recht leicht, heiß sehr leicht löslich (d. h. weit weniger als Carotin). Lycopin ist in Chloroform kalt leicht, beim Kochen sehr leicht; in Benzol heiß recht leicht,

136) Die zu diesen Bestimmungen verwendeten Lösungsmittel müssen sehr sorgfältig gereinigt und äußerst scharf fraktioniert werden, da davon der ganze Erfolg einer Bestimmung abhängt. Ich wählte Fraktionen, welche innerhalb $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{100}$ Grad übergangen. Die Flammhöhe resp. die Konstanz des Gasdruckes ist ebenfalls äußerst wichtig.

137) Für Wasserstoff = 1: 532.

in der Kälte weit schwerer, aber doch noch beträchtlich löslich. Beim Sieden erfordert 1 g Lycopin ca. 10—12 Liter Petroläther vom Siedepunkt 30—60°, oder ca. 5 Liter (Gasolin) vom Siedepunkt 50—80°; noch weniger von höher siedendem Ligroin.

Zum Vergleich der drei verwandten gelben Pflanzenfarbstoffe diene folgende Tabelle, in welcher die charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse zusammengestellt sind.

	Lycopin	Carotin	Xanthophyll
Äther beim Kochen . . .	1 g in ca. 3 Liter	1 g in 900 ccm	1 g in ca. 300 ccm
Alkohol beim Kochen . .	äußerst schwer	recht schwer	ziemlich leicht
Schwefelkohlenstoff kalt	recht leicht	spielend	ziemlich schwer
beim Kochen	1 g in ca. 50 ccm	—	—
Petroläther beim Kochen	1 g in ca. 10 Liter	1 g in ca. 1,5 Liter	kalt unlöslich

Dafs Lycopin und Carotin zwei ganz verschiedene Kohlenwasserstoffe sind, darüber läßt der direkte Vergleich¹³⁸⁾ der beiden Substanzen nicht den mindesten Zweifel. Montanari beschreibt¹³⁹⁾ den Farbstoff der Tomaten, den er durch freies Verdunsten seiner Lösung (in Benzol) an der Luft erhielt als einen „Haufen von Täfelchen oder verlängerten Lamellen mit Reflexen, die ins Grün der Canthariden spielen“, und als „ziemlich feine Nadelchen, die strahlenförmig dicht aneinander stehen und der genannten Reflexe entbehren“. Ich kann mich nur dem zweiten Teil dieser Beschreibung anschließen, da ich bei meiner Kristallisationsmethode (Vermeiden von Luftzutritt und Verdunstung) im Gegensatz zu Carotin bei Lycopin nie Kristalle, deren Form man als Täfelchen, oder deren Reflexe man als „metallisch“ glänzend hätte bezeichnen können, beobachten konnte.

Reines, isoliertes Lycopin stellt makroskopisch eine stumpf dunkelbraun-karminrote,*) samtglänzende Masse aus zusammenbackenden

138) Ich verweise auf die farbigen Tafeln am Schlusse vorliegender Arbeit.

139) In wörtlicher Übersetzung.

*) Als Filz haarfeiner Nadeln (Fig. 6) makroskopisch hellbraunrot.

Kristallnadelchen dar und besitzt die für solch hochmolekulare Substanzen eigentümliche, halb wachsähnliche Konsistenz. Bei Carotin sieht man niemals diesen dunklen Ton; es tritt unter den gleichen Bedingungen stets in viel großflächigeren, orangeroten Kristallblättchen auf, welche besonders in Suspension leuchtend metallisch goldene oder die in der Literatur oft erwähnten käfergrünen Reflexe aufweisen.

Ein auf Filtrierpapier eingetrockneter Fleck einer Schwefelkohlenstofflösung gleicher Konzentration ist bei Lycopin fleischrot bis schokoladenbraun, bei Carotin orangerot, bei Xanthophyll goldgelb. (Sehr typisch.)¹⁴⁰⁾

Wie man unter dem Mikroskop Kristalle des Xanthophylls mit solchen von Carotin kaum verwechseln kann, so gilt dasselbe auch von Lycopin und Carotin. Die Grundform der in der Durchsicht leuchtend orangeroten Kristalle des Carotins ist stets das nach zwei Dimensionen stark entwickelte Rhomboeder (Blättchen). Die in der Durchsicht bräunlich-rosafarbenen Kristalle von Lycopin, die an den Kreuzungsstellen stark blaustichig-karmin erscheinen, in ganz dünnen Partien einen rein violetten Stich besitzen, haben als Grundform das langgestreckte stengelige Prisma, bei dem die Länge der Hauptachse meist das Vier-, Acht- und Mehrfache der Nebenachse beträgt. Manchmal sind die Endflächen des Prismas wohl ausgebildet (Fig. 4), meist jedoch sehr charakteristisch zerklüftet (Fig. 5). Öfters tritt das Lycopin aber auch in haarfeinen Nadeln auf (Fig. 6), die so dünn sind, daß unter dem Mikroskop die Eigenfarbe der Kristalle kaum hervortritt. Während das Carotin leicht in Blättchen von 1 mm und auch 2 mm Kantenlänge erhalten wird, waren die von mir stets beobachteten mikroskopisch kleinen Prismen von Lycopin (mit Ausnahme der oben erwähnten haarähnlichen Nadeln) nur selten 1 mm lang. Lycopin bildet Kristallaggregate in Form von strahligen Kugeln, während das Carotin analog seiner Blättchenform in Rosetten auftritt*).

140) Vergleiche hiezu die farbigen Tafeln am Schlusse vorliegender Arbeit.

*) Man kann sagen, daß der äußere Habitus der Kristalle des Tomatenfarbstoffes demjenigen von Xanthophyll ähnlicher ist als Carotin; denn bei Xanthophyll treten neben Täfelchen gar häufig auch langgestreckte Formen auf, und in ätherischen Blätterextrakten beobachtete ich Xanthophyll sogar meistens in feinen Nadeln. In der Durchsichtsfarbe jedoch kann man zwischen Xanthophyll- und Lycopinkristallen natürlich nicht von der geringsten Ähnlichkeit sprechen.

Eine Lösung von reinem Tomatenfarbstoff in Schwefelkohlenstoff zeigt besonders in starker Verdünnung zum Unterschied von Carotin eine stark blaustichig rote Farbe, während diejenige von Carotin ein gelbstichiges sattes Orangerot und starke Tinktion besitzt. Eine gesättigte ätherische Lösung von Carotin ist gelb und tingiert stark, ähnlich einem Körper mit Chinoidbindung; bei Lycopin ist dagegen kein rechtes Tingieren zu sehen, ähnlich einem gefärbten Azokörper, wohl aber besitzt die Lösung einen deutlichen Blaustich. Eine alkoholische Lösung von Lycopin ist heiß gesättigt dunkelgelb und im Ton etwas bräunlicher, als die (in Wirklichkeit stärkere) Carotinlösung; in der Kälte weist sie jedoch beim Lycopin nur ein ganz dünnes, etwas rötliches Gelb auf.

Absorptionsspektrum.¹⁴¹⁾

Den ultravioletten Teil der Spektren von Carotin (identisch mit Chrysophyll) und Lycopin hat im Jahre 1904 C. A. Schunck¹⁴²⁾ mit Hilfe der Photographie sehr genau verglichen. Er sagt hierüber, wörtlich übersetzt, folgendes: „Das Absorptionsspektrum“ von Lycopin „ist ein sehr charakteristisches und bestimmtes von drei Bändern, welche sich, das erste im Grün liegend, bemerkenswerterweise an weniger brechbarer Stelle als die des Chrysophylls befinden. Die ersten zwei Bänder sind sehr intensiv, das dritte schwächer usw.“ Schunck gibt leider für die Wellenlängen keine Zahlen an, so daß ich die wahrscheinliche Übereinstimmung seiner Resultate mit den meinigen nicht näher präzisieren kann.

Zur Feststellung der genauen Unterschiede der zwei in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe wurden stets gleiche Lösungen von Carotin und Lycopin miteinander verglichen.

Alkoholische Lösung.

A. Carotin.

Das sichtbare, im Blau und Indigo liegende Spektrum des Carotins ist bereits früher von Willstätter und Mieg¹⁴³⁾ untersucht

141) Die hier folgenden Zeichnungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. R. Willstätter; auch habe ich diesen Abschnitt vorliegender Arbeit „Absorptionsspektrum“ mit ihm zusammen ausgearbeitet.

142) Proc. Roy. Soc. 63, 173, Tafel VII.

143) Ann. 855, 19 (1907).

worden, wobei auf die Bestimmung des dritten, im Ultraviolett liegenden Bandes verzichtet wurde:

Band I $\lambda = 488-470 \mu\mu$

Band II $\lambda = 456-438 \mu\mu$

Band III λ nicht bestimmt worden.

B. Lycopin.

Die Bänder sind hier stark gegen Rot verschoben und befinden sich in der grünen und blauen Region. Eine stärkere Lösung des Lycopins läßt gerade da Licht durch, wo eine Carotinlösung entsprechender Konzentration starke Absorption aufweist. (Beginn der Absorption $\lambda = 497$ bei einer stärkeren Lösung.) Meine Messung erstreckt sich nur auf den mittleren (sichtbaren) Teil des Spektrums (vor der Fraunhoferschen Linie G).

Erste Lösung:

Zweite stärkere Lösung:

Band I $\lambda = 510-499 \mu\mu$

$\lambda = 511,5-498 \mu\mu$

Band II $\lambda = 480-468 \mu\mu$

$\lambda = 480,5-469 \mu\mu$

Band III $\lambda = 440-$ Endabsorption.

$\lambda = 445 -$ Endabsorption.

Eine dritte Lösung von größerer Konzentration wies das Transmissionsband 494,5—485 auf.

Schwefelkohlenstofflösung.

Charakteristisch sind die Unterschiede der zwei Pigmente, gelöst in Schwefelkohlenstoff. Die Absorptionsstreifen sind stark gegen das rote Ende des Spektrums verschoben, so daß beim Lycopin zwei Bänder im Grün liegen und ein drittes im Blau. Carotin¹⁴⁴) aber weist in der sichtbaren Region nur ein einziges Band im Grün und eines im Blau auf.

In der nachstehenden Beschreibung der Absorptionsspektren werden die Zahlen der Wellenlängen in $\mu\mu$ mit folgenden Zeichen

144) Das Absorptionsspektrum des Carotins in Schwefelkohlenstoff ist von F. G. Kohl (Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, S. 37) folgendermaßen beschrieben worden:

Band I 510 — 485

Band II 470 — 458

Band III 437 — 425

Mit diesen Angaben steht unsere Messung im Widerspruch.

verbunden: — für sehr dunkel, — — für ziemlich dunkel, . . . für wenig geschwächt und dementsprechend wird die Stärke der Absorption in der Figur in drei Abstufungen veranschaulicht.

A. Carotin.

0,01 g in 2 Liter Schwefelkohlenstoff.

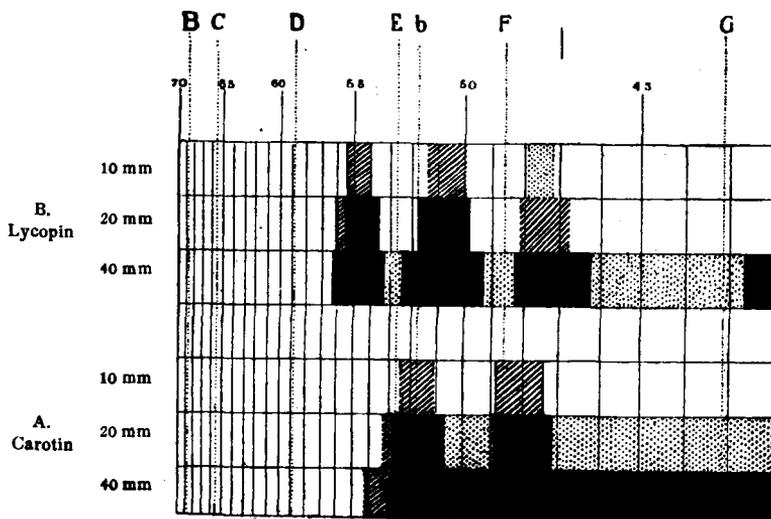
Schichtdicke: 10 mm	20 mm	40 mm
Band I: $\lambda = 525$ — — 511,5 533 — — 528 — — 507,5 . . . 489	} 542 — — 529,5 — —	Endabsorption
Band II: $\lambda = 488,5$ — — 475 489 — — 472 . . .		

B. Lycopin.

0,01 g in 2 Liter Schwefelkohlenstoff.

Schichtdicke: 10 mm	20 mm	40 mm
Band I: $\lambda = 554$ — — 540	561 — — 555 — — 536	563 — — 533 . . . 525
Band II: $\lambda = 514$ — — 499,5	517,5 — — 498	525 — — 493 . . . 483
Band III: $\lambda = 479$. . . 472	481,5 — — 468	483 — — 462,5 . . . 427 — — Endabsorption

Reihenfolge der Bänder nach der Intensität:
I, II, III.



Lycopin und Jod.

In Anlehnung an das Verfahren, das Arnaud beim Carotin anwendete, behandelte Montanari in Benzol gelöstes Lycopin nacheinander mit kleinen Portionen Jod in Kristallen. Er vermied einen Überschufs von Halogen und isolierte das gebildete amorphe Produkt nach jedem Jodzusatze. Er fand dabei 21,3, 23,0, 27,0, 26,8, 26,8% Jod und machte die Bemerkung, daß der Jodgehalt der Substanz auch bei einem angewendeten Überschufs von Halogen nicht höher als in den zuletzt angeführten Analysen steige. Die vollständige Elementaranalyse des Jodides liefert für das nach Montanaris Lycopin-formel $C_{52}H_{74}$ zu erwartende Jodadditionsprodukt recht gut stimmende Zahlen.

Berechnet für $C_{52}H_{74}J_2$: C 65,5 H 7,8 J 26,7.
Gefunden: C 65,0 H 8,1 J 26,7.

Zur Darstellung des jodärmsten Jodadditionsproduktes von Carotin ließen Willstätter und Miege zu einer ätherischen Lösung dieses Kohlenwasserstoffes ein Drittel seines Gewichtes an Jod (ca. 70% der Theorie) gelöst in Äther zutropfen.

Die Löslichkeit des Lycopins in Äther ist jedoch zu gering, als daß man nach dieser Vorschrift eine analysenmäßige Ausbeute an Lycopinjodid erzielt. Nach verschiedenen mißlungenen Versuchen, es in dieser Weise zu erhalten, führte ich die Fällung folgendermaßen durch:

Lycopin wird mit einer eben zur Lösung genügenden Menge Schwefelkohlenstoff und darauf mit etwa dem 20—30fachen Volumen siedenden absoluten Äthers versetzt. Nach dem Abkühlen hat man nun ungefähr dieselben Konzentrationsbedingungen wie bei der zu fällenden Lösung von Carotin. Die nach dem Jodzusatze ausfallenden amorphen gallertartigen Flocken sind jedoch ihrer Konsistenz wegen ziemlich schwierig zu filtrieren und bilden nach dem Trocknen eine harte schwarzgrüne Kruste, welche mit Ausnahme von Chloroform in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Es ergaben:

0,0660 g Substanz: 0,0417 g AgJ. Gefunden: J 34,14.
0,1463 g Substanz: 0,1005 g AgJ. Gefunden: J 37,12.
0,0851 g Substanz: 0,0642 g AgJ. Gefunden: J 40,77.

Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen den für $C_{40}H_{56}J_2$

= 32,11% und $C_{40}H_{56}J_3 = 41,50\%$ Jod berechneten Werten, und sind diese Versuche deshalb als noch nicht abgeschlossen zu betrachten.

Lycopin und Brom.

Lycopin färbt sich mit Spuren von Bromdampf ähnlich wie Carotin lebhaft gift- bis blaugrün. In Brom selbst ist der Kohlenwasserstoff unter geringer Erwärmung glatt löslich. Nach kurzer Zeit entweichen aus der dunklen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Bromwasserstoff; der aufgefangen und titriert werden kann. Das Bromid wird vom Überschusse an Brom durch Auswaschen mit Ameisensäure genau wie im Kapitel „Carotin und Brom“ beschrieben befreit, und über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebracht. Die Behandlungsweise der beiden Kohlenwasserstoffe ist im übrigen durchaus gleich; einzig zog ich es vor, jedesmal nur 0,25 g Lycopin zu verarbeiten, da eine Verharzung bei der Reaktion etwas leichter einzutreten scheint.

Das Rohprodukt stellt eine schwach gelbliche kristallinische Masse dar. Verschiedene Einflüsse (?) färben es zum Unterschied von Carotin- und Xanthophyllbromid grau bis schwarz. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses indifferenten Körpers sind ähnlich wie beim bromierten Carotin. Lycopinbromid ist in kaltem Benzol sehr leicht, in Petroläther schwer, in heisser Ameisen- und Essigsäure unlöslich. Bei ca. 140° trat Bräunung, bei ca. 148° gelindes Sintern ein, und bei ca. 174° blähte sich die schon 20° tiefer ganz schwarz gewordene Masse unter völliger Verkohlung auf.

Obwohl man ohne große Schwierigkeit ein schön weißes Bromid-Rohprodukt für die Analyse erhalten kann, gelang es mir doch nicht, bei der Anordnung des Versuches, wie er zum Auffangen und Bestimmen des Bromwasserstoffes nötig ist, jede Verharzung zu vermeiden. Die erhaltenen Zahlen geben deshalb das austretende Maximum an Bromwasserstoff nur ungefähr an.

	Angewendet	Zur Titration gebraucht	Gefunden
Versuch I.	0,0972 g Lycopin,	9,08 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH,	10,7 Mol. HBr.
Versuch II.	0,0840 g Lycopin,	9,44 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH,	13,0 Mol. HBr.
Versuch III.	0,1159 g Lycopin,	12,68 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH,	12,6 Mol. HBr.

Im Mittel also 12 Moleküle Bromwasserstoff.

Zur Berechnung der Formel legte ich die Analyse des Rohproduktes zugrunde, da zweimal aus Benzollösung umgefälltes Bromid (I) trotz seiner rein weißen Farbe nahezu ein Prozent Kohlenstoff mehr enthielt.

(Präparat I. Zweimal umgefällt.)

0,2065 g Substanz gaben 0,1468 g CO₂, 0,0382 g H₂O,
0,1998 g Substanz gaben 0,3689 g AgBr.

Präparat II. Rohprodukt.

0,2435 g Substanz gaben 0,1642 g CO₂, 0,0446 g H₂O.
0,2267 g Substanz gaben 0,4242 g AgBr.

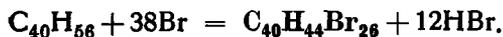
Berechnet für C₄₀H₄₄Br₂₆:

Gefunden:

	(I.)	II.
C 18,44	(19,37)	18,41
H 1,69	(2,07)	2,05
Br 79,87	(78,51)	79,56

Summe: 100,02.

Der Vorgang bei der Bromierung scheint also ungefähr durch folgende Gleichung ausgedrückt werden zu können:



Jedenfalls besitzt das Bromid des Lycopins eine andere Zusammensetzung als das bromierte Carotin C₄₀H₃₆Br₂₂, und so ist damit ein neuer Beweis für die Nichtidentität von Lycopin und Carotin geliefert.

Lycopin und Sauerstoff.

Daß Lösungen des Tomatenfarbstoffes beim Stehen an der Luft bedeutend rascher ausbleichen als solche von Carotin, hatte bereits Montanari beobachtet. Auch ich machte stets diese Wahrnehmung, am auffälligsten bei Flecken auf Filtrierpapier eingetrockneter gleich konzentrierter Farbstofflösungen.

Das rasche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Autoxydation des Lycopins an der Luft, welches sogar noch das von Carotin in reinem Sauerstoff übertrifft, wird am anschaulichsten durch die Kurve „Lycopin“ im experimentellen Teil vorliegender Arbeit Seite 71 dargestellt. Der dabei auftretende Geruch, welcher

ebenfalls dem reinen Kohlenwasserstoff absolut nicht zukommt, ist typisch verschieden von dem bei Carotin beschriebenen. Ich fand ihn mehr „harzig-aromatisch“, etwas ähnlich dem Geruch, der bei der trockenen Destillation¹⁴⁵⁾ von Lycopin auftritt. (Menthol-Kampher-ähnlich.)

Leider habe ich den Autoxydationsvorgang beim Lycopin nur in einem einzigen Versuche und in einer etwas geringen Menge verfolgt. Das Maximum wurde schon nach 45 Tagen erreicht, während dies bei Carotin unter den gleichen Verhältnissen über 100 Tage dauerte. Es nahmen auf:

0,1101 g Lycopin 0,0454 g, d. i. 41,24% Gewichtszunahme. Im Exsikkator über Phosphorperoxyd im Vakuum nahm das ausgebleichte Produkt, ohne vorher weiter mit einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre in Berührung gewesen zu sein, um 0,0085 g ab. (Unterschied von Carotin.) Die Gewichtszunahme des so konstant gewordenen Oxydationsproduktes gegenüber dem reinen Kohlenwasserstoff würde bei einer glatten Addition von Sauerstoff der Aufnahme von etwas mehr als 11 Atomen Sauerstoff entsprechen.

Gewichtszunahme gefunden: 33,52%,

Gewichtszunahme berechnet für $C_{40}H_{56}O_{11}$: 32,84%.

Hiefür berechnet ein Sauerstoffgehalt von: 24,72%.

Die Analyse ergab jedoch:

0,1400 g Substanz: 0,3074 g CO_2 , 0,0951 g H_2O .

Berechnet für $C_{40}H_{56}H_{16}$: 47,76%. (Gewichtszunahme):

Gefunden: C	59,88	60,61
H	7,60	7,07
O	32,52	32,32

Für diese Aufnahme von ca. 16 Atomen Sauerstoff stimmen auch die Zahlen, welche Montanari bei Lycopin fand, das im Exsikkator noch nicht völlig (es war noch rosa gefärbt) ausgebleicht war.

145) Bei Carotin ist der Geruch bei dieser Operation: „suberon-terpentin-ähnlich“.

	I.	II.
Montanari: C	60,30	61,17
H	7,50	7,43
O	32,20	31,40.

Das Lycopin hat also in Wirklichkeit ca. 16 Atome Sauerstoff, d. h. zwei mehr als das Carotin (14) aufgenommen und die Autoxydation ist hier wie dort mit einem Verlust an Kohlenstoff-(Wasserstoff-)haltiger Substanz, vor sich gegangen, der hier beim Lycopin noch etwas grösser als beim Carotin zu sein scheint.

Gegen Salpetersäure verhält sich Lycopin ähnlich wie Carotin. Auch hier tritt beim Eintragen in rote rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) oder noch besser in 100prozentige Salpetersäure eine nur kurze Zeit bestehende Purpurfarbe ein, worauf ohne stärkere Oxydation glatte Lösung erfolgt. Wasser fällt hieraus gelblich-weiße amorphe Flocken.

Curriculum vitae.

Ich wurde am 5. April 1884 in Zürich als Sohn von Dr. phil. Eduard Escher und seiner Frau Clementine geb. Bänziger geboren. Im Jahre 1886 starb mein Vater und 1890 verlor ich auch meine Mutter durch den Tod. Meine weitere Erziehung erhielt ich hierauf im Hause meiner Großmutter Anna Bänziger-La Nicca in Chur, wo ich die Primarschule und darauf die Gymnasialabteilung der bündnerischen Kantonsschule besuchte. Nach Absolvierung der Maturitätsprüfung im Jahre 1903 studierte ich dann an der chemisch-technischen Abteilung der eidgenössischen polytechnischen Schule und erwarb mir im Jahre 1907 das Diplom als Chemiker. Im Verlauf der folgenden zweieinhalb Jahre (Mai 1907 bis Oktober 1909) arbeitete ich im analytisch-chemischen Laboratorium auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Willstätter die vorliegende Dissertation aus.

Schon zwei Jahre vor Ablegung meines Diplomexamens war ich noch neben meinem chemischen Studium als Hörer an der Universität Zürich immatrikuliert und bestand so im Herbst 1906 das medizinisch-naturwissenschaftliche Examen (I. Propaedeuticum) der medizinischen Fakultät.

Weiter gedenke ich mich nun völlig dem Studium der Medizin zu widmen.

Erklärungen zur farbigen Tafel.*)

Die Aufnahmen machte ich durch ein großes Zeissmikroskop mit apochromatischen Linsen. Die Vergrößerungszahlen sind diejenigen des Mikroskopes (nicht die absoluten); doch war die Plattendistanz vom Okular stets dieselbe (ca. 20 cm). Die Wiedergabe der Farben geschah auf lithographischem Wege (8 Farben) nach einem Aquarell; doch ist leider die Naturtreue zum großen Teil verloren gegangen und sind die Farbwerte meist nur annähernd richtig.

- Fig. 1. **Carotin**, typische Form: in Blättchen zu Rosetten geordnet (Kantenlänge meist 0,5—1 mm); erhalten durch Fällen einer Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol. Farbwerte ziemlich richtig wiedergegeben, in Wirklichkeit leuchtendes Orange (weniger braun).
- Fig. 2. **Carotin** in schön ausgebildeten Rhomboëdern (selten); erhalten durch Auskristallisieren einer Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Lösung. Entsprechend den dicken Kristallen sollte die Farbe bedeutend tiefer (bis granatrot) sein.
- Fig. 3. **Carotin** in Blättchen mit gekrümmten Konturen (nicht selten), aus Äther. Farbwerte ziemlich richtig. (Vergl. hierzu auch Fig. II Ann. 355, 18.)
- Fig. 4. **Lycopin** in Prismen mit scharfen Enden (selten); erhalten aus Petroläther. Reproduktion unscharf und in den Farbwerten kaum richtig, in Wirklichkeit: bräunlich, Kreuzungsstellen ein bläustichiges Karmin.
- Fig. 5. **Lycopin**, Prismen mit zerklüfteten Enden (typische Form), Kantenlänge unter 0,5 mm; erhalten aus Gasolin. Hauptnuance etwas bräunlicher.
- Fig. 6. **Lycopin**, ein dichter Filz haarfeiner Nadeln (häufig), erhalten bei schnellem Abkühlen aus Petroläther, Fällen einer Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol. Farbwerte viel blasser.
- Fig. 7. **Xanthophyll** in Täfelchen (häufigste Form); aus Äthylalkohol etc. Farbwerte ziemlich richtig.
- Fig. 8. **Xanthophyll** in derben schwalbenschwanzähnlichen Prismen (nicht so häufig) aus Methylalkohol. Farbwerte ziemlich richtig.
- Fig. 9, 10, 11. Farbflecke ungefähr gleich starker Lösungen in Schwefelkohlenstoff, auf Filtrierpapier verdampft. Farbwerte im Verhältnis zueinander ziemlich richtig. (Vergl. hierzu Anmerkung unten).

*) Dieselbe Tafel befindet sich in Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiolog. Chemie Bd. LXIV (Tafel II), doch sind dort die Farbwerte von Fig. 9 und 10 total unrichtig. In vorliegender Arbeit habe ich dieselben (ebenso Fig. 4 zum Teil) korrigiert.



Fig. 1.
CAROTIN
aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 94).



Fig. 2.
CAROTIN
aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 94).

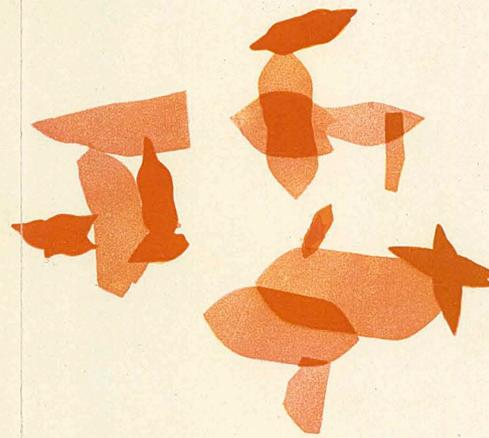


Fig. 3.
CAROTIN
aus Äther (Vergr. 250).



Fig. 7.
XANTHOPHYLL.
aus Alkohol (Vergr. 125).



Fig. 11.
XANTHOPHYLL.

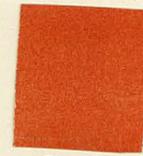


Fig. 10.
CAROTIN.



Fig. 9.
LYCOPIN.

(Proben der Lösungen auf Papier verdampft)



Fig. 4.
LYCOPIN
aus Petroläther (Vergr. 250).

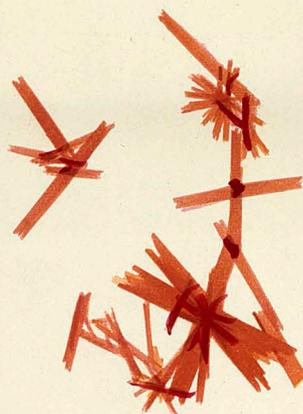


Fig. 5.
LYCOPIN
aus Gasolin (Vergr. 250).

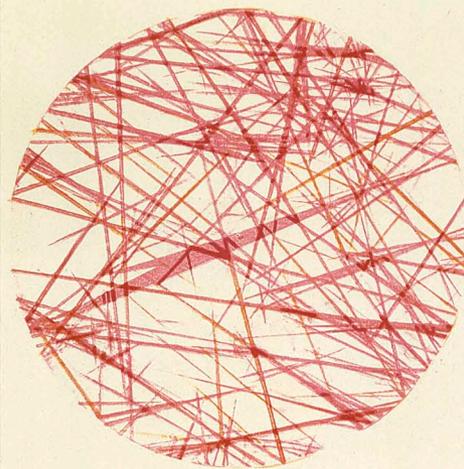


Fig. 6.
LYCOPIN
aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 250)



Fig. 8.
XANTHOPHYLL
aus Holzgeist (Vergr. 94).