

Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird nach dem Trocknen ein weißes, hygroskopisches Pulver erhalten, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Die hohe Viscosität des Pyridin-Salzes einerseits und die Unlöslichkeit des vorgenannten Produktes andererseits veranlaßten uns zu versuchen, aus demselben faden-artige Gebilde darzustellen. Wird eine Lösung des Pyridin-Salzes zu diesem Zweck aus Spinndüsen unter Druck in ein Bariumchlorid- oder -nitrat-Bad gepreßt, so entstehen schöne Fäden, die aber recht spröde sind. Zu ähnlichen unlöslichen Produkten kann man auch durch Fällen einer Pyridinsalz-Lösung mit wasserlöslichen Blei-, Eisen- und Calciumsalzen gelangen, ebenso wie z. B. eine wäßrige Benzidin-acetat-Lösung einen schwerlöslichen Niederschlag gibt. Letzterer zeigt übrigens ein interessantes photochemisches Verhalten. In frischem Zustand rein weiß, verändert er im Sonnenlicht allmählich seine Farbe in rosa, hellgrün und schließlich dunkelblau. Im Anfangsstadium ist dieser Vorgang bei längerer Aufbewahrung des Produktes im Dunkeln noch reversibel. Weiter spaltet dieses Salz beim Kochen mit Alkalien (oder Säuren) leicht wieder den Benzin-Rest ab und gibt dann nach Fällung mit Alkohol wieder das vorerwähnte Alkalisalz des Schwefelsäure-esters.

Es seien an dieser Stelle einige Analysen des Bariumsalzes angeführt, welche zeigen, daß auf ein  $C_6$ -Molekül annähernd 3  $SO_3H$ -Reste entfallen.

0.1875 g Sbst.: 0.8303 g  $CO_2$ , 0.2848 g  $H_2O$ . — 4.950 mg Sbst.: 2.209 mg  $CO_2$ , 0.796 mg  $H_2O$ . — 0.2228 g Sbst.: 0.2376 g  $BaSO_4$ . — 0.1875 g Sbst.: 0.1995 g  $BaSO_4$ . — 5.780 mg Sbst.: 3.378 mg  $BaSO_4$ . — 0.4670 g Sbst.: 0.2709 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_7O_{14}S_3Ba^{1/2}$ . Ber. C 11.90, H 1.17, S 15.89, Ba 34.04.

Gef. C 12.17, 12.08, H 1.80, 1.70, S 14.65, 14.61, Ba 34.39, 34.13.

Aus diesen Analysen errechnet sich das Verhältnis von C:S:Ba = 6:2.78:1.48. Im ersten Reaktionsgang treten also nur schwierig 3  $SO_3H$ -Reste ein. Dies kann jedoch tatsächlich erreicht werden, wenn ein derartiges Produkt neuerlich der Einwirkung des Chlor-sulfonsäure-Pyridin-Reagens ausgesetzt wird. Über die diesbezüglichen Versuche wird noch berichtet werden.

Dem International Education Board sind wir für die Unterstützung eines Teiles dieser Arbeit, sowie für die Möglichkeit einer diesbezüglichen Besprechung mit J. C. Irvine, dem auch hier bestens gedankt sei, zu großem Dank verpflichtet.

### 310. L. Zechmeister und P. Tuzson: Zur Kenntnis des Xanthophylls, I.: Katalytische Hydrierung.

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

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Nachdem die Anzahl der Doppelbindungen im Carotin,  $C_{40}H_{56}$ , durch katalytische Hydrierung festgelegt und die Entfärbung während der Wasserstoff-Aufnahme mit Hilfe des Colorimeters verfolgt worden war<sup>1)</sup>, schien es von Interesse, die Versuche auf das zweite Carotinoid des Blattgrüns auszudehnen. Krystallisiertes Xanthophyll,  $C_{40}H_{56}O_2$ , wurde bekanntlich von

<sup>1)</sup> L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, z. T. mit V. Vrabély, B. 61, 566, 1534 [1928].

R. Willstätter und W. Mieg<sup>2)</sup> gewonnen und beschrieben. R. Willstätter und A. Stoll<sup>3)</sup> haben dann gelehrt, die gelben Pigmente (neben Chlorophyll a und b) quantitativ im Pflanzenmaterial zu bestimmen, mit dem Ergebnis, daß die Menge des Carotins durch das Xanthophyll im Verhältnis 0.6 : 1 übertroffen wird. Während sich in den beiden Bruttoformeln ein überraschend einfacher Zusammenhang offenbart, liegen unseres Wissens keine experimentellen Unterlagen für eine Diskussion über Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede in der Struktur vor.

Eine einfache Möglichkeit bestände darin, daß Carotin durch Anlagerung von je einem Sauerstoff-Atom an zwei Doppelbindungen seines Moleküls in

Xanthophyll überginge, gemäß dem Schema:  $2\text{-CH:CH-} \rightarrow 2\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-CH-}$ . Die nachstehenden Versuche haben jedoch einer solchen Annahme den Boden entzogen, indem sie zeigten, daß Xanthophyll, wie Carotin, 22 Wasserstoff-Atome bindet und somit 11 Doppelbindungen enthält. Dies Ergebnis regte zur Überlegung an, ob Xanthophyll nicht etwa ein Moloxyd des Carotins ist, das den Sauerstoff durch Nebenvalezenzen fesselt:  $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}] \dots \text{O}_2$ . Auch diese Arbeits-Hypothese wurde widerlegt, und zwar durch die Analyse des farblosen Perhydro-Körpers, die die Anwesenheit von zwei O-Atomen scharf anzeigte und auf die Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{O}_2$  stimmte. Wäre der komplexe Ausdruck richtig, so würde man eher einen Kohlenwasserstoff als Hydrierungs-Produkt erwarten.

Eine wichtige Stütze unserer Resultate erblicken wir in einer neuen Arbeit von R. Pummerer und L. Rebmann<sup>4)</sup>. Diese Forscher haben gefunden, daß Carotin bei der Behandlung mit Benzopersäure 8 Atome aktiven Sauerstoffs verbraucht, was 8 Doppelbindungen entspricht. Über Xanthophyll berichten sie: „In genau derselben Weise wie Carotin geprüft, zeigte das Xanthophyll zu unserer großen Überraschung ebenfalls 8 Doppelbindungen und nicht weniger an, wie nach dem Sauerstoffgehalt und der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$  zu erwarten gewesen wäre.“ Während nach Pummerer und Rebmann Carotin und Xanthophyll dieselbe Anzahl von Doppelbindungen enthalten, die mit Hilfe der Prileschajewschenschen Reaktion nachweisbar sind, dehnen wir diese Gleichstellung auf das gesamte ungesättigte System aus. Der Umstand, daß Carotin (wie auch Xanthophyll) weniger Benzopersäure verbraucht, und daß Carotin weniger Halogen rein addiert, als dem aufgenommenen Wasserstoff-Volumen entspricht, führt zu keinem Widerspruch. Denn schon J. Herzig und F. Faltis<sup>5)</sup> finden, daß Bixin, welches 9 Doppelbindungen enthält, nur 10 Halogen-Atome zu binden vermag; auch das von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>6)</sup> entdeckte synthetische Diphenyl-decapentaen addiert 5  $\text{H}_2$ , aber nur 3  $\text{Br}_2$ .

Der Frage, inwieweit auch die Verteilung der 11 Doppelbindungen im Rahmen des Carotin- bzw. Xanthophyll-Moleküls die nämliche ist, versuchten wir durch Aufnahme der colorimetrischen Kurve während der Xanthophyll-Hydrierung näher zu treten, nach einem jüngst beschriebenen Verfahren<sup>7)</sup> dessen Ergebnis aus der Figur auf S. 2005 hervorgeht.

<sup>2)</sup> A. 355, 1 [1907].

<sup>3)</sup> Untersuchungen über Chlorophyll; Berlin, Springer (1913).

<sup>4)</sup> B. 61, 1099 [1928].

<sup>5)</sup> A. 431, 40 [1923]; vergl. R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427, 716 [1928].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 11, 143 [1928].

<sup>7)</sup> B. 61, 1534 [1928].

Diese Figur weist eine so weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Farbstoffe auf, daß die Abweichungen nicht viel größer sind, als bei Parallelversuchen mit demselben Pigment. Verläuft auch die Xanthophyll-Kurve etwas gebogener, so besitzt sie doch typische Carotin-Merkmale: den (fast) geradlinigen Verlauf bis in die Nähe des Punktes  $8 H_2$  und die Farblosigkeit darüber hinaus. Auch das ungesättigte System des Xanthophylls läßt sich also gegenwärtig in zwei Abschnitte teilen, nämlich in eine Reihe von 8 konjugierten Doppelbindungen, die bei der Hydrierung rasch abgesättigt wird, und in drei träger reagierende Doppelbindungen, die an sich keine Farbe hervorrufen<sup>8)</sup>.

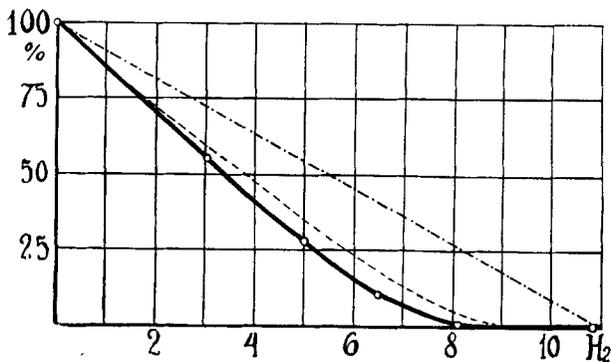


Fig. 1.

Abnahme der Farbstärke bei der katalytischen Hydrierung von Xanthophyll (in Eisessig).

Abzisse: aufgenommener Wasserstoff in Molen; Ordinate: Farbstärke in Prozenten (Ausgangslösung = 100%). Gestrichelt: Kurve für Carotin (in Cyclohexan) unter ähnlichen Bedingungen. Strichpunktiert: theoretisch erwarteter Verlauf für 11 konjugierte Doppelbindungen.

Es sei jedoch in diesem Zusammenhang hervorgehoben, daß die gegebene Deutung der beiden Kurven voraussetzt, daß der von R. Kuhn und A. Winterstein für konjugierte Systeme festgestellte Verlauf der katalytischen Hydrierung (der graphisch eine durchlaufende Gerade ergibt) auch für die vorliegenden komplizierten Gebilde streng gilt. Sollte sich dies in der Folge nicht bewahrheiten, so wird dem in der Theorie natürlich Rechnung zu tragen sein. Die weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten von Carotin und Xanthophyll wird durch diesen Vorbehalt nicht berührt und ebensowenig die Anwesenheit von mindestens 8 konjugierten Doppelbindungen in beiden.

Daß es natürliche Polyen-Pigmente gibt, die sich völlig anders als die beiden Chloroplasten-Farbstoffe verhalten, geht u. a. aus folgender Schilderung von P. Karrer und H. Salomon<sup>9)</sup> hervor, die sich auf den Safran-Farbstoff  $\gamma$ -Crocetin bezieht: „Die rotgelbe Farbe der Lösung ist auch nach Auf-

<sup>8)</sup> Sogar das Dibenzyl-oktatetraen,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH:CH]_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ist nach R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 134, 428 [1928], völlig farblos.

<sup>9)</sup> *Helv. chim. Acta* **11**, 524 [1928].

nahme von ca. 90% der theoretischen Menge Wasserstoff noch nicht merklich abgeblaßt. Zum Schluß der Reaktion wird die Wasserstoff-Aufnahme etwas langsamer, gleichzeitig hellt sich die Lösung zusehends auf, und wenn sie so gut wie farblos geworden ist, ist auch die Absorption von Wasserstoff beendet.“ Der letzte, horizontale Kurven-Abschnitt dürfte hier fehlen. Ein interessantes Gegenstück dazu bildet das Verhalten des Paprika-Farbstoffs Capsanthin,  $C_{34}H_{48}O_3$ , dessen Lösung, wie an anderer Stelle gezeigt wird, bereits beim Eintritt des ersten Wasserstoff-Moleküls fast 40% ihrer Farbintensität einbüßt, trotzdem der Körper 9 Doppelbindungen enthält.

Über Xanthophyll läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Hydrierungs-Versuche die in den Formeln von Carotin und Xanthophyll enthaltene Ähnlichkeit bestätigt und auf eine Identität der ungesättigten Systeme ausgedehnt haben. Durch eine etwaige Umwandlung von Carotin in Xanthophyll im Pflanzenkörper würden die Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffs nicht berührt werden.

Die einfachste Annahme, für das Verhältnis der beiden Farbstoffe besteht gegenwärtig darin, daß Carotin zwei Alkyle, Xanthophyll zwei Alkoxygruppen an entsprechenden Stellen des Moleküls enthält. Da Perhydrocarotin optisch inaktiv ist, Perhydro-xanthophyll aber, wie wir fanden, nach links dreht, müssen die Sauerstoff-Atome eine Lage haben, die Asymmetrie hervorruft bzw. falls Perhydro-carotin doch ein, wenn auch unmeßbar kleines, Drehungsvermögen besitzen sollte, dasselbe in außerordentlichem Maße steigert.

Die dargelegten Ansichten stehen mit der Feststellung von R. Willstätter und W. Mieg in Einklang, daß die O-Atome des Xanthophylls weder Hydroxyl-, noch Carboxyl- oder Carbonyl-Gruppen bilden; nach R. Willstätter und A. Stoll sind sie wahrscheinlich äther-artig gebunden<sup>10)</sup>. Wir versuchen die Anwendung von Reagenzien, von denen eine Spaltung am Sauerstoff zu erhoffen ist. Auch sonst wird die Untersuchung von carotin-artigen und verwandten Farbstoffen im hiesigen Institut fortgesetzt. Ein besonderes Konstitutions-Merkmal von Carotin und Xanthophyll erschwert die Aufstellung der Struktur-Formeln in hohem Maße: es läßt sich nämlich kaum mehr als die Hälfte der 40 Kohlenstoff-Atome durch Hydrierung festlegen, wogegen z. B. 14 von 19 C-Atomen des  $\alpha$ -Croceins, 18 von 25 C-Atomen des Bixins das ungesättigte System tragen<sup>11)</sup>.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Hydrierung.

Das Xanthophyll wurde nach dem Verfahren von R. Willstätter und A. Stoll<sup>12)</sup> aus Brennessel-Mehl (*Urtica urens*) gewonnen, das wir in Chargen von 1–3 kg verarbeiteten. Die aus Methylalkohol auskristallisierten, metallisch glänzenden Täfelchen sind 1- oder 2-mal aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert und im Vakuum, bei Zimmer-Temperatur, zur Gewichtskonstanz getrocknet worden. In diesem Zustande war der Körper

<sup>10)</sup> a. a. O., S. 244.

<sup>11)</sup> vergl. die zitierten Untersuchungen von P. Karrer, ferner von R. Kuhn und ihren Mitarbeitern.

<sup>12)</sup> Untersuchungen über Chlorophyll, S. 237. — R. Willstätter, Die Blattfarbstoffe, Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, Tl. II, S. 1 (1924).

frei von Krystallflüssigkeit, zeigte ein einheitliches mikroskopisches Bild und schmolz bei  $172^{\circ}$  (korr.).

Die katalytische Hydrierung von Xanthophyll gelingt in Äthyl- und Propylalkohol, Äther, Chloroform, Eisessig. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen ist Eisessig angewandt worden, da Äther und Chloroform keine genaue Messung des Gasvolumens zuließen, die Alkohole aber, in Zusammenhang mit einer lästigen Aldehyd-Bildung, den Katalysator leicht desaktivieren. Wegen der ziemlich geringen Löslichkeit des Farbstoffs ist viel Lösungsmittel erforderlich, mit dem die Substanz erst mechanisch durchgearbeitet werden muß. Es hat sich auch als günstig erwiesen, ungewöhnlich große Mengen von Platin-Mohr anzuwenden. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt dann glatt und mit großer Geschwindigkeit. Lösungsmittel und Katalysator werden unmittelbar vor Versuchsbeginn mit Wasserstoff gesättigt. Die Gasbürette war mit angeschmolzenen Zu- und Ableitungsröhren versehen und gestattete Ablesungen auf 0.5—1 ccm genau.

a) 0.8508 g Xanthophyll wurden portionsweise mit wenig kaltem Eisessig im Mörser angerieben und dann mit 270 ccm des Lösungsmittels versetzt. Als wir die feine Suspension rasch auf  $40^{\circ}$  erwärmten, entstand eine klare Lösung, bis auf wenige Klümpchen, die erst später im Verlauf der Umsetzung verschwanden. Beim sofortigen Abkühlen auf Zimmer-Temperatur erfolgte keine Ausscheidung. In Anwesenheit von 1.4 g Platin wurden in den ersten 8 Min. bereits 278 ccm, 18 Min. später insgesamt 410 ccm Wasserstoff aufgenommen; innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stdn. war Volumkonstanz erreicht. Absorbiert: 422 ccm  $H_2$  ( $24.5^{\circ}$ , 756, korr. 730 mm), also 372 ccm, bezogen auf das Normalvolumen. Berechnet: 369.5 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Das Ergebnis entspricht 11.1 Mol. Wasserstoff.

b) 0.7385 g Xanthophyll, 300 ccm Eisessig, 1.0 g Platin. Verbraucht: 357 ccm  $H_2$  ( $23.5^{\circ}$ , 752, korr. 727 mm) oder 314.5 ccm (Normalvolumen); ber. 320.5 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Gef. 10.8 Mol. Wasserstoff.

c) 0.7359 g Xanthophyll, 230 ccm Eisessig, 0.7 g Platin. Versuchsdauer 1 Stde. Absorbiert: 361 ccm Wasserstoff ( $26.5^{\circ}$ , 757.5, korr. 731 mm), entspr. 316.5 ccm bei  $0^{\circ}$ , 760 mm, statt ber. 319.5 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Der Gasverbrauch entspricht rund 10.9 Mol. Wasserstoff.

d) Ein Vorversuch mit nur 0.2478 g Farbstoff, in 50 ccm Eisessig, ergab Folgendes: verbraucht 127.0 ccm  $H_2$  ( $24^{\circ}$ , 751, korr. 725 mm), also 111.3 ccm bei  $0^{\circ}$ , 760 mm; ber. 107.5 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Die gefundene Zahl würde 11.4 Mol. entsprechen.

Der Mittelwert aus a) bis c) beträgt 10.93  $H_2$  und zeigt 11 Doppelbindungen an.

## II. Schrittweise Hydrierung und Colorimetrie.

Gelegentlich des unter b) angeführten Versuches, haben wir dem kürzlich abgebildeten Hydrierkolben<sup>13)</sup> eine Reihe von Flüssigkeitsproben entnommen und dieselben, nach entsprechendem Verdünnen mit eisessig-haltigem Äther, colorimetrisch mit der klaren Ausgangslösung verglichen. Bei den nachstehenden Zahlen ist die, durch die Probenahme verursachte, belanglose Verringerung der reagierenden Substanz schon berücksichtigt. Die Farbstärke der Xanthophyll-Lösung wurde gleich 100% gesetzt.

Aufgenommen ccm $H_2$ , bei $23.5^{\circ}$ , 727 mm ...	0	99.5	164.5	213.5	267	357
Farbstärke in % .....	100	55.5	28	10.5	<0.5	0

<sup>13)</sup> B. 61, 1538 [1928].

Die Lösungen waren, bei zweckmäßig gewählten Verdünnungen, gut vergleichbar, nur bei der vorletzten Probe kamen Unterschiede in der Nuance zur Geltung.

Auch ohne Hilfe des Colorimeters beobachtet man (ähnlich, wie bei Versuchen mit Carotin), daß der Inhalt des Schüttelkolbens bereits lange vor Beendigung der Gasaufnahme farblos und wasserklar geworden ist.

Daß das sonst säure-empfindliche Xanthophyll durch Eisessig unter den angeführten Bedingungen nicht merklich angegriffen wird, geht u. a. aus einer Kontrollprobe hervor, bei der eine Farbstoff-Lösung auf 40° erwärmt und 20 Min. bei dieser Temperatur gehalten wurde, also weitaus länger als bei der Auflösung vor Hydrierversuchen. Der in Äther übergeführte und aus Chloroform-Petroläther umgefällte Körper zeigte unveränderte Eigenschaften, sah unter dem Mikroskop unversehrt aus und schmolz um 2—3° niedriger als das Ausgangsmaterial, was mit Rücksicht auf die bekannte Empfindlichkeit des Schmelzpunktes belanglos ist.

### III. Perhydro-xanthophyll.

Aus den bei den Reduktions-Versuchen erhaltenen Lösungen haben wir den Perhydro-Körper durch Entmischung mit Wasser und Äther und Ausschüttelung mit Äther entfernt. Der Rückstand der vorher mit Bicarbonat entsäuerten und mit Natriumsulfat entwässerten Extrakte wurde in wenig Benzol gelöst, von minimalen Verunreinigungen abfiltriert und im Vakuum eingedampft.

Perhydro-xanthophyll bildet ein farbloses oder höchstens spurenweise gelblich gefärbtes, dickes, wasserklares Öl, das in der Kältemischung nicht erstarrt. Ob es durch längeres Stehen zum Krystallisieren zu bringen ist, können wir noch nicht sagen. Jedenfalls ist die Annahme von P. Karrer und H. Salomon<sup>14)</sup>, daß die mangelnde Krystallisationsfähigkeit von Hexadekahydro- $\gamma$ -crocetin auf der Anwesenheit von Stereoisomeren beruht, auch auf Perhydro-xanthophyll übertragbar<sup>15)</sup>. Die letztere Verbindung ist unvergleichlich besser löslich als der Farbstoff und wird von Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig usw. leicht aufgenommen.

Zur Analyse wurden die Präparate im Vakuum bei 80° zur Konstanz gebracht, wobei die letzten Restchen von zurückgehaltenem Lösungsmittel verdampften.

0.1172 g Sbst.: 0.3488 g CO<sub>2</sub>, 0.1399 g H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 0.3050 g CO<sub>2</sub>, 0.1217 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.27, H 13.31. Gef. C 81.16, 81.07, H 13.36, 13.27.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes geschah kryoskopisch, in Benzol (k = 5.12).

0.2101 g Sbst. in 13.34 g Benzol:  $\Delta$  = 0.143°. — 0.2462 g Sbst. (anderes Präparat) in 12.88 g Benzol:  $\Delta$  = 0.166°.

C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub>. Ber. M 590.6. Gef. M 564, 590, im Mittel 577.

<sup>14)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 517 [1928].

<sup>15)</sup> Ebensovienig ist (nach unveröffentlichten Versuchen) Perhydro-carotin einheitlich. Neben den beschriebenen Nadeln entsteht bei der Hydrierung ein pastenartiger Bestandteil von der gleichen Zusammensetzung, dessen Menge bis zu 75 % steigen kann. Selbst beim sorgfältigsten Arbeiten mit Rein-Carotin gelang es uns nicht, die Ausbeute an den Krystallen über 40—50 % zu steigern.

Drehungsvermögen in Äther:  $[\alpha]_D^{21} = -(100 \times 0.55^0) : (4 \times 1.492) = -9.2^0$ .  
,, Benzol:  $[\alpha]_D^{21} = -(100 \times 0.75^0) : (4 \times 1.912) = -9.8^0$ .

Zum Schluß danken wir dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds für die Unterstützung unserer Versuche.

### 311. Hans Pringsheim und Otto Gerngroß: Über den Einfluß der Desaggregation auf die Eigenfluoreszenz komplexer Naturstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juli 1928.)

Es ist bekannt, daß sehr viele Stoffe, darunter auch komplexe Naturstoffe, wie Cellulose und ihre Derivate<sup>1)</sup>, ferner Proteine und ihre Derivate<sup>2)</sup> eine starke Eigenfluoreszenz zeigen, besonders wenn man sie mit filtriertem, der sichtbaren Strahlen beraubtem, ultraviolettem Licht beleuchtet, wie es in bequemer Form von der Hanauer Analysen-Quarzlampe dargeboten wird, welche ein fast monochromatisches Licht der Wellenlänge 366  $\mu\mu$  liefert.

Mit Studien über die Desaggregation einerseits von Polysacchariden (P.), andererseits von Proteinen (G.) beschäftigt, kamen wir darauf, die Eigenfluoreszenz der Naturstoffe und ihrer Desaggregate zu vergleichen. Dabei beobachtete zuerst Hr. C. Lamm, daß bei einigen Polysacchariden, resp. deren Derivaten, die Verkleinerung des Ballungszustandes mit einem Anstieg der Fluoreszenz einherging. Daraufhin wurden weitere Polysaccharide in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Bei Gelatine ließ sich die fortschreitende Desaggregation geradezu stufenweise durch das Anwachsen der Fluoreszenz verfolgen. Die Unterschiede im Intensitätsgrade der Eigenfluoreszenz waren so deutlich, daß sie durch den bloßen Augenschein mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die verschiedenen Präparate bei den Polysaccharid-Pulvern serienweise nebeneinander auf nicht fluoreszierenden Tontellern zum Zwecke des Vergleichs dem filtrierten Ultraviolettl-Licht ausgesetzt und beobachtet wurden. Bei den Gelatine-Präparaten brachten wir gleichprozentige Lösungen — in Glasröhren eingeschmolzen —, bzw. daraus auf Glasplatten erzeugte Filme etwa gleicher Dicke zur Beobachtung.

Wir geben in den beiden Tabellen auf S. 2010 und 2011 die Ergebnisse unserer Versuche.

Es wäre vielleicht zu erwägen, ob nicht die Zunahme der Eigenfluoreszenz bei zwangsweiser Verkleinerung des Ballungszustandes im Zusammenhang mit einem Freiwerden von Partialvalenzen zu betrachten ist.

<sup>1)</sup> S. J. Lewis, Journ. Soc. Dyers Colourists **34**, 167 [1918], **37**, 200 [1921], **38**, 68, 99 [1922], **40**, 29, 111 [1924]; H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe, Papierfabrikant **24**, 101 [1926].

<sup>2)</sup> O. Gerngroß und M. Schulz, Chem.-Ztg. **1927**, 501.