

Menge von leicht zugänglichen Stoffen muß um so mehr zu vergleichenden Untersuchungen verlocken, als durch die Eigenart dieser Synthesen gerade solche Typen bequem zugänglich geworden sind, die bisher der Synthese Widerstand geleistet haben.

So werden die von Katz mit Erfolg begonnenen röntgenspektrographischen Untersuchungen hier ein reiches Feld der Betätigung finden, und man wird dabei auf interessante Ergebnisse rechnen dürfen.

Auch die Bestimmung der Dipol-Momente würde vermutlich auf dem Gebiete der „Diene“ zu Resultaten führen, die uns vielleicht das Verständnis für ihren so überraschend glatten Verlauf erschließen könnten.

Wie es in dieser Beziehung mit dem neu entdeckten *Raman-Effekt* steht, vermag ich nicht zu sagen, aber es ist möglich, daß auch dieses Gebiet der Spektroskopie

uns bei den zahlreichen, durch „Dien-Synthesen“ er-schlossenen Verbindungen zu neuer Erkenntnis verhelfen wird. —

Gewiß ließe sich die Zahl der dieses Gebiet betreffenden Auswirkungen der „Dien“-Synthesen noch erheblich erweitern, aber es sei mit diesen Andeutungen genug! Es ist mir ja heute überhaupt noch nicht möglich, ein fertiges und abgeschlossenes Bild des durch „Dien“-Synthesen Erreichbaren zu entwerfen. Die Dinge sind noch in lebhaftester Entwicklung, und die Zeit seit ihrer Entdeckung ist noch zu kurz, als daß ich es wagen könnte, mehr als eine flüchtige Skizze zu entwerfen! Aber sie wird, ich hoffe, genügen, um die Eigenart und die Bedeutung des neuen Aufbauprinzips deutlich hervortreten zu lassen.

[A. 137.]

Über Carotinoidfarbstoffe.

Von Prof. Dr. P. KARRER, Zürich.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulé's Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 30. August 1929.)

Ungefähr zu der Zeit, als Kekulé, dessen Gedanken wir heute feiern, geboren wurde, d. h. 1830/31, hat Wackenroder¹⁾ aus der Mohrrübe den ersten Carotinoidfarbstoff, daß *Carotin* isoliert, nach welchem, einem Vorschlag von Tswett²⁾ entsprechend, die ganze Gruppe ähnlicher, gelber Pigmentfarbstoffe den Namen „*Carotinoide*“ erhalten hat. Wenig später, 1837, versuchte Berzelius³⁾, aus gelb gewordenem Laub das färbende Prinzip zu extrahieren; er vermochte diese für die damalige Zeit zu schwierige Aufgabe nicht zu lösen, indem er den Farbstoff von fettartigen Begleitstoffen nicht trennen konnte. „Dieser gelbe Farbstoff“, schreibt er, „ist also ein eigentümliches Fett, ein Mittelding zwischen Fetten und Ölen, welches ausgebleicht werden kann.“ Für dieses gelbe Pigment prägte er den Namen *Xanthophyll*, welchen Willstätter und Mieg später für den einen der beiden gelben Blattfarbstoffe übernommen haben.

Das Carotin ist seit Wackenroder häufig untersucht worden⁴⁾; Arnau⁵⁾ wies sein Vorkommen in grünen Blättern nach und stellte seine Kohlenwasserstoffnatur sicher. Von Willstätter⁶⁾, dem man viele grundlegende Arbeiten auf dem Carotinoidgebiet verdankt, stammt die heute allgemein anerkannte Molekularformel $C_{40}H_{56}$. Escher fand es ferner im Corpus luteum der Kuh⁷⁾.

Mit diesem Kohlenwasserstoff isomer ist das färbende Prinzip der Tomate (*Lycopersicum esculentum*⁸⁾), welchem verschiedene Forscher auf der Spur waren, bevor es von Willstätter und Escher⁹⁾ rein her-

gestellt werden konnte; seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{56}$.

Daß die gelben Pigmente der Chloroplasten nicht einheitlich sind, haben verschiedene Forscher frühzeitig erkannt¹⁰⁾; namentlich J. Borodin¹¹⁾ zeigte, daß sich im grünen Blatt neben Carotin ein weiterer gelber Farbstoff findet, und M. Tswett¹²⁾ will darin durch fraktionierte Adsorption vier verschiedene gelbe Komponenten, die *Xanthophylle* α , α' , β und β' nachgewiesen haben. Ein solches Xanthophyll haben Willstätter und Mieg¹³⁾ in kristallisierter Form gewonnen; es besitzt die Formel $C_{40}H_{56}O_2$. Isomer damit ist der Farbstoff des Hühnereidotters, das *Lutein*¹⁴⁾, welches dem Xanthophyll äußerst ähnlich ist, aber einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Die Beziehungen zwischen Xanthophyll und Lutein können heute noch nicht als abgeklärt bezeichnet werden. Die Schmelzpunktsdifferenz von etwa 20° (Xanthophyll Smp. 174° , Lutein 193°), die nach früheren Angaben zwischen den beiden Farbstoffen zu bestehen schien, konnten wir durch häufiges Umkristallisieren des Xanthophylls bis auf etwa 6° verringern, indem die bisher reinsten Xanthophyllpräparate erst bei 186 – 187° zu schmelzen beginnen. Es ist daher wohl möglich, daß der Hauptbestandteil des Xanthophylls einmal mit Lutein identisch befunden wird. Sicher verschieden davon ist dagegen der Maisfarbstoff *Zeaxanthin*, den wir kürzlich aus gelbem Mais isolierten: 100 kg Mais ergeben etwa 0,05 g dieses prachtvoll kristallisierten gelben Pigmentes. Zeaxanthin hat dieselbe Bruttuzusammensetzung wie Xanthophyll und Lutein $C_{40}H_{56}O_2$, zeichnet sich aber von diesen durch höhere Schmelzpunkt (201°) schwerere Löslichkeit, andere Farbe und Kristallisation, und auch im chemischen Verhalten, aus: beispielsweise kristallisiert es aus Methylalkohol ohne Lösungsmittel, während Xanthophyll und Lutein 1 Mol. Kristallmethylalkohol enthalten.

In diese gleiche Reihe gehört auch ein Lipochromfarbstoff aus Braunalgen (Phäophyceen), das *Fucoxanthin*,

¹⁰⁾ G. G. Stokes, Proceed. Roy. Soc., London **13**, 144 [1864]. H. C. Sorby, ebenda **21**, 442 [1873].

¹¹⁾ Mélanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersbourg **11**, 512 [1883].

¹²⁾ Die Chromophylle in der Pflanzen- u. Tierwelt. Warschau 1910.

¹³⁾ LIEBIG'S Ann. **355**, 1 ff. [1907].

¹⁴⁾ Willstätter u. Escher, Ztschr. physiol. Chem. **76**, 214 [1912].

¹⁾ Geigers Magazin f. Pharm. **33**, 144 [1831].

²⁾ Ber. Dtsch. botan. Ges. **29**, 630 [1911].

³⁾ LIEBIG'S Ann. **21**, 257 [1837].

⁴⁾ Zeise, LIEBIG'S Ann. **62**, 380 [1847]; Husemann, ebenda **117**, 200 [1861]; Arch. f. Pharm. (2) **129**, 30 [1867].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **100**, 751 [1885]; **102**, 1119, 1319 [1886]; **104**, 1293 [1887]; **109**, 911 [1889]; Bull. Soc. Chim. ind. **48**, 64 [1887].

⁶⁾ LIEBIG'S Ann. **355**, 1 [1907].

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **83**, 198 [1913].

⁸⁾ A. Millardet, Notes sur une substance colorante nouvelle (Solanorubine) découverte dans la Tomate. Nancy 1876. A. Arnau, Compt. rend. Acad. Sciences **102**, 1119. C. A. Schunck, The Xanthophyll group of yellow colouring matters. Proceed. Roy. Soc., London **72**, 165 [1903]. C. Montanari, Le stazioni esperimentali agrarie italiane **37**, 909 [Pisa 1904].

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **64**, 47 [1910].

welches Willstätter und Page¹⁵⁾ rein darstellten; es besitzt die Zusammensetzung $C_{40}H_{54}O_6$ oder wahrscheinlicher $C_{40}H_{56}O_6$, und unterscheidet sich von den vorgenannten Pigmenten durch stärker ausgeprägte basische Eigenschaften, so daß man es z. B. mit 30%iger Salzsäure vollständig aus Äther ausziehen kann.

Endlich dürfen wir zur Gruppe klassischer Carotinoide, wie man diese Verbindungen nennen könnte, auch das von R. Kuhn und W. Wiegand¹⁶⁾ kürzlich aus der Judenkirsche isolierte *Physalien* rechnen, das wahrscheinlich die Formel $C_{60}H_{96}O_4$ besitzt. Während sich aber Carotin, Lycopin, Xanthophyll und Fucoxanthin von einem Kohlenwasserstoff (C_5H_7)_x ableiten, liegt dem Physalien ein Kohlenwasserstoff (C_5H_8)_x zugrunde. Physalien ist also relativ gesättigter und gehört somit einem etwas anderen Typus an. Dasselbe trifft für den von uns jüngst isolierten *Löwenzahnfarbstoff* zu; auch er leitet sich von einem Kohlenwasserstoff (C_5H_8)_x ab.

In letzter Zeit hat man erkannt, daß zu den Carotinoiden noch mehrere andere gelbe Naturfarbstoffe gerechnet werden müssen, zwischen denen man früher keine verwandschaftlichen Beziehungen vermutete. Dazu gehört einmal das *Azafrin* ($C_{31}H_{42}O_5$?), welches Liebermann¹⁷⁾ untersuchte, ferner der Paprikafarbstoff *Capsanthin* ($C_{34}H_{48}O_3$) von Zechmeister¹⁸⁾, das *Bixin* aus *Bixa orella*, das viele Bearbeiter gefunden hat¹⁹⁾, und endlich die Safranfarbstoffe α -, β - und γ -*Crocin*, mit welchen wir uns vornehmlich beschäftigten, und von denen α -Crocin auch in *Gardenia grandiflora* vorkommt.

Gerade die neuen Untersuchungen über die letzteren Carotinoidfarbstoffe sind es gewesen, welche der Forschung auf diesem Gebiet einen neuen Impuls gegeben und sie in unerwarteter Weise befruchtet haben.

Die früheren Autoren suchten sich, soweit es das schwer zugängliche Material erlaubte, dadurch Einblick in die Konstitution der gelben Chloroplastenpigmente zu verschaffen, daß sie dieselben oxydierten, evtl. auch mit oder ohne Zinkstaub destillierten. Diese Methoden konnten, wie man heute, bei unseren vorgeschrittenen Kenntnissen beurteilen kann, nicht leicht zum Ziel führen, da sie für diese empfindlichen Substanzen zu destruktiv erscheinen. Merkwürdigerweise sind damals durchgreifende Reduktionen, die zu wiedergeholten Malen versucht worden sind²⁰⁾ zunächst nicht gelungen; sie wurden aber neuerdings zu den wichtigsten Hilfsmitteln, um Einblick in die Carotinoide zu gewinnen.

¹⁵⁾ LIEBIGS Ann. 404, 237—271 [1914].

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 12, 499 [1929].

¹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 850 [1911]; 46, 1973 [1913]; 48, 1653 [1915]. ¹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 454, 54, 70 [1927].

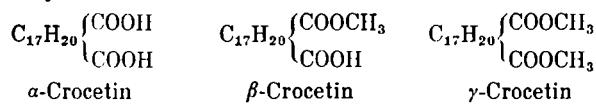
¹⁹⁾ Kernott, Journ. prakt. Chem. 1849, 457. Etti, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 864 [1877]. Zwick, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 238, 58 [1900]. Marchlewsky u. Matejko, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 745 [1905]. Van Hasselt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 5 [1911]; 33, 192 [1914]. Heiduschka u. Riffart, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 249, 46 [1911]. Herzig u. Faltis, Monatsh. Chem. 35, 1005 [1914]. I. J. Rinckes u. J. F. B. van Hasselt, Chem. Weekbl. 13, 436 1224 [1916]; 14, 888 [1917]. J. F. B. van Hasselt, ebenda 13, 429 [1916]. Heiduschka u. Panzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 549, 1525 [1917]. Herzig u. Faltis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 927 [1917]; LIEBIGS Ann. 431, 40 [1923]. R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, Helv. chim. Acta 11, 723 [1928]. P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer u. Th. B. van Itallie, Helv. chim. Acta 12, 741 [1929].

²⁰⁾ H. H. Escher, Diss., Zürich 1909, S. 81.

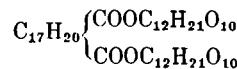
Zwar hat die katalytische Reduktion des Azafrins durch Liebermann und Mühlé, wobei eine sehr beträchtliche Wasserstoffaufnahme festgestellt wurde, für die Konstitutionsaufklärung bislang keine größere Bedeutung erlangt, da die Verbindung noch zu wenig erforscht ist. Auch die Hydrierung des Bixins durch Herzig und Faltis im Jahre 1923, führte merkwürdigerweise zunächst zu keinerlei bestimmten Vorstellungen über die Konstitution dieses Körpers. Erst verschiedene Arbeiten aus dem letzten Jahr haben hier einen Fortschritt gebracht.

Fast zur selben Zeit wurde von Zechmeister das Carotin²¹⁾, von uns der Safranfarbstoff²²⁾, das Crocetin, katalytisch reduziert. Der Carotinfarbstoff nahm dabei 11 mol H_2 auf, und da er selbst die Formel $C_{40}H_{56}$ besitzt, so schloß Zechmeister daraus mit Recht, daß er „im wesentlichen“ aliphatischer Natur sein müsse; genauer gesagt spricht die beobachtete Wasserstoffaufnahme für die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffringen im Carotin.

Das färbende Prinzip des Safrans ist nicht einheitlicher Art; es setzt sich aus drei Farbstoffen zusammen, dem α -, β - und γ -Crocetin. α -Crocetin ist eine Dicarbon-säure, β -Crocetin ihr Monomethylester, γ -Crocetin der Dimethylester.



α - und β -Crocetin kommen im Safran als Zuckerester vor; ein solcher, von α -Crocetin sich ableitender, konnte kristallisiert isoliert werden. Er besitzt die Zusammensetzung



und ist in Wasser löslich.

Wie Tschirch²³⁾ beobachtet hat, läßt sich den Safrannarben ein großer Teil des Farbstoffs mit Wasser entziehen; dies dürften die α - und β -Crocetinzuckerester sein. Dann bleibt in den Narben ein wasserunlöslicher Farbstoff zurück, in welchen wir wohl bestimmt das wasserunlösliche γ -Crocetin annehmen dürfen. Der Zucker des α -Crocins ist *Gentiobiose*. Wir haben sie nach der Verseifung des α -Crocins mit Ammoniak als Octacetat gut kristallisiert isoliert und mit Gentiobiose-acetat identifiziert.

Crocetin nimmt bei der Hydrierung 7 mol H_2 auf, ist daher rein aliphatischer Natur. Die intensive Farbe des Crocetins, seine starke Lichtabsorption im Ultravioletten, seine intensiven Halochromieerscheinungen, die es beim Zusammentreffen mit konzentrierten Säuren zeigt, und endlich manche Analogien zu den von R. Kuhn und A. Winterstein kürzlich untersuchten Diphenyl-polyenen $C_6H_5(CH=CH)_x C_6H_5$ drängten mir die Überzeugung auf, daß alle Doppelbindungen des Farbstoffes konjugiert sind. Für durchgehende Konjugation spricht ferner die Molekularrefraktion. Diese konnte zwar beim Crocetin selbst noch nicht gemessen werden, weil dasselbe nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden kann, und sich bisher auch kein Ester der Verbindung finden ließ, wo die Verhältnisse günstiger liegen. Doch ließ sich dafür der Äthylester des Dihydrocrocetins ge-

²¹⁾ L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566, 1534 [1928].

²²⁾ P. Karrer u. H. Salomon, Helv. chim. Acta 10, 397 [1927]; 11, 513, 711 [1924].

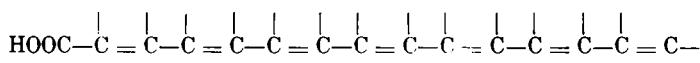
²³⁾ Handbuch der Pharmakognosie, II. Abt., S. 1461, Leipzig 1917.

brauchen, der eine Doppelbindung weniger enthält und schon bei etwa 65° schmilzt. Dessen Molekular-Refraktion beträgt 123,1; die für eine Substanz $C_{23}H_{32}O_4$ mit 6 Doppelbindungen berechnete 108,7, so daß $E\Delta_D$ etwa 14,4, $E\Sigma_D = 3,8^{24}$) beträgt. Vergleichsweise beobachtete man bei

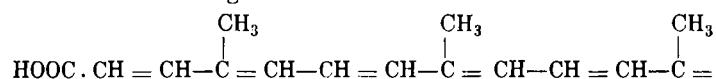
$E\Delta_D \quad E\Sigma_D$

Hexadien—2,4	$CH_3CH = CH \cdot CH = CHCH_3$	+1,71	2,1
Hexatrien	$CH_2 = CH \cdot CH = CH \cdot CH = CH_2$	+2,49	3,0
Anthracen	...	+8,4	4,4

Durch den Reduktionsversuch sind 16 von den 19 vorhandenen C-Atomen des α -Crocetins festgelegt.



Daß die drei letzten C-Atome in Form von Methylgruppen als Seitenketten an der Hauptkette sitzen würden, schien mir von vornherein die nächstliegende Annahme zu sein²⁵); kürzlich²⁶) haben R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlowitz durch Oxydation des Crocetins mit Kaliumpermanganat etwa 2,2 Moleküle Essigsäure erhalten, was die vorerwähnte Ausschauung stützt. Die drei Methylgruppen sind sehr wahrscheinlich in gleichartiger Weise wie die Methylgruppen in den Terpenen in der Hauptkette verteilt, so daß die Crocetinformel folgende Gestalt annimmt:



Durch Reduktion mit 2 Molekülen Titantrichlorid kann α -Crocetin zu einem Dihydrocrocetin reduziert werden. Hand in Hand damit verläuft eine starke Farbaufhellung: *Dihydrocrocetin* ist schwefelgelb, nicht mehr orange. Die Weiterreduktion des Dihydrocrocetins mit Titantrichlorid verläuft etwas schwieriger; ein Überschuß von Reduktionsmittel reduziert bis zum Hexahydrocrocetin. Dies ist ein nahezu farbloser, amorpher Körper, eine Mischung von stereoisomeren, vielleicht sogar strukturisomeren Reduktionsstufen.

α -Crocetin enthält, wie ich oben ausführte, sieben konjugierte Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Absättigung einer solchen schwächt die Farbe zwar bedeutend, bis hellgelb, hebt sie aber, wie das gelbe Dihydrocrocetin zeigt, noch nicht auf. Erst bei der Anlagerung zweier weiterer Moleküle Wasserstoff wird im *Hexahydrocrocetin*, dem vier Doppelbindungen eigen sind, die farblose Reduktionsstufe erreicht.

Auch in den Farbenreaktionen, welche Crocetin, Dihydrocrocetin und Hexahydrocrocetin mit konzentrierten Mineralsäuren und gewissen Metallsalzen zeigen, bestehen sehr charakteristische Unterschiede. So färbt α -Crocetin konzentrierte Schwefelsäure violettblau, α -Dihydrocrocetin weinrot, Hexahydrocrocetin braunrot.

α -Crocetin ist ein gegen den Luftsauerstoff kaum empfindlicher Farbstoff. Die Beständigkeit mangelt dagegen seinem Dihydroreduktionsprodukt. Wenn man dieses nur 24 Stunden an der Luft liegen läßt, so ist es weitgehend verändert; gleichzeitig tritt Gewichtszunahme

²⁵⁾ Bei einem andern Präparat, dessen Molekularrefraktionsbestimmung Prof. Ruzicka ausführen ließ, fielen die $E\Delta_D$ - und $E\Sigma_D$ -Werte etwas tiefer aus. Die Differenzen können mit der großen Veränderlichkeit des Dihydrocrocetinesters zusammenhängen. Die Bestimmungen werden wiederholt.

²⁶⁾ Vortrag Amsterdam 19. März 1928.

²⁷⁾ Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

unter Bindung von Sauerstoff ein. Diese Gewichtszunahme erreichte bei einem im luftgefüllten Exsikkator aufbewahrten Präparat innerhalb 14 Tagen 21%.

Es ist von größtem Interesse, daß Hexahydrocrocetin wieder viel beständiger ist und auch bei zehntägigem Aufbewahren an der Luft keine Gewichtszunahme erkennen läßt.

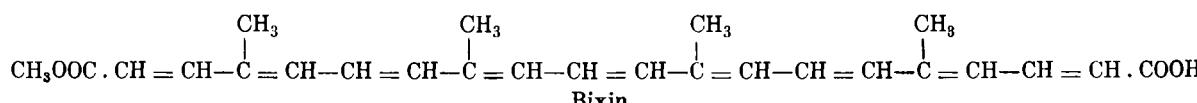
Dies zeigt, wie sehr die Beständigkeit solcher Polyenverbindungen von konstitutionellen Momenten abhängig ist; sie erreicht in der Reihe: α -Crocetin, α -Dihydrocrocetin, Hexahydrocrocetin, Tetradecahydrocrocetin beim Dihydrocrocetin ein Minimum.

Die bisher aus Pflanzen isolierten Polyyne-farbstoffe sind von sehr verschiedener Veränderlichkeit; dem luftbeständigen Crocetin, Bixin und Fucoxanthin stehen die leicht oxydablen Verbindungen Carotin, Lycopin und Xanthophyll gegenüber, von denen letzteres wohl als die unbeständigste angesprochen werden muß. Sie wird aber darin vom Dihydrocrocetin noch übertroffen. Gewiß darf man erwarten, auch in der Natur Carotinoide vom Charakter des Dihydrocrocetins anzutreffen, aber zu deren Isolierung werden besondere Methoden notwendig sein.

Schon durch die Arbeiten Willstätters und seiner Mitarbeiter ist es übrigens bekanntgeworden, daß die Autoxydierbarkeit von Carotinoiden stark von deren Reinheitsgrad abhängt. So beginnt z. B. die

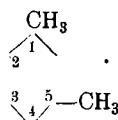
Oxydation weitgehend gereinigter Carotin- und Lycopin-präparate erst nach einer Latenzzeit von mehreren Tagen und schreitet auch nachher nicht so schnell fort wie bei weniger reinen Produkten. Man kann daher vermuten, daß absolut reine Produkte vielleicht überhaupt nicht mehr autoxydabel sind. Welcher Art die Katalysatoren sind, welche die Autoxydierbarkeit gewisser Carotinoide fördern, läßt sich zur Zeit nicht sagen; möglicherweise sind es Metallsalze. Eisenchlorid erhöht z. B. die Autoxydation des Carotins zweifellos, wenn auch in relativ mäßigem Ausmaß. Andererseits wirken Phenole, Hydrochinon und ähnliche Substanzen auf diese Autoxydationsprozesse sehr stark verzögernd, wirken also im Sinne Mourreus als Antioxygènes. Dieser Einfluß kann so stark sein, daß so geschützte Carotinlösungen auch bei achttägigem Schütteln mit Sauerstoff noch keine nachweisbare Menge des Gases binden. Man wird wohl mit der Annahme nicht fehlgehen, daß auch in Tier und Pflanze die Carotinoide unter solcher Schutzwirkung stehen. Denn wie wäre es sonst erklärlich, daß sich in gelben Blüten Carotin und Xanthophyll tage- und wochenlang, in der Haut des Menschen aber unter Umständen monate- und jahrelang erhalten?

Ein mit Crocetin nahe verwandter Farbstoff ist das färbende Prinzip des Orleans, das *Bixin*. Es ist ein Monomethylester einer Dicarbonsäure. Für Bixin sind im Laufe der letzten Jahre verschiedene Bruttoformeln aufgestellt worden: von Herzog $C_{25}H_{27}O_3(OCH_3)$, von Hoiduscha und Panzer, denen sich auch andere Forscher anschlossen, $C_{24}H_{27}O_3(OCH_3)$. Unter Zugrundelegung dieser Formel besitzt Bixin, wie die katalytische Hydrierung lehrt, neun Doppelbindungen, zwei mehr als Crocetin. Gestützt darauf, sowie auf die von Rinkes und van Hasselt in früheren Jahren aus Bixin erhaltenen Abbauprodukte, hat Kuhn für den Farbstoff folgende Formel vorgeschlagen:



Das bis zum C-Atom 4 der Hauptkette reichende
 CH_3

Stück $\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{2}{\text{C}}}=$ haben Rinkes und van Hasselt als β -Acetylacrylsäuremethylester nach der Ozonierung abgefangen. Da Bixin bei der Destillation meta-Xylool



liefert, muß es Methylgruppen in 1,5-Stellung besitzen. Endlich haben Kuhn und Mitarbeiter durch Oxydation des Bixins mit Kaliumpermanganat gegen 4 mol Essigsäure erhalten, was für das Vorhandensein von 4 Methylgruppen im Bixin spricht.

Verbindungen wie Crocetin oder Bixin sollten in cis-trans-stereoisomeren Formen vorkommen können. Es ist uns gelungen, Bixin und Bixinmethylester durch Einwirkung von Jod in ein prachtvoll kristallisiertes Isobixin bzw. einen Isobixinmethylester umzulagern, die sich zum Isonorbixin verseifen lassen. Dasselbe Isonorbixin wird auch in schlechter Ausbeute erhalten, wenn man Bixin längere Zeit mit alkoholisch-wässriger Lauge kocht.

Der leichte Übergang der Bixinverbindungen in die Glieder der Isobixinreihe beweist, daß Bixin die labilere, Isobixin die stabilere Form dieser Isomeren darstellt. Bei den Crocetinen sind ähnliche Umlagerungen bisher nicht gelungen, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Crocetine stereochemisch den Isobixinverbindungen, nicht den Bixinkörpern entsprechen. Dies drückt sich auch in den übrigen Eigenschaften der drei Farbstoffe aus, was folgende Tabelle deutlich zeigt. (Die Bixinverbindungen als die höhermolekularen Substanzen lassen bei analogem Bau höhere Schmelzpunkte erwarten.)

α -Crocetin	Iso-norbixin	Norbixin
Nicht autoxydabel	Nicht autoxydabel	Autoxydabel
Alkalalisalze sehr schwer löslich	Alkalalisalze sehr schwer löslich	Alkalalisalze leicht löslich
Schmp. 273° (unkorr.)	Bei 300° nicht geschmolzen	Schmp. 254—255°
Schmp. des Monomethylesters 206° (unkorr.)	Schmp. des Monomethylesters 217° (unkorr.)	Schmp. des Monomethylesters 194° (unkorr.)
Schmp. des Dimethylesters 203° (unkorr.)	Schmp. des Dimethylesters 200 bis 201° (unkorr.)	Schmp. des Dimethylesters 163 bis 164° (unkorr.)

Durch Reduktion von Bixin und Norbixin mit Titantrichlorid kann man, wie beim Crocetin, ein Dihydro- und ein Hexahydro-Norbixin bzw. Bixin erhalten. Dihydrobixin ist kristallisiert, goldgelb, dunkler als Dihydrocrocetin.

Dihydronorbixin ist, und darin gleicht es wieder dem Dihydrocrocetin, eine sehr sauerstoffempfindliche Substanz, die beim Stehen an der Luft fast ebenso schnell

wie Dihydro- α -crocetin der Oxydation anheimfällt. Die nachstehende Tabelle läßt dies deutlich erkennen.

Zeit in Stunden	Gewichtszunahme in % von α -Dihydrocrocetin	Gewichtszunahme in % von Dihydronorbixin
16	1,16	0,59
40	3,83	1,40
112	15,99	10,35
160	19,04	15,31
208	20,15	18,20
304	20,97	19,92
328	20,91	20,51

Dagegen widersteht Hexahydro-norbixin wie Hexahydrocrocetin der Einwirkung des Sauerstoffs.

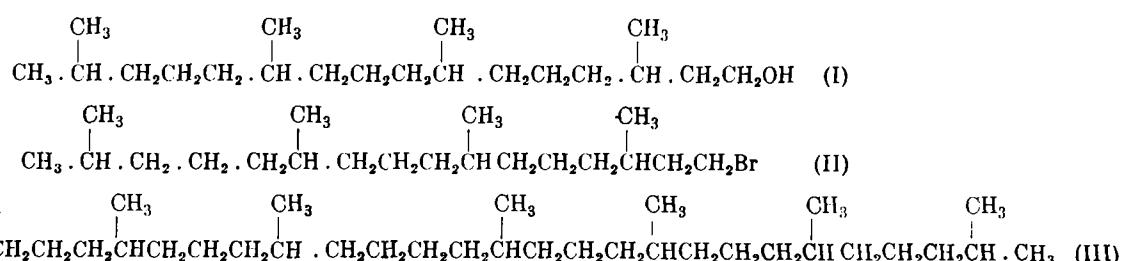
Im Bixin, Crocetin und ihren vier Reduktionsprodukten liegt eine Reihe analog gebauter Stoffe mit vier bis neun Doppelbindungen vor. Von welchem Einfluß die Zahl dieser Doppelbindungen auf die Farbe und die Halochromieerscheinungen ist, ergibt sich aus folgender Tabelle:

	Lösungs-farbe	Reaktion mit konz. H_2SO_4
Hexahydro- α -crocetin, 4 Doppelbindungen	farblos	rotbraun
Hexahydronorbixin, 6 Doppelbindungen	zart hellgelb	braunrot
Dihydro- α -crocetin, 6 Doppelbindungen	schwefelgelb	bordeauxrot
α -Crocetin, 7 Doppelbindungen	orangerot	indigoblau
Dihydro-norbixin, 8 Doppelbindg.	goldgelb	indigoblau
Norbixin, 9 Doppelbindungen	braunrot	grünlichblau

Ein weiterer Carotinoidfarbstoff, den wir in letzter Zeit näher untersuchten, ist das Lycopin. Über seine Entdeckung und Reindarstellung durch Willstätter und Escher habe ich eingangs gesprochen. Dieser Kohlenwasserstoff, dem die Formel $C_{40}\text{H}_{56}$ zukommt, nimmt bei der Hydrierung 13 mol Wasserstoff auf und geht hierbei in das gesättigte Perhydrolycopin $C_{40}\text{H}_{82}$ über, dessen Molekularrefraktion mit der für dieses Paraffin berechneten übereinstimmt. Gef. Mol.-Ref. 187,1. Berech. für $C_{40}\text{H}_{82}$ 186,9. Lycopin ist daher, wie Crocetin und Bixin, aliphatischer Natur und enthält 13 Doppelbindungen.

Die 13 Doppelbindungen des Lycopins sind kürzlich von R. Pummerer in einer sehr bemerkenswerten Arbeit über die Addition von Chlorjod an Carotinoide bestätigt worden.

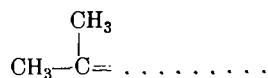
Namentlich zwecks Vergleich der Siedepunkte interessierte es uns, synthetisch einen Kohlenwasserstoff $C_{40}\text{H}_{82}$ darzustellen, der aller Wahrscheinlichkeit nach in der Struktur einige Ähnlichkeit mit Perhydrolycopin besitzen muß. Daher stellten wir aus Dihydrophytol, welchem nach F. Gottwald Fischer²⁷⁾ die Konstitution I zukommt, das Bromid II her und kondensierten dieses mit Kalium zum Kohlenwasserstoff III, dem 2, 6, 10, 14, 19, 23, 27, 31-Oktamethyl-n-dotriakontan.



²⁷⁾ LIEBICS Ann. 464, 69 [1928].

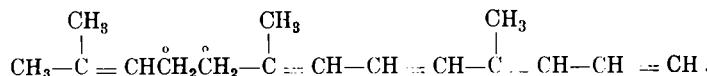
Dieser Grenzkohlenwasserstoff $C_{10}H_{82}$ bildet ein farbloses, dickes Öl, welches Permanganat nicht entfärbt. Sein Siedepunkt (240—242° unter 0,3 mm Druck) liegt fast gleich hoch wie derjenige des Perhydrolycopsins 238—240° 0,03 mm.

Einen weiteren, für die Konstitutionsaufklärung des Lycopins wertvollen Gesichtspunkt, ergab der Ozonabbau dieses Carotinoidfarbstoffes. Bei der Spaltung des Lycopinozonids entstehen große Mengen von Acetaldehyd und Essigsäure, ferner als besonders wichtiges Spaltstück Aceton, das als para-Nitrophenylhydrazon isoliert worden ist. (0,15 g aus 2 g Lycopin.) Durch die Auffindung des Acetons ist das eine Ende des Lycopinmoleküls konstitutionell festgelegt:



Unter der Annahme, daß Lycopin ganz, d. h. aus 8 Isoprenresten aufgebaut ist, bleiben in der Hauptkette immer noch 6 Kohlenstoffatome übrig, die gesättigt sein müssen. Wenn diese auf das andere Ende der Kohlenstoffhauptkette in der Lycopinmolekel konzentriert wären, müßten beim Ozonabbau höhere Fettsäuren erhalten werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Demnach können nicht alle 13 Doppelbindungen des Lycopins konjugiert sein. In dieser Beziehung liegt ein prinzipiell anderer Fall vor, als beim Safranfarbstoff und dem Bixin. Die tiefe Farbe des Lycopins läßt andererseits voraussehen, daß seine Molekel doch noch eine größere Zahl von Doppelbindungen konjugiert enthält, da erst mehr als 4 konjugierte Doppelbindungen solchen Polyenen Farbe verleihen²⁸).

Wir stellen uns daher die Lycopinmolekel etwa in folgender Weise vor:



wobei die mit einem Kreis bezeichneten gesättigten C-Atome auch etwas weiter in das Molekülinnere verschoben oder in zwei aufeinanderfolgenden Isoprenresten enthalten sein können. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß C-Atome der Hauptkette, welche Methylgruppen tragen, völlig abgesättigt vorliegen, weil sie sonst Asymmetriezentren wären und zu optischer Aktivität Veranlassung geben müßten, während hydriertes Lycopin optisch inaktiv ist.

Bei der Ozonisation des Carotins und Xanthophylls konnten wir kein Aceton nachweisen. Dies ist namentlich für den Fall des Carotins bemerkenswert, weil dieser Versuch erneut zeigt, daß Lycopin und Carotin, diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe, konstitutionell nicht so nahe verwandt sind, wie man dies ursprünglich glaubte annehmen zu dürfen.

Es wurde schon hervorgehoben, daß Carotin nach dem Hydrierungsversuch 2 Kohlenstoffringe enthalten muß, während Lycopin offenkettig, also erheblich einfacher gebaut ist.

Aus diesen Ausführungen ersehen Sie, daß wir heute auffangen, in die Konstitution mehrerer Lipochromfarbstoffe den ersten Einblick zu gewinnen, und daß es sich hier um eine Gruppe höchst eigenartig gebauter, aliphatischer Substanzen handelt; nach den Untersuchungen von Z e c h m e i s t e r²⁹⁾ ist auch das Xanthophyll rein aliphatisch gebaut und enthält 11 Doppelbindungen.

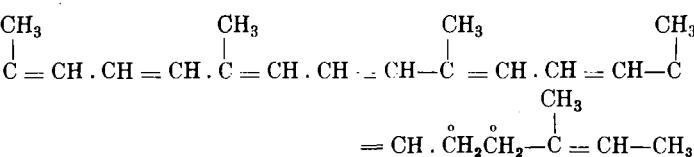
²⁸⁾ Vgl. z. B. das farblose Dibenzyl-octa-tetraen v. R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 134 [1928].

²⁹) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2003 [1928].

Anscheinend ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Farbstoff der Braunalgen, dem *Fucoxanthin*, welches 7 Moleküle Wasserstoff addiert³⁰⁾ und dabei in ein öliges Perhydrofucoxanthin übergeht, dem nach der Analyse die Formel $C_{40}H_{70}O_6$ entspricht. Es ist stark optisch aktiv (linksdrehend). Wenn sämtliche Sauerstoffatome des Fucoxanthins oxyd- bzw. ätherartig gebunden sind, was wohl möglich aber nicht bewiesen ist, so wären auch im Fucoxanthin nach den Ergebnissen des Reduktionsversuches keine Kohlenstoffringe vorhanden.

Bei denjenigen Carotinoiden, bei welchen unsere Kenntnisse etwas weiter gediehen sind, nämlich beim Crocetin, Bixin und Lycopin, hat sich gezeigt, daß ihre Moleküle aus kondensierten Isoprenresten zusammengesetzt sind; die Hypothese ist heute nicht mehr zu gewagt, daß dasselbe auch für die anderen Carotinoide zutreffen wird, was Willstätter für den Fall des Carotins bereits im Jahre 1907 vermutete. Diese Naturfarbstoffe scheinen also den Terpenen und Camphern nahezustehen; während aber die letzteren ihre Entstehung einer einfachen Kondensation bzw. Polymerisation von Isoprenresten verdanken, ist der Aufbau der Carotinoide aus Isoprengruppen von einer starken Dehydrierung begleitet, welche zu dem System konjugierter Doppelbindungen führt.

Und nun lassen Sie mich mit einigen Worten noch auf die *biologische Bedeutung der Carotinoide* eingehen. Die große Sauerstoffempfindlichkeit mehrerer Glieder dieser Farbstoffklasse, die aber z. B. dem Fucoxanthin, dem Crocetin und Bixin fehlt, haben Arnau und ³¹⁾, später Willstätter und Mieg ³²⁾ zu der Annahme veranlaßt, daß die Carotinoide bei der Sauerstoffatmung eine Rolle spielen; andererseits hat Th. W. Engelmann ³³⁾



die Vermutung geäußert, daß sie an der Kohlensäureassimilation beteiligt seien. Die Arbeiten von Willstätter und Stoll über die Assimilation in den Pflanzen haben aber für diese Hypothese keine Bestätigung erbracht²⁴⁾. Bestimmtes läßt sich in dieser Beziehung heute nicht sagen. Immerhin ist hervorzuheben, daß es lipochromfreie Pflanzenzellen gibt, welche die Atmungsfunktionen ebenso gut versehen können wie die lipochromhaltigen.

Ebenso großem Interesse begegnet die Frage, was die Carotinoide für den tierischen Organismus, in welchem sie recht verbreitet vorkommen, zu bedeuten haben. Man trifft sie da z. B. in erheblichen Mengen im Corpus luteum des Rindes, im Serum und Körperfett vieler Tiere, im Eidotter, in der Milch, in der Haut von Mensch und Tier usw. Die allgemeine Ansicht geht heute dahin, daß der tierische Organismus die Lipochromfarbstoffe mit der pflanzlichen Nahrung aufnimmt und selbst nicht die Fähigkeit besitzt, diese Stoffe zu synthetisieren. Palmer³⁵⁾ hat durch Fütterungsversuche die direkte

³⁰⁾ P. Karrer, A. Helfenstein und B. Pieper (unveröffentlicht).

³¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 109, 911 [1889].

³²⁾ Willstätter u. Mieg, LIEBIGS Ann. 355, 1 ff. [1907].

³³⁾ Botan.-Ztg. 45, 393 [1887].

³⁴⁾ Untersuch. über Assimilation der Kohlensäure, Berlin

³⁵⁾ Journ. biol. Chemistry 17, 27, 27 [1916]; 39, 299, 313 [1913].

Abhängigkeit des Carotinoidgehaltes der Tiere von demjenigen ihrer Nahrung gezeigt. So fand er, daß carotinfrei gefütterte Rinder nach einiger Zeit fast alles Lipochrom aus dem Körperfett und der Milch verlieren, ferner, daß Hühner, die sehr lipochromarme Nahrung erhielten, Eier mit fast farblosen Eidottern produzierten, aus denen sich Hühner entwickelten, deren Serum und Körperfett praktisch pigmentlos war, die aber lebten und sich entwickelten.

Solche Beobachtungen legten den Schluß nahe, daß diese Carotinoide für das Tier ohne große praktische Bedeutung seien, vielleicht die Rolle indifferenter Stoffwechselprodukte spielen, die sich infolge ihrer Fettlöslichkeit hauptsächlich in diesem ansammeln und in diesem relativ konzentrierten Zustand dem Auge sichtbar werden.

Doch liegen aus neuester Zeit Beobachtungen vor, welche diese Frage in anderem Lichte erscheinen lassen. Rosenheim, Drummond, Webster u. a. haben Farbenreaktionen ausgearbeitet, welche den Nachweis des sog. Vitamins A, des Wachstumvitamins, erlauben sollen. Diese Reaktionen bestehen darin, daß A-vitaminhaltige Extrakte und Öle, z. B. aus Dorschlebertran, mit Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid Blaufärbungen geben, deren Intensität ungefähr dem A-Vitamingehalt parallel geht und daher als Maß für die Konzentration des letzteren angesehen wird.

Carotinoidstoffe zeigen solche blaue Färbungen mit den Chloriden des Arsen und Antimons ebenfalls, und es war daher naheliegend, zu prüfen, ob den Carotinoiden wachstumsfördernde Wirkungen zukommen.

Derartige Untersuchungen waren bereits vor Jahren in England und in Amerika vorgenommen worden. So glaubten z. B. Steenbock³⁶⁾ und seine Mitarbeiter Boutwell³⁷⁾, Gross³⁸⁾ und Sell³⁹⁾, daß bei Mais und Rüben eine Beziehung zwischen der gelben Farbe und der A-Vitaminwirkung der betreffenden Pflanzenteile vorhanden sei. Dagegen kamen Drummond, Channon und Coward⁴⁰⁾ schon im Jahre 1920 zu dem Schluß, daß Lycopin und viermal umkristallisiertes Carotin vom Schmelzpunkt 167,5° keine wachstumsfördernde Wirkung besitzen.

Im vergangenen Jahre hat Herr Prof. H. von Euler die Prüfung von Carotin auf A-Vitaminwirkung erneut aufgenommen, und da wir gerade mit der Untersuchung der Carotinoide beschäftigt waren, uns in freundlicher Weise eingeladen, durch die Beschaffung verschiedener Carotinoidfarbstoffe an diesen Untersuchungen teilzunehmen. So ist es möglich geworden, in verhältnismäßig kurzer Zeit eine große Zahl von natürlichen und künstlichen Carotinoidfarbstoffen auf allfällige A-Vitaminwirkung im Stockholmer Laboratorium zu prüfen.

Die meisten dieser Substanzen, z. B. Lycopin, Fucoxanthin, Crocetin, Bixin, Isobixin, Dihydrobixin usw. wahrscheinlich auch Xanthophyll, erwiesen sich im Rattenversuch als völlig inaktiv⁴¹⁾). Dagegen besaßen alle Carotinpräparate eine sehr beträchtliche Wirksamkeit. Dieser Befund ist neuerdings von drei Seiten, von

Th. Moore in Cambridge, Smedley Maclean in London und Kawakami und Kimmin im Laboratorium M. Suzukis bestätigt worden.

Nun kann man gegen diese Versuche sofort einwenden, daß nicht das Carotin selbst, sondern ein unbekannter Begleiter desselben, welcher auch durch häufiges Umkristallisieren nicht entfernt werden kann, die Ursache dieser A-Vitaminwirkung ist. Beim Cholesterin ist es bekanntlich auch durch hundertfaches Umkristallisieren nicht möglich gewesen, die letzten Reste des Ergosterins, der Muttersubstanz des antirachitischen Vitamins, zu entfernen.

Wir haben uns daher selbstverständlich vor allem bemüht, das Carotin in einen möglichst hohen Grad von Reinheit zu bringen. Es wurde beispielsweise neunmal aus Leichtbenzin, die letzten Male im Stickstoffstrom umkristallisiert, wobei als schwerlösliche Fraktion schließlich aus 3,6 g noch 0,1 g übrigblieben. Durch solche Reinigungsoperationen konnte der Schmelzpunkt von 167,5° bis auf 183° (korrigiert) getrieben werden, und Präparate dieser Art hielten sich ohne Gewichtszunahme im luftgefüllten Exsiccator bis zu 10 Tagen, ein weiteres Zeichen sehr großer Reinheit. Durch alle diese Reinigungsprozesse ließ sich die A-Vitaminwirkung des Carotins nicht vermindern. Wenn sie daher trotz alledem nicht dem Carotin selbst, sondern einer Begleitsubstanz zukommen sollte, so muß diese dem Carotin sehr ähnliche Eigenschaften besitzen und ihm daher konstitutionell wohl auch nahestehen.

Besonders möchte ich hervorheben, daß auch Carotin aus grünen Blättern die gleiche Vitaminwirkung aufweist. In dieser Beziehung ist vielleicht folgender Punkt noch besonderer Erwähnung wert. Wenn man beispielsweise aus Brennesselblättern einerseits Carotin, andererseits Xanthophyll isoliert, so läßt sich im Xanthophyllpräparat schon nach zweimaligem Umkristallisieren keine Vitaminwirkung feststellen, während die Carotinfraktion auch nach häufigem Umkristallisieren aktiv bleibt.

Es war möglich, auch ein Carotinpräparat, das 20 Jahre alt war, auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen, und es zeigt dieselbe in unvermindertem Grade.

Wie sich auch die Frage der A-Vitaminwirksamkeit des Carotins einmal lösen mag, sei es, daß sie sich schließlich als eine Eigenschaft des Carotins selbst oder als eine solche eines accessorischen Bestandteils erweisen wird, so darf heute auf jeden Fall festgestellt werden, daß im kristallisierten Carotin von dem Reinheitsgrad, wie wir es heute besitzen, ein A-Vitaminpräparat vorliegt, welches die bisher bekannten, höchst konzentrierten A-Vitaminpräparate, wie sie z. B. im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans vorliegen, an Wirksamkeit noch übertrifft. Mit Carotin als A-Vitaminfaktor zu arbeiten hat daher ganz zweifellos gewisse Vorteile.

Andererseits muß ausdrücklich betont werden, daß, falls Carotin als solches der Träger der A-Vitaminwirkung ist, in der Natur noch andere, und zwar noch wirksamere Wachstumsfaktoren vorkommen müssen; solche noch wirksamere Substanzen sind zweifellos im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans, der ja zur Hauptmenge nicht aus A-Vitamin selbst, sondern aus Ballastsubstanzen besteht, vorhanden.

Auch Dijodcarotin, eine gut kristallisierte, beinahe schwarz aussehende Verbindung, die viel schwerer löslich ist als Carotin, hat sich als wachstumsfördernder Faktor erwiesen.

Von anderen Carotinoiden kommt vielleicht dem α-Dihydrocrocetin eine wachstumsfördernde Wirkung zu; doch fallen die Versuche recht inkonstant aus und sind

³⁶⁾ Steenbock, Science 50, 352 [1919].

³⁷⁾ Steenbock und Boutwell, Journ. biol. Chemistry 41, 81 [1920].

³⁸⁾ Steenbock und Gross, ebenda 51, 63 [1922].

³⁹⁾ Steenbock, Sell, Nelson und Buell, ebenda 46, XXXII [1921].

⁴⁰⁾ Journ. prakt. Chem. 19, 1047 [1925]; 14, 668 [1920].

⁴¹⁾ Damit ist natürlich noch nicht gesagt, daß alle diese Verbindungen auch bei anderen Tieren als Wachstumsfaktoren versagen; diese Verhältnisse könnten sich möglicherweise von einer Tierart zur anderen ändern.

noch nicht abgeschlossen. Noch zweifelhafter sind die Resultate mit Lutein.

Nach diesen Beobachtungen ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Lipochrome oder Umwandlungsprodukte derselben im tierischen und menschlichen Organismus Funktionen ausüben, welche

unter dem Begriff der A-Vitaminwirkung zusammengefaßt werden.

Für Mithilfe an diesen Untersuchungen habe ich Frl. R. Widmer und den Herren A. Helfenstein, H. Salomon, W. E. Bachmann, H. Wehrli, Th. Goldé, B. Pieper zu danken. [A. 141.]

Über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems.

Von Prof. Dr. OTTO HAHN, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 4. September 1929.)

Unter den Elementen der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems sind dem Chemiker näher vertraut nur das Uran und das Thorium. Die anderen Elemente haben bisher wohl hauptsächlich Interesse bei den Radiologen und den Physikern gefunden. Gerade weil diese Fragen dem besonderen Arbeitsgebiet der meisten Chemiker etwas ferner liegen, seien sie im folgenden kurz behandelt.

Sehen wir uns *das Periodische System* an, dann fällt sofort auf, daß *die letzte Reihe vorzeitig abbricht*; sie ist unvollständig. Nach Bohr würde das letzte Glied der Reihe, das aus Analogiegründen beim Vergleich mit den früheren Reihen ein Edelgas sein müßte, die Ordnungszahl 118 haben. Von den 32 Gliedern fehlt also der weitaus größte Teil.

Warum die Reihe beim Element 92, dem Uran abbricht, darüber können wir nur Vermutungen äußern, denen allerdings gewisse reale Erkenntnisse zugrunde liegen. Drei erlei Gründe wurden hier im wesentlichen vorgebracht.

1. Man kann mit V. M. Goldschmidt¹⁾ an die Möglichkeit denken, daß es zwar *höhere Glieder der Reihe* gibt, etwa die Homologen der Platinmetalle, die Elemente 94–96, diese aber nur äußerst spärlich oder gar nicht an unserer äußeren Erdoberfläche, sondern als stark siderophile Elemente im wesentlichen nur im inneren Eisennickelkern der Erde vorkommen. Goldschmidt²⁾ unterscheidet ja siderophile, chalkophile und lithophile Elemente, je nachdem sie vorwiegend in dem Eisennickelkern des Erdzentrums oder der darüber gelagerten Sulfidschmelze oder in der an die Oberfläche angrenzenden Silicatschmelze vorkommen. Nach Goldschmidt wären erst wieder Elemente von der Ordnungszahl 119 ab lithophil, deren wirkliche Existenz aber natürlich sehr fraglich ist.

Besteht die Goldschmidt'sche Annahme über die Möglichkeit der Existenz der höheren Elemente zu Recht, dann könnte man im Falle der Elemente 94–96 erwarten, sie in gewissen Platinerzen auch an der Erdoberfläche vorzufinden, vorausgesetzt, daß sie genügend stabil sind³⁾. Irgendein experimenteller Hinweis auf ihr Vorkommen wurde bisher nicht gefunden.

Daß übrigens die schweren Elemente Uran und Thor sich gerade an der äußersten Erdkruste vorfinden und sicher nicht in irgendwelchen erheblichen Tiefen vorkommen, hat seinen Grund darin, daß sie einerseits lithophile Elemente sind, außerdem aber unter den Elementen der Silikathülle sich gerade in den letzten sogenannten Restkristallisationen angereichert haben müssen, weil die Größe ihres Atomdurchmessers das

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, II, 1924, S. 23.

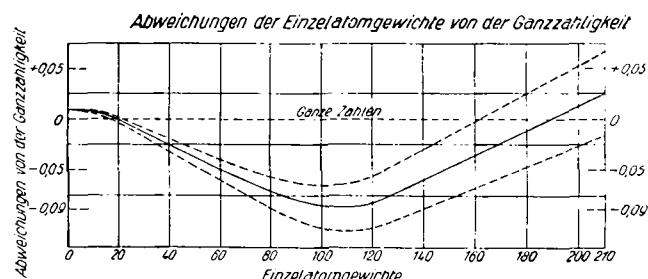
²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 853 f. [1927].

³⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 23; siehe auch R. Swinne, Ztschr. techn. Physik 7, 166 [1926].

isomorphe Eintreten dieser Elemente in die gewöhnlichen Mineralien der Silikathülle verhindert hat⁴⁾.

2. Andere Gründe, die man für das Nichtvorhandensein der höheren Elemente jenseits des Urans herangezogen hat, beziehen sich auf die *Instabilität ihrer Atomanzordnung*. So wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Elektronen der innersten Elektronenbahnen oder auch der stark elliptischen Tauchbahnen höherer Niveaus bei den hochatomigen Elementen in solch große Nähe des Kerns kommen, daß sie sich gegenseitig anziehen, in den Kern stürzen und so die Kernladung wieder verringern würden. Das Ergebnis wäre die Nichtexistenzfähigkeit solcher Elemente⁵⁾.

3. Schließlich kann man mit Rutherford an eine *besondere Instabilität des Atomkerns* selbst denken⁶⁾. Die Rutherford'sche Annahme stützt sich auf die neueren Versuche von Aston über die Abweichungen der Einzelatomgewichte von der Ganzähligkeit. Es ist nämlich seit den jüngsten massenspektroskopischen Atomgewichtsbestimmungen von Aston sicher, daß auch die einzelnen Atomarten häufig etwas von der Ganzähligkeit, bezogen auf Sauerstoff = 16,00 abweichen. Das typischste Beispiel ist ja der Wasserstoff. Als positives Wasserstoffion hat er das Atomgewicht 1,0073; nämlich 1,0078 (Masse des Wasserstoffatoms) minus 0,0005 (Masse des Elektrons). Als Proton in den Kernen der schwereren Atome besitzt er dagegen nur die Masse von nahezu 1,00. Aston hat nun auf Grund seiner neueren Bestimmungen eine Kurve konstruiert, die recht interessant ist⁷⁾. Als Ab-



szissen sind die Atomgewichte der einzelnen Atomarten, als Ordinaten die absoluten Abweichungen von der Ganzähligkeit aufgetragen. Man sieht in der ausgezogenen Kurve, daß die leichtesten Elemente ein höheres als das normale Atomgewicht haben, zwischen 16 und 20 wird die Nulllinie durchschritten und unterhalb 20 wird das Atomgewicht niedriger. Es fällt beim Zinn auf den niedrigsten Wert. Die Atomart Zinn 120 hat nur das

⁴⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 35.

⁵⁾ S. Rosseland, Nature 111, 357 [1923]. W. Kossel, Naturwiss. 16, 298 [1928].

⁶⁾ E. Rutherford, Proceed. Roy. Soc., London 123, 373 [1929].

⁷⁾ Die Kurve ist etwas abgeändert dem unter 6) zitierten Bericht von Rutherford entnommen.