

höher schmelzenden dimeren Acetoin. Es schmolz, wie angegeben, bei 73°, erstarrte nach dem Abkühlen sofort wieder und wies einen Methoxylgehalt von 30.55% auf (ber. 31.0%). In einer 5-proz. ätherischen Lösung wurde bei einer Schichtdicke von 10 mm die Wellenlänge 2100 Å noch vollständig durchgelassen. Erst von hier ab ist Absorption festzustellen.

Epichlorhydrin beginnt von 2300 Å ab zu absorbieren.

Das 3.4.6-Triacetat der 1.2-Anhydro-glucose (VII) stellten wir nach P. Briegl her. Es wurde mehrmals aus Benzol mit Petroläther umgefällt, wobei die Hauptmenge erst ölig zur Abscheidung kommt und dann krystallinisch erstarrt. Nach einiger Zeit bilden sich an den Gefäßwänden schöne Krystalle, die frei von Sirup sind. Nur diese wurden zu den Absorptionsmessungen verwendet. Die Absorptionskurve ist in Figur 2 zu finden, zum Vergleich ist die Kurve des Methylacetats eingezeichnet.

Gut gereinigtes Dioxan absorbiert erst ab 2100 Å (reine Substanz in 1 mm Schichtdicke).

Das Dimethylacetal des Methoxy-acetaldehyds<sup>14)</sup> zeigt eine Endabsorption beginnend bei 2100 Å.

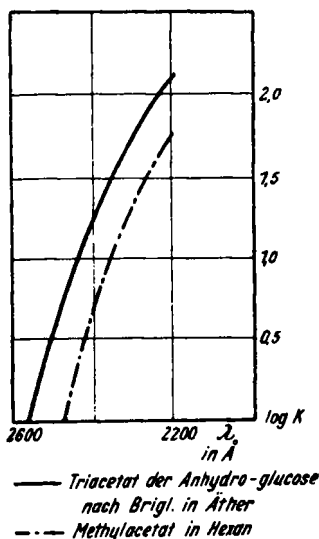


Fig. 2.

## 56. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Über das Pigment der reifen Beeren des *Tamus communis*.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Über das Vorkommen von Carotinoiden im Pflanzenreiche sind in der Literatur zahlreiche mikro-chemische Angaben enthalten, wogegen die präparative Arbeit verhältnismäßig selten bis zur Isolierung des analysereinen Farbstoffs gediehen ist. Auch weichen die Ergebnisse der beiden Arbeitsweisen in manchen Fällen von einander ab. Die Polyen-Pigmente können die Form und Farbe ihrer Krystalle je nach Abscheidungs-Geschwindigkeit, Lösungsmittel, Reinheitsgrad und Begleitstoffen so weitgehend verändern, daß sogar H. Molisch<sup>2)</sup>, ein prominenter Vertreter der Mikrochemie, wie folgt urteilt: „Der Mikro-chemiker wird gewöhnlich nicht imstande sein, unterm Mikroskop, im Gewebe, Carotin, Xanthophyll, Lycopin

<sup>14)</sup> Diesen Körper stellte uns liebenswürdigerweise Hr. Dr. O. Th. Schmidt, Heidelberg, zur Verfügung. Er wurde von ihm aus dem Dimethylacetal des Bromacetaldehyds durch Kochen mit Natriummethylat in Methylalkohol gewonnen und ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 124—126°. (Unveröffentlicht.)

<sup>1)</sup> Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. d. Ungar. Akademie d. Wiss. am 16. Dez. 1929.

<sup>2)</sup> Mikro-chemie d. Pflanze, S. 255. Jena (1923).

und verwandte gelbe oder rote Farbstoffe voneinander zu unterscheiden, sondern er wird in den meisten Fällen nur sagen können, daß ein carotinartiger Körper, also irgend ein Carotin, vorhanden ist. Wenn daher hier das Wort Carotin gebraucht wird, so ist es, falls nichts Besonderes bemerkt wird, immer im Sinne eines Gruppenbegriffes genommen, in demselben Sinne, wie man von Zucker oder Eiweiß spricht.“

Wir unternahmen die präparative Verarbeitung von solchen Pflanzmaterialien auf den Farbstoff, die in reichlichen Mengen zu beschaffen sind, und über deren carotinoides Pigment bereits mikro-chemische oder capillar-analytische Untersuchungen vorliegen. *Tamus communis* („Schmerwurz“, Dioscoreaceae) ist im Mittelmeergebiet ziemlich verbreitet; in Südungarn sammelten wir etwa 80 kg der reifen Frucht, die mehr als 100 000 Beeren entsprechen. Das Chlorophyll verschwindet bei der Reife erst im Spätherbst und macht einer orangegelben, später bläulich-roten Pigmentierung Platz, zu einer Zeit, in welcher die Stengel meist schon abgestorben sind. Die Synthese erfordert Luft-Sauerstoff und bleibt in einer Atmosphäre von Kohlensäure aus. *Tamus communis* verhält sich also ähnlich den Früchten von *Lycopersicum esculentum*, *Capsicum annum*, sowie *Physalis Alkekengi* und *Franchetti*<sup>3)</sup>, während der herbstliche Farbumschlag anderer Fruchthäute (Banane<sup>4)</sup>) nur durch Verschwinden des Chlorophylls bedingt ist, ohne daß der Bestand an Carotin und Xanthophyll zunächst eine wesentliche Verschiebung erfahren würde.

Daß Extrakte von *Tamus*-Beeren rote Krystalle ausscheiden können, geben schon F. A. Hartsen, sowie M. Courchet an<sup>5)</sup>, die Reindarstellung und Analyse des Farbstoffs ist indessen noch nicht durchgeführt worden. Eine gründliche mikro-chemische Untersuchung bringt die Arbeit von C. van Wisselingh<sup>6)</sup>. Dieser Autor beobachtet in den Plastiden orangefarbige, röhren-artige Gebilde, die außer dem Farbstoff noch andere Substanzen enthalten. Nach Anwendung des Reagenses von Molisch<sup>7)</sup> bleiben die, nun rotvioletteten, Röhren in den Zellen zurück; außerdem fand man aber an beliebigen Stellen im Gewebe orangefarbene Krystallmassen und orangefarbene Krystallaggregate. Auf Grund eines eingehenden Vergleichs spricht van Wisselingh die Vermutung aus, daß das rotviolette Carotinoid mit dem Lycopin der Tomate identisch ist, und daß noch zwei weitere Carotinoide in der *Tamus*-Frucht vorkommen.

In bezug auf das Lycopin haben wir diese Annahme bestätigt. Durch entsprechende Vorbehandlung lassen sich die frischen Beeren, unter Ausschaltung von 96–97% ihres Gewichtes, fast ohne Verlust an Farbstoff in ein Drogenpulver umwandeln; das letztere ist dem zur Isolierung des Tomaten-Farbstoffs ausgearbeiteten Extraktions- und Reinigungs-Verfahren von R. Willstätter und H. H. Escher<sup>8)</sup> zugänglich.

<sup>3)</sup> V. N. Lubimenko, Mém. Acad. Sciences Pétrougrade [8] 88, Nr. 12 [1916] [russ.]; B. M. Duggar, Washington Univ. Stud. 1, 22 [1913]; L. Zechmeister und L. v. Cholonky, A. 465, 288 [1928]; R. Kuhn und W. Wiegand, Helv. chim. Acta 12, 499 [1929].

<sup>4)</sup> H. v. Loesecke, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2439 [1929].

<sup>5)</sup> Hartsen, C. 4, 205 [1873]; Compt. rend. Acad. Sciences 76, 385 [1873]. — Courchet, Ann. Scienc. natur. botan. [7] 7, 263 [1888]; beide zitiert nach L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments. New-York [1922].

<sup>6)</sup> Flora 7, 371 [1915].

<sup>7)</sup> Anm. 2, S. 253.

<sup>8)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910]; H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Dissertat., Zürich [1909].

Der colorimetrische Vergleich von Schwefelkohlenstoff-Rohextrakten der Tamus-Frucht mit einer Lösung von reinem Lycopin ergab, daß die Farbkraft von 1 Beere z. B. 0.2 mg Lycopin entspricht, und daß der als Lycopin berechnete Farbstoff-Gehalt von 1 kg frischer Frucht 0.34 g beträgt. Unsere besten Versuche lieferten 66% dieser Menge, in Form von schönen, charakteristischen Krystallen, die, entsprechend umkrystallisiert, die richtige Zusammensetzung  $C_{40}H_{56}$  zeigten. Da die Mutterlauge des Rohproduktes unverkennbar das Spektrum des Lycopins ergibt, können Nebenfärbstoffe nur in untergeordneten Mengen vorliegen. Wir vermochten sie bisher präparativ nicht zu fassen, nur gelegentlich zeigte das Mikroskop Krystall-Individuen von tafel-artigem Habitus, die möglicherweise nicht mit dem Tomaten-Farbstoff identisch sind.

Lycopin, von R. Willstätter und H. H. Escher eingehend untersucht, und später von Escher<sup>9)</sup>, sowie von P. Karrer und R. Widmer<sup>10)</sup> aus Hagebutten gewonnen, scheint in der Pflanzenwelt, namentlich in Früchten, ziemlich verbreitet zu sein. Wir werden demnächst einen weiteren Beitrag hierzu liefern.

### Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial: 4 kg frisch gesammelter Beeren wurden mit der Hand, unter Vermeidung allzu starken Druckes, zerquetscht, mit 4 l Methyl- oder Äthylalkohol übergossen und 1 Tag lang stehen gelassen. Es wird dabei kaum eine Spur Farbstoff herausgelöst. Sodann haben wir koliert und die Masse unter frischem Lösungsmittel einen weiteren Tag aufbewahrt. Die so entwässerten Fruchthäute, die noch die meisten Kerne enthalten, lassen sich leicht kolieren und in Leinwand gewickelt auspressen (der Preßsaft scheidet beim Stehen ein farbstoff-reiches, feines Pulver ab, das abgesaugt und zur Hauptmenge gefügt wird). Das noch nasse Material wurde größtenteils von den Kernen befreit und dann auf Sieben, die mit Filtrierpapier bedeckt waren, getrocknet; die Temperatur wird dabei mit Hilfe einer Glühbirne in der Nähe von 35° gehalten.

Nach 2 Tagen erhält man eine rotstichig-braune, brüchige Masse, die sich, da der Rest der Körnchen durch ein Sieb fiel, leicht vermahlen ließ. Das feine Pulver wog z. B. 140 g, entspr. 3.5 Gew.-Proz. der frischen Beeren. Es enthielt (colorimetrisch bestimmt) 1.4 g Lycopin.

### Isolierung des Farbstoffs.

Das oben erhaltene Pulver (140 g) wurde mit 1 l Schwefelkohlenstoff im Verlaufe von 1–2 Stdn. perkoliert. Der Auszug ist tiefviolettrot, er tingiert bläulich und erscheint in der Aufsicht fast schwarz. Schon gegen Ende der Extraktion schießen im Kolben schöne Prismen an, bis zu 1–2 mm Länge. Ohne dieselben abzunutschen, dampften wir bei 35° Außentemperatur im Vakuum, unter Durchperlen von Kohlendioxyd bis zu 100 ccm ein. Auf Zusatz von 4 Raum-Tln. wasser-freien Alkohols schied sich die überwiegende Menge des Farbstoffs fast momentan, in mikroskopischen Stäbchen ab, die abgesaugt, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wurden. Ausbeute 0.92 g = 65.7% des colorimetrisch ermittelten Farbstoffs (1.4 g).

Bei einem größeren Versuch, mit 36 kg Beeren, betrug die Ausbeute 7.5 g an schön krystallisiertem Rohfarbstoff, entspr. 61.5%, der colorimetrisch gefundenen Menge. In beiden Fällen erschienen die Präparate

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta 11, 732 [1928].

<sup>10)</sup> vergl. die Anmerk. 9.

unter dem Mikroskop als vollkommen einheitlich und waren frei von Carotin, sowie von farblosen Begleitern. Die Mutterlauge enthielt reichlich Lycopin, das sich aber nur zum geringen Teil durch Konzentrieren gewinnen ließ (erhalten etwa 0.5 g aus 36 kg Beeren).

Identifizierung: Der rote Farbstoff aus *Tamus* erinnert schon bei einer oberflächlichen Betrachtung an das Lycopin von R. Willstätter und H. H. Escher. Aus viel Petroläther umkrystallisiert, bildet der Körper mit dem unbewaffneten Auge erkennbare violettstichig-rote, meist flache Prismen, deren Länge bei unseren Präparaten meist das 20—25-fache der Breite betrug. Die Krystall-Individuen sind oft paarweise parallel verwachsen, und 10—30 solche Prismen bilden dann schöne, sternförmige Gebilde. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man, daß die hervorragenden Enden verzahnt sind. Die mikroskopische Farbe kann infolge des Violettstichs nicht mit Carotin verwechselt werden. Auch bildet der Farbstoff nie rhombische Täfelchen und ist sehr viel schwerer in Petroläther löslich als das Mohrrüben-Pigment. Bei der Verteilung zwischen Äther-Petroläther und 90-proz. Methylalkohol wandert der *Tamus*-Farbstoff in die Oberschicht.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 168—170° (korr., im Berl-Block, bei 155° eingeführt, Temperatur-Steigerung 3° in der Minute); er ist etwas von der Art des Erhitzens abhängig. Mitunter erhielten wir aber auch sehr schöne, analytisch überprüfte Präparate, deren Schmelzpunkt aus unbekannten Gründen nicht über 164° (korr.) zu treiben war.

Sehr reine Präparate gewinnt man durch Lösen des Lycopins in Schwefelkohlenstoff (1 g in 50 ccm) und Zusatz von Petroläther (400 ccm, unter 50° siedend). Im Verlaufe eines halben Tages ist dann die Flüssigkeit mit glänzenden Krystallen erfüllt, die unter günstigen Bedingungen bis zu 1/2 cm anwachsen. Der trockne Körper besitzt einen ziemlich lebhaften, bronze-artigen Glanz.

Zur Analyse haben wir die Substanz zunächst 2-mal aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol umkrystallisiert und damit, zur Kontrolle der Einheitlichkeit, die folgende Fraktionierung vorgenommen: Einmaliges Umkrystallisieren aus CS<sub>2</sub>-Petroläther ergab das „Präparat I“. Seine Mutterlauge wurde weitgehend eingedampft und mit absol. Alkohol gefällt. Sodann nahmen wir die Fällung erneut in Schwefelkohlenstoff auf, versetzten die Lösung mit 2 Vol. Petroläther und filtrierten erst, nachdem das Anschließen der Krystalle schon begonnen hatte. Aus dem Filtrat wurde „Präparat II“ in Form von glänzenden Krystallen durch Zusatz von absol. Alkohol gefällt. Beide Produkte ließen sich über Phosphorpentoxyd und Paraffin, im vorher mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Exsiccator, zur Konstanz trocknen.

Präp. I: 0.1380 g Sbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.1337 g H<sub>2</sub>O. — Präp. II: 0.1434 g Sbst.: 0.4702 g CO<sub>2</sub>, 0.1387 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.23, 89.42, H 10.84, 10.82.

R. Willstätter und H. H. Escher (l. c.) fanden bei der Analyse von Tomaten-Lycopin, als Durchschnitt von 4 Bestimmungen: C 89.87 und H 10.82, während unsere Mittelwerte 89.83 und 10.83 % betragen. In beiden Fällen sind die Wasserstoff-Zahlen etwas zu hoch.

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch, in Chloroform, K = 3.66): 0.4461 g Sbst. in 16.73 g CHCl<sub>3</sub>: Δ = 0.173°.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Ber. M 536. Gef. M 564.

Willstätter und Escher finden im selben Lösungsmittel: M = 587 bzw. 557, im Durchschnitt 572.

Messungen am Gitter-Spektroskop (5 mg Sbst. in 1 l Schwefelkohlenstoff):

Schichtdicke 20 mm: I. 558..553—538, II. 517—497.5, III. 481.5—468.

„ 10 „ I. 553—538.5, II. 515—498.5, III. 481—468.

Die Messung wurde mit Lycopin aus Tomaten wiederholt und die vollkommene Identität der Spektren durch unmittelbaren Vergleich bestätigt.

Prüfung der Lycopin-Mutterlaugen auf Nebenfarbstoffe:  
a) Spektroskopisch ließen sich keine anderen Farbstoffe als Lycopin nachweisen. Nachdem der Farbstoff-Gehalt colorimetrisch gemessen und einer Konzentration von 5 mg Lycopin/Liter entsprechend eingestellt wurde, fanden wir in Schwefelkohlenstoff:

Schichtdicke 10 mm: I. 553—536.5, II. 515—495, III. 481—467.

Die Ränder der Streifen waren etwas verschwommener, als im Spektrum der aus krystallisiertem Farbstoff bereiteten Lösung.

b) Das Filtrat des Roh-Lycopins ( $\text{CS}_2$  und Alkohol enthaltend) aus 36 kg Tamus-Beeren wurde durch Abdampfen auf das halbe Volumen von Schwefelkohlenstoff befreit, die rötlichbraune alkohol. Lösung (2—3 l) mit je 1 l Äther und niedrig siedendem Petroläther vermengt und der gesamte Farbstoff durch reichlichen Wasser-Zusatz in die obere Schicht geführt, die wir durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom Weingeist befreiten. Zur Beseitigung von fettigen Verunreinigungen ließ man die Flüssigkeit 1 Tag über 50 ccm konz. methylalkohol. Kali stehen, worauf die Lauge durch Ablassen und wiederholtes Auswaschen entfernt wurde. Die klare Lösung haben wir nach R. Willstätter und A. Stoll<sup>11)</sup> mit 90-proz. Holzgeist geschüttelt, der zwar einen kleineren Teil des Pigments aufnahm, denselben aber an Petroläther quantitativ wieder abgab. Ein Farbstoff des Xanthophyll-Typs kann also nicht anwesend sein.

Die mit Natriumsulfat getrocknete äther-petrolätherische Hauptlösung wurde im Vakuum weitgehend eingedampft und mit viel absol. Alkohol vermengt, schließlich im Eisschrank stehen gelassen. Als bald schied sich viel Farbloses ab, im Verlaufe einer Woche erschienen auch Farbstoff-Krystalle. Ihre Menge war gering und betrug schätzungsweise wenige Milligramme. Die tafelige Gestalt der Krystalle erinnert an Carotin, ihre Farbe war teils carotin-, teils lycopin-artig.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Lycopins: Vor einigen Jahren hat S. J. B. Connel<sup>12)</sup> ein Verfahren beschrieben, das Kobaltsulfat-Kaliumbichromat als Standard-Lösung verwendet. In der Mitteilung dürfte versehentlich Petroläther („light petroleum“) als Lösungsmittel stehen, da die Nuance in demselben zu verschiedenen von der bläulichen Vergleichslösung ist. Bei Gebrauch von Schwefelkohlenstoff wird dieser Unterschied ausgeglichen<sup>13)</sup>.

Nach unseren Erfahrungen läßt sich übrigens die Anwendung des Kobaltsalzes umgehen und die Messung mit Hilfe der 0.2-proz. Bichromat-Lösung allein durchführen. Man nimmt die zu untersuchende Substanz in möglichst

<sup>11)</sup> Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin [1913].

<sup>12)</sup> Biochem. Journ. 18, 1127 [1924]; Connel benutzt ein Colorimeter nach R. V. Stanford, Biochem. Journ. 17, 839 [1924], während wir mit dem Apparat von Dubosq messen.

<sup>13)</sup> Diese Bemerkungen haben für den Apparat von Dubosq Geltung.

wenig Schwefelkohlenstoff auf und verdünnt mit Petroläther bis zur ungefähren Farbstärke des Bichromates. Drogen extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff und verdünnt einen aliquoten Teil mit viel Petroläther. Zwischen den Schichtdicken von Lycopin- und Standard-Lösung besteht folgender Zusammenhang:

Lycopin-Lösung (3,6 mg im Liter) .....	49	24 mm
Kaliumbichromat (0,2-proz.) .....	50	25 ..

In gewöhnlichen Colorimeter nach Dubosq können Beobachtungsfehler bis zu  $\pm 2$  Skalenteilen vorkommen.

## 57. P. Harteck: Methode zur Reindarstellung von Stickstoff.

[Aus d. Kaiser-Willhelm-Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Bei den meisten, bisher bekannt gewordenen Darstellungsmethoden für Stickstoff sind die letzten Reste Sauerstoff<sup>1)</sup> und Stickoxyd schwer zu entfernen. Außerdem sind dem aus der Luft gewonnenen  $N_2$  meßbare Mengen Argon beigemengt, welche auf chemischem Wege nicht entfernt werden können. Im folgenden soll nunmehr eine Versuchsanordnung beschrieben werden, mit welcher man in der Lage ist, vollkommen reinen Stickstoff herzustellen.

Bei diesem Verfahren sind die vorher erwähnten Verunreinigungen weder in der Ausgangssubstanz auch nur spurenweise vorhanden, noch können sie sich während des Prozesses bilden. Da die Methode sicher und relativ einfach arbeitet, soll sie im folgenden kurz beschrieben werden.

Das Prinzip des Verfahrens fußt einerseits auf der Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff an einem heißen Katalysator, andererseits auf der Tatsache, daß sich Stickstoff leicht durch abgepumpte flüssige Luft ausfrieren und so von Wasserstoff trennen läßt.

Die Versuchsanordnung ist in Figur I dargestellt. In das Ausfriergefäß A werden aus einer Ammoniak-Bombe etwa 60 ccm flüssigen Ammoniaks kondensiert. Sodann werden etwa 10 ccm  $NH_3$  abgepumpt und 40 ccm in das Ausfriergefäß B hinüberkondensiert. Über dieses wird ein Dewar-Gefäß geschoben, auf dessen Boden etwas Kohlensäure-Schnee liegt, so daß das flüssige  $NH_3$  eine Temperatur von etwa  $-30^\circ$  annimmt (der Sättigungsdruck des  $NH_3$  beträgt bei  $-30^\circ$  900 mm). Dann wird der Glashahn nach dem Quarzgefäß C geöffnet, das mit Nickelpulver gefüllt ist und durch den elektrischen Ofen D auf  $1000^\circ$  geheizt wird. Bei dieser Temperatur liegt das thermische Gleichgewicht  $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$  praktisch vollständig auf der Seite von Stickstoff und Wasserstoff<sup>2)</sup> und stellt sich außerdem bei dieser Temperatur sehr schnell ein. Bei E werden die geringen Mengen Ammoniak mit flüssiger Luft vollständig ausgefroren. Das Gasgemisch strömt ferner durch das Gefäß F, welches zunächst noch nicht gekühlt wird, und verläßt die Apparatur bei H durch ein Quecksilber-Überlaufventil. An dem Strömungsmesser J kann die Strömungsgeschwindigkeit abgelesen werden, welche bei gewöhnlicher Dimensionierung der Apparatur 10 ccm pro Sek. nicht überschreiten soll. Der

<sup>1)</sup> vergl. auch die Methode von H. Kautsky und H. Thiele, Ztschr. anorgan. Chem. 152, 342 [1926], mit der es gelingt, völlig sauerstoff-freien Stickstoff herzustellen, oder Tiede, B. 49, 1742 [1916]. <sup>2)</sup> Haber, Ztschr. Elektrochem. 20, 597 [1914].