

Dioxans, wie sie praktisch in Frage kommen, nur Hydrate von recht hohem Zersetzungsdruck entwässern kann. Gerade dieser Umstand ermöglicht es aber auf der anderen Seite, mit reinem Dioxan das Oberflächenwasser der zahlreichen genügend beständigen Hydrate, getrennt von dem Hydratwasser, in einfacher und rascher Weise zu bestimmen. Das Studium der Entwässerung verschiedener Hydrate durch Dioxan und durch Exluane der verschiedensten Hygroskopizität ist für die nächste Zeit beabsichtigt.

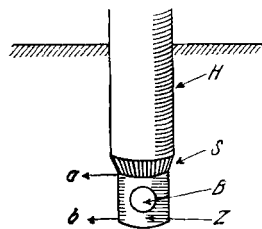


Abb. 20. Schema der Metallpipette zur Probenahme aus wasserreichen Systemen.

Die Exluanmethode läßt sich aber auch unter voller Wahrung ihrer eigentümlichen Vorteile für sehr wasserreiche Systeme anwenden, also für teigähnliche, breiartige, dünnflüssige Massen, für Schlammtrüben, Zellstoffsuspensionen usw. In diesen Fällen interessiert allerdings meistens nicht der Wassergehalt als solcher, sondern der Gehalt an Feststoff; durch Differenzbildung geht aber auch diese Größe unmittelbar aus der dielektrischen Messung hervor. Die Ansprüche an die Genauigkeit der Wasserbestimmung als solcher werden natürlich um so höher, je geringer der Gehalt an Feststoff wird. Gerade in solchen Fällen spielt die richtige Probeentnahme eine große Rolle. Daher haben wir für dünnflüssige Systeme eine besondere Pipetten-

form ausprobiert, deren Bau in Abb. 20 schematisch angedeutet ist.

Der massive Metallzylinder Z ist zylindrisch horizontal durchbohrt (B) und wird in der Stellung, wie in Abb. 20 gezeigt, in die gut durchgerührte Flüssigkeit gesenkt. Die Hülse H trägt den auf dem Zylinder Z gleitenden zylindrischen Schliff S, der einer Korkbohrerschneide gleicht; H läßt sich mit Hilfe einer Auslösung, die sich im Griffstück der Pipette befindet, aus der Stellung a in die Stellung b senken, ohne daß Z bewegt wird; dabei ist der innere Rand von S auf die Außenwand von Z genau aufgeschliffen. Im geschlossenen Zustand kann die Pipette von aller außen anhaftenden Flüssigkeit befreit werden; sie wird in trockenem Zustand in entwässertes Dioxan gesenkt und dort geöffnet, wonach sich das gesamte Wasser mit dem Dioxan mischt und nach Abtrennen der Feststoffe dielektrisch bestimmt werden kann. Besondere Versuche ergaben, daß man mit Pipetten, die etwa 300 mg Wasser fassen, den Inhalt leicht auf weniger als 1% genau reproduzieren kann. In 30 cm<sup>3</sup> Dioxan erhält man dann wieder Wasserkonzentrationen der richtigen Größenordnung, nämlich von etwa 1%, was einem großen Ausschlag (etwa  $\frac{3}{4}$ ) der Feinskala des DK-Gerätes zu entsprechen hat.

Hiermit sind einige der bisher erprobten Anwendungen dielektrischer Methoden beschrieben. Es ist wohl sicher zu erwarten, daß es in Wissenschaft und Technik noch manche Aufgabe gibt, zu deren Lösung die DK-Messung einen brauchbaren Weg eröffnet. Vielleicht können die vorstehenden Ausführungen eine Anregung sein, neue Anwendungen von DK-Messungen auch in anderen Gebieten in Aufnahme zu bringen. [A. 39.]

## Fortschritte der physiologischen Chemie seit 1929.

### I. Naturstoffe\*).

#### Carotinoide 1).

Von Priv.-Doz. Dr. A. WINTERSTEIN, Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg.

(Eingeg. 3. April 1934.)

#### Einleitung.

Über die erste Epoche der exakten Carotinoid-Forschung, die in die Jahre 1906—1913 fällt, gibt uns ein Aufsatz L. Zechmeisters<sup>1a)</sup>: „Die Forschungen Richard Willstätters auf dem Gebiete der Carotinoide“ Aufschluß. Hand in Hand mit der Erforschung der Chlorophylle schufen R. Willstätter und Mitarbeiter<sup>2)</sup> vor 25 Jahren die Grundlagen für die moderne Carotinoidforschung. Wenn auch die damaligen Untersuchungsmethoden es nicht erlaubten, genauere Angaben über die Konstitution zu machen, so hat R. Willstätter doch zwei fundamentale Aufbauprinzipien richtig erkannt bzw. vorausgesagt: 1. die stark ungesättigte Natur der Carotinoide (Aufnahme von 11—12 Atomen Sauerstoff oder 22 Atomen Brom), 2. Beziehungen des Carotins C<sub>40</sub>H<sub>56</sub> zum Alkohol des Chlorophylls, dem Phytol, C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O.

Nach einer Latenzzeit von 15 Jahren leitet ein Schüler Willstätters, L. Zechmeister<sup>3)</sup>, die zweite Epoche der exakten Carotinoidforschung ein, indem er die Frage nach der ungesättigten Natur des Carotins mit der inzwischen ausgearbeiteten katalytischen Hydrierungsmethode R. Willstätters dahingehend entscheidet, daß

\*) Bereits erschienen: Kohlenhydrate, diese Ztschr. 47, 247 [1934]; Lipide, ebenda 47, 271 [1934]; Eiweißstoffe, ebenda 47, 286 [1934]; Nucleinsäuren, ebenda 47, 290 [1934]; Blutfarbstoff und Chlorophyll, ebenda 47, 294 [1934].

<sup>1)</sup> Neueste umfassende Darstellungen: E. Lederer, Les Caroténoïdes des Plantes. Hermann et Cie., Paris 1934. L. Zechmeister, Carotinoide. Springer, Berlin, im Erscheinen.

<sup>1a)</sup> Naturwiss. 20, 608 [1932].

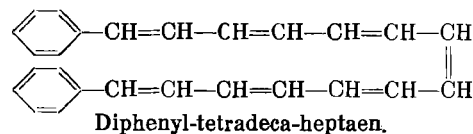
<sup>2)</sup> Literaturzusammenstellung siehe unter 1 a.

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566 [1928].

das Carotin, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>, 11 Doppelbindungen enthält. Gleichzeitig machten P. Karrer und H. Salomon<sup>4)</sup> die Feststellung, daß der Safranfarbstoff eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen besitzt und offenbar in die Reihe der von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>5)</sup> beschriebenen synthetischen Polyene zu zählen ist. Bevor noch die experimentelle Beweisführung für diese Ansichten ergangen war, hatte R. Kuhn<sup>6)</sup> durch direkten Vergleich der Farbe und Farbreaktionen des Carotins mit dem synthetischen Diphenyl-tetradeca-heptaen die Vermutung ausgesprochen, daß das Carotin in die Reihe der Polyene zu zählen sei.

In der Folge wetteifern die Begründer der modernen Carotinoidforschung in der Bearbeitung dieses Gebietes derart, daß nach kaum sechsjähriger Forschung die wichtigsten Fragen gelöst sind; es werden über zwanzig verschiedene Carotinfarbstoffe isoliert und beschrieben und zum großen Teil in ihrer Konstitution erkannt. Die Entwicklung der Carotinoidforschung der letzten Jahre kann etwa durch die folgenden Abschnitte charakterisiert werden:

1. 1928. Erkenntnis der Polyennatur durch Zechmeister, Karrer und Kuhn.



2. 1928/29. Isoprennatur. Der schon von R. Willstätter vermutete Zusammenhang zwischen Carotinoiden

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 11, 513 [1928]. <sup>5)</sup> Ebenda 11, 87 [1928].

<sup>6)</sup> Ebenda 11, 427 [1928].





den Absorptionsbanden erhalten:  $\alpha$ : 522, 490, 466  $m\mu$ ,  $\beta$ : 502, 482, 452  $m\mu$  (in Alkohol). *Lederer*<sup>28)</sup> isolierte aus *Torula rubra* das *Torulen* in kristallisiertem Zustand (Absorptionsbanden: 565, 522, 488  $m\mu$  in  $CS_2$ ). *Fink* und *Zenger*<sup>29)</sup> haben aus roten *Torulaceen* offenbar auch *Torulen* gewonnen (562,5, 522,5, 486  $m\mu$  in  $CS_2$ ), daneben aber noch ein weiteres, außerordentlich langwellig absorbierendes Carotinoid nachweisen können (588, 535, 491  $m\mu$  in  $CS_2$ ). *V. Reader*<sup>30)</sup> hat mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse in *Sarcina aurantiaca* Lycopin und Carotin spektroskopisch nachgewiesen und in *Streptothrix corallinus* das Vorhandensein eines neuen Carotinoids, *Coralin*, wahrscheinlich gemacht. (Absorptionsbanden: 509—485, 465—455  $m\mu$  in Äther). Nach *E. Chargaff*<sup>31)</sup> findet sich in *Sarcina lutea* neben einem Xanthophyll ein Kohlenwasserstoff, das *Sarcinin*, welches folgende Absorptionsbanden besitzt: 469, 440, 415  $m\mu$  (Petroläther).

<sup>28)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 197, 1694 [1933].

<sup>29)</sup> Wchschr. Brauerei 1933, Nr. 12, 24. März.

<sup>30)</sup> Biochemical Journ. 19, 1039 [1925].

<sup>31)</sup> Naturwiss. 20, 872 [1932].

Sehr erfolgreich in der Bearbeitung der Carotinoide von Seetieren war *E. Lederer*<sup>32)</sup>, der im Anschluß an seine Untersuchungen mit *R. Kuhn* zeigte, daß das Astacin in Meerestieren weit verbreitet ist. *Lederer* hat aus *Pectunculus glycymeris* ein bei 148—153° schmelzendes Carotinoid, das *Glycymerin*, isoliert, das ebenso wie Astacin nur eine Absorptionsbande (495  $m\mu$  in  $CS_2$ ) besitzt. Aus *Actinia equina* gewann *Lederer* das *Actino-erythrin*, das in braunvioletten Rhombodern kristallisiert und bemerkenswerterweise in Schwefelkohlenstoff drei Absorptionsbanden (574, 533, 495  $m\mu$ ), in Alkohol dagegen nur eine Absorptionsbande besitzt (zwischen 577 und 518  $m\mu$ ).

Aus dem roten Muskelfleisch isolierten *H. v. Euler*<sup>33)</sup> und *Hellström* eine Carotinoid-carbonsäure, die *Salmonsäure*, denselben Autoren<sup>34)</sup> gelang die Isolierung einer weiteren Carotinoid-carbonsäure, *Asterinsäure*  $C_{28}H_{40}O_4$ , aus verschiedenen Echinodermen, insbesondere *Asterias rubens*. [A. 41.]

<sup>32)</sup> Bull. Soc. Chim. biol. 16, 105 [1933].

<sup>33)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 45, 151 [1933].

<sup>34)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 223, 89 [1934].

## Flavine<sup>1)</sup>.

Von Priv.-Doz. Dr. Th. WAGNER-JAUREGG, Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg.

(Eingeg. 28. April 1934.)

**Geschichtliche Einleitung. Nomenklatur.** In Pflanzen und Tieren kommen weitverbreitet wasserlösliche, stickstoffhaltige Farbstoffe von gelber Farbe und grüner Fluoreszenz vor, die bis vor etwa zwei Jahren kaum Beachtung fanden. Es rührt dies wohl einerseits davon her, daß diese Farbstoffe sich vielfach nur in geringer Konzentration vorfinden, andererseits häufig von intensiver gefärbten Pigmenten begleitet werden und demnach der direkten Beobachtung entgehen. Am frühesten lenkte der gelbe, wasserlösliche Farbstoff der Kuhmolke die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich, den *A. W. Blyth*<sup>2)</sup> im Jahre 1879 in sehr unreinem Zustande als rotorange gefärbtes Harz isolierte und dem er den Namen *Lactochrom* gab. Die Reindarstellung des Molkenfarbstoffes, den man anfangs für ein Alkaloid, später für einen Abkömmling des Phenylalanins und dann für identisch mit Urobilin und Urochrom hielt, machte nur geringe Fortschritte<sup>3)</sup>. Viel später wurden zwei wasserlösliche, gelbe Farbstoffe beschrieben, deren Zugehörigkeit zur Gruppe des Molkenpigments sich nachträglich erwiesen hat: im Jahre 1932 gewannen *J. Banga* und *A. Szent-Györgyi*<sup>4)</sup> ein goldgelb gefärbtes Atmungs-Coferment-Präparat aus Schweineherz-Kochsaft, dessen Farbkomponente sie den Namen *Cytoflavin* gaben, und im selben Jahre stellten *O. Warburg* und *W. Christian*<sup>5)</sup> aus Hefe ein gelbes Oxydationsferment dar, aus dessen Farbkomponente sie ein kristallisiertes Abbauprodukt gewinnen konnten. Zu Beginn des Jahres 1933 isolierten *R. Kuhn*, *P. György* und *Th. Wagner-Jauregg*<sup>6)</sup> aus Eiklar und Molke die ersten natürlichen Vertreter dieser Farbstoffklasse in reiner, kristallisierter Form, nachdem *P. György*, *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*<sup>7)</sup> Be-

ziehungen der gelben, wasserlöslichen Farbstoffe aus Leber, Niere, Herz, Muskel, Hefe, Eiklar, Molke, Spinat u. a. zum Vitamin  $B_2$  aufgefunden hatten. Zu gleicher Zeit beschrieben *Ph. Ellinger* und *W. Koschara*<sup>8)</sup> verschiedene kristallinische Farbstoffpräparate aus Molke. Diese Autoren waren auf die neue Klasse von Farbstoffen durch die gelbgrüne Spontanfluoreszenz tierischer Organe aufmerksam geworden, die sich mittels der Methode der „Intravital-Mikroskopie“<sup>9)</sup> beobachten läßt. *Ph. Ellinger* und *W. Koschara* nannten diese Naturfarbstoffe „*Lyochrome*“, während *R. Kuhn*, *P. György* und *Th. Wagner-Jauregg* die Bezeichnung „*Flavine*“ (*Ovoflavin*, *Lactoflavin* usw.) vorschlugen. Nach Übereinkommen der genannten Autoren sollen die Einzelvertreter als Flavine (mit der entsprechenden Vorsilbe) benannt werden, während Lyochrome als Gruppenname verwendet wird<sup>10)</sup>. Diese Nomenklatur hat sich allgemein eingebürgert. Die Identität des Vitamins  $B_2$  mit Lactoflavin ist durch die Untersuchungen von *P. György*, *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*<sup>6, 11)</sup> außerordentlich wahrscheinlich gemacht worden. Vor kurzem gelang *P. Karrer*, *H. Salomon* und *K. Schöpp* die Darstellung von reinem, kristallisiertem Flavin aus Leber (*Hepaflavin*)<sup>12)</sup>, das wahrscheinlich mit Lactoflavin identisch ist, und *W. Koschara*<sup>12a)</sup> isolierte ein kristallisiertes Lyochrom aus Harn (*Uroflavin*).

**Verbreitung, Bestimmungsmethoden und Art des Vorkommens.** Die Lyochrome finden sich weitverbreitet im Tier- und Pflanzenreich; am reichlichsten in einigen, besonders in anaerob wachsenden, stark gärenden Bakterien, in Hefe, in Säugetier-leber, -niere und -herz und

<sup>1)</sup> Nach einem am 22. März 1934 vor dem Bezirksverein Frankfurt a. M. des Vereins deutscher Chemiker und der Chem. Gesellschaft Frankfurt a. M. gehaltenen Vortrag.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 1879, 530.

<sup>3)</sup> Literatur bei *B. Bleyer* u. *O. Kallmann*, Biochem. Ztschr. 155, 54 [1925].

<sup>4)</sup> Ebenda 246, 203 [1932].

<sup>5)</sup> Naturwiss. 20, 688, 980 [1932]; Biochem. Ztschr. 254, 438 [1932]; 257, 492 [1933]; 266, 377 [1933].

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 317, 676, 1034, 1577 [1933].

<sup>7)</sup> Naturwiss. 21, 560 [1933]; Klin. Wchschr. 12, 1241 [1933].

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 315, 808, 1411 [1933].

<sup>9)</sup> *Ph. Ellinger* u. *A. Hirt*, Ztschr. Anat. Entwickl. Gesch. 90, 791 [1929]; dieselben in *E. Abderhalden*, „Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden“ Abt. V, Tl. 2/2, 1753 [1930].

<sup>10)</sup> Siehe dagegen *O. Warburg* u. *W. Christian*, Biochem. Ztschr. 266, 377 [1933].

<sup>11)</sup> *P. György*, *R. Kuhn* u. *Th. Wagner-Jauregg*, Ztschr. physiol. Chem. 223, 21, 27, 236, 241 [1934].

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 17, 419 [1934].

<sup>12a)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 761 [1934].