

Tabelle 3: Dichten einiger Kaliumgermanat-Schmelzen.

Zusammensetzung		$d_4^{20}$ unter Nitro-benzol	T in °
in Molen	in % GeO <sub>2</sub>		
1 K <sub>2</sub> O:1 GeO <sub>2</sub> . . . . .	52.6	3.40	21.5
	64.0	3.28 (unsicher)	21.5
0.5:1 . . . . .	68.9	4.31	21.5
	77.0	3.99	21.5
0.25:1 . . . . .	81.6	4.12	21.5
	84.6	3.86	21.5
	100.0	3.64 (nach Dennis 4)	20.0

Ausnahme des oben erwähnten Gebietes mangelhafter Krystallisationsfähigkeit und des reinen Germaniumdioxys. Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen des zweiten Systems bestand aus reinstem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck p. a.) und GeO<sub>2</sub>, welches durch Hydrolyse von mehrfach destilliertem Germaniumtetrachlorid und scharfem Glühen des hydratischen Produktes erhalten wurde. Auch hier wurde die Zusammensetzung der meisten Schmelzen nach Aufnahme der thermischen Effekte analytisch kontrolliert. Um an Material zu sparen, gingen wir bei den einzelnen Schmelzen bis auf etwa 3 g Gewicht des fertigen Schmelzproduktes herunter und benutzten einen entsprechend dimensionierten Platintiegel.

Der Otavi-Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft, Berlin, sind wir für die Überlassung von Germanit zu großem Danke verpflichtet.

### 115. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Lycopin aus *Solanum dulcamara*.

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

(Eingegangen am 31. Januar 1930.)

Nachdem jüngst die Isolierung von Lycopin aus der *Tamus-communis*-Frucht beschrieben wurde<sup>2)</sup>, wollen wir im folgenden einen weiteren Fall mitteilen, in welchem ein mit dem Tomaten-Pigment identischer Beeren-Farbstoff in präparativem Maßstab gewonnen werden kann.

Die schön dunkelrote Frucht des *Solanum dulcamara* („Bittersüßer Nachtschatten“, Solanaceae) gehört zu den zahlreichen Objekten, über deren Pigment botanische bzw. mikro-chemische und capillar-analytische Beobachtungen vorliegen, während die Reindarstellung und Analyse des Farbstoffs noch aussteht. J. L. W. Thudichum<sup>3)</sup> zählt das Pigment zu den „Luteinen“, F. A. Hartsen<sup>4)</sup> erhielt Krystalle, die er mit denjenigen aus *Tamus* für identisch hält, was auch nach unseren Versuchen zutrifft. Weitere mikro-chemische Angaben stammen von A. W. F. Schimper<sup>5)</sup>, M. Courchet<sup>6)</sup> und T. Tammes<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. d. Ungar. Akademie d. Wiss. am 16. Dez. 1929.      <sup>2)</sup> B. 63, 422 [1930].      <sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. 17, 253 [1869].

<sup>4)</sup> C. 4, 205 [1873]; Compt. rend. Acad. Sciences 76, 385 [1873].

<sup>5)</sup> Jahrb. wiss. Bot. 16, 1 [1885].

<sup>6)</sup> Ann. Sciences nat. bot. [7] 7, 263 [1888]. — Die ältere Literatur zitiert nach L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments. New York [1922].

<sup>7)</sup> Flora 87, 205 [1900].

Die Identität des Solanum- und des Tomaten-Farbstoffes wurde zuerst von W. N. Lubimenko<sup>9)</sup> angenommen und kurz darauf von C. van Wisselingh<sup>9)</sup> in einer ausführlichen mikro-chemischen Arbeit bestätigt. W. N. Lubimenko und W. A. Brilliant<sup>10)</sup> bezeichnen den Farbstoff als „Lycopin  $\gamma$ “ und geben in ihrer Monographie eine mikroskopische Aufnahme wieder; die dort abgebildete Form (sichel-ähnliche, gebogene Einzelkrystalle) haben wir bei unserer Arbeitsweise nie erhalten.

Die Gleichheit des Solanum-Hauptfarbstoffs mit Lycopin, die auch in einer neuen capillar-analytischen Arbeit von H. Kylin<sup>11)</sup> bestätigt wird, ließ sich auf präparativem Wege sicherstellen. Der Lycopin-Gehalt der frischen Frucht beträgt 0.1—0.2 mg in 1 Beere, je nach der Größe (colorimetrisch im Schwefelkohlenstoff-Auszug bestimmt). 1 kg unseres Materials enthielt z. B. 0.46 g Lycopin, den Gesamtfarbstoff als solches gerechnet. Nach dem unten mitgeteilten Verfahren gelingt es, rund 57% des nachgewiesenen Farbstoffs in Form von umkrystallisiertem Lycopin zu fassen. Unsere Ausbeute betrug nämlich 0.26 g aus 1 kg Beeren; insgesamt wurden etwa 5 g Lycopin gewonnen.

Wenn die Pigmente von *Tamus communis* und *Solanum dulcamara* identisch sind, so läßt sich dies von ihren Begleitern nicht sagen. Während bei dem erstgenannten Material ein chemischer Eingriff zur Beseitigung derselben nicht erforderlich war, mußten die Fettstoffe der *Solanum*-Beere zur Erlangung zufriedenstellender Lycopin-Ausbeuten erst verseift werden. Daß dabei nicht etwa chemisch gebundenes Polyen freigelegt wird, geht daraus hervor, daß man einen Teil, etwa  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$  des Gesamt-Lycopins, auch ohne vorhergehende Hydrolyse krystallinisch abscheiden kann.

Über die Nebenfarbstoffe der *Solanum*-Frucht enthält die Literatur einige Angaben. Nach C. van Wisselingh (l. c.) kommt neben dem rot-violetten Lycopin noch ein zweites, orangegelbes Carotinoid vor; H. Kylin (l. c.) nimmt auf Grund von capillar-analytischen Versuchen, wie in der Tomate, auch hier die Anwesenheit von Arumin, Carotin und Xanthophyll an. Keinem dieser Polyene sind wir bei unseren präparativen Versuchen begegnet, was natürlich ihr Vorkommen nicht ausschließt. Da aber das Filtrat der Lycopin-Fraktion (die fast 60% des Pigments ausmacht) noch sehr stark, wenn auch etwas verwischt, das Lycopin-Spektrum liefert, kann die Menge von Nebenfarbstoffen nicht bedeutend sein.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Isolierung des Hauptfarbstoffs.

Je 5 kg frischer Beeren wurden mit der Hand zerquetscht und 2-mal je 2 Tage lang unter je 5 l Alkohol aufbewahrt. Ein Teil des Farbstoffs ging in den Alkohol und war wohl nicht mehr unverseht, da es auf keinem Wege gelang, aus dieser Lösung Krystalle zu isolieren. Die Fruchthäute, die noch einen großen Teil der Kerne enthielten, wurden koliert, bei 35° getrocknet, von den Kernen durch Sieben und Auslese befreit und zu einem braunstichig matt-roten Pulver vermahlen (268 g = 5.4 Gew.-% des Ausgangsmaterials).

<sup>9)</sup> Rév. gén. botan. **25**, 474 [1914].

<sup>9)</sup> Flora **7**, 371 [1915].

<sup>10)</sup> Die Färbung der Pflanzen, Leningrad [1924], S. 99 [russ.].

<sup>11)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **163**, 229, u. zw. 239 [1927].

a) Isolierung des Farbstoffs ohne Einwirkung von Alkali: Das Pulver (268 g) wurde mit 2.6 l Schwefelkohlenstoff perkoliert, im Vakuum möglichst eingengt und mit wasser-freiem Alkohol gefällt. Es schieden sich violettrote Krystalle aus, vermengt mit einem dunkelroten Öl. Wir saugten die ganze Fällung ab und lösten das Öl durch wiederholte Anwendung von niedrigsiedendem Petroläther auf der Nutsche heraus. Die Menge der zurückgebliebenen, schönen Krystalle betrug 0.75 g (33% d. Th.).

Das Verfahren besitzt den Nachteil, daß die Ausbeute, namentlich bei größeren Versuchsmaßstab, unzuverlässig ist. So erhielten wir aus 30 kg Beeren, die in einem Ansatz verarbeitet wurden, nur 2.7 g des krystallisierten Rohfarbstoffs (Ausbeute knapp 20% der berechneten).

b) Isolierung nach vorangehender Hydrolyse der Fettstoffe: 3.7 kg frischer Beeren wurden wie oben auf das Fruchthaut-Pulver verarbeitet und das letztere mit 5 l Äther perkoliert. Die tiefrote Lösung haben wir in 2 Erlenmeyer-Kolben zu 3 l Inhalt, mit je 200 ccm konz. methylalkohol. Kalilauge unterschichtet, bei Zimmer-Temperatur 2 Tage ruhig stehen gelassen. Nachdem die Lauge abgelassen und ihre Reste gewegewaschen waren, haben wir die mit Natriumsulfat getrocknete Farbstoff-Lösung im Vakuum, unter Durchperlen von Kohlendioxyd, vollständig abgedampft, die zurückbleibenden schönen Krystalle in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieselben durch Zusatz von 2 Vol. niedrigsiedenden Petroläthers und viel absol. Alkohol wieder abgeschieden. Ausbeute an dem bereits sehr reinen Präparat: 0.82 g, d. h. 48% d. Th. Im Verlaufe eines anderen Versuches mit 1.2 kg Beeren stieg die Ausbeute auf 57% (0.315 g). Aus der Mutterlauge ließ sich noch etwas Farbstoff gewinnen, der mit der Hauptfraktion identisch war.

## II. Identifizierung als Lycopin.

Krystallform, Löslichkeit und Verhalten waren vollkommen identisch mit den Eigenschaften von Präparaten aus Tamus, sowie aus der Tomate (R. Willstätter und H. H. Escher<sup>12)</sup>). Mitunter erschienen zwar Rohprodukte aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol, die eigenartig aussahen (dicke, kurze Prismen, nicht zu Rosetten gruppiert), sie nahmen jedoch beim Umkrystallisieren die gewöhnliche Form des Lycopins an. Dasselbe gilt für tannenzweig-ähnliche Verwachungen (aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther-Alkohol), die gelegentlich erhalten wurden. Der Schmelzpunkt der besten, nach b) dargestellten Präparate lag bei 174° (korr., im Berl-Block, bei ca. 160° eingeführt; Temperatur-Steigerung 3° in der Min.). Die nach dem Verfahren a) bereiteten Präparate zeigten einen um 2° niedrigeren Schmelzpunkt, bei richtiger Zusammensetzung.

Zur Analyse gelangten folgende Produkte: „Präparat I“, ohne Verseifung gewonnen, aus CS<sub>2</sub>-Alkohol, dann aus CS<sub>2</sub>-Petroläther-Alkohol, schließlich aus CS<sub>2</sub>-Petroläther umkrystallisiert, über Phosphorpenoxyd im vorher mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator getrocknet.— „Präparat II“ nach erfolgter Hydrolyse isoliert und aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther 1-mal umkrystallisiert. Trocknung, wie beschrieben.

0.1130 g Sbst. (Präp. I): 0.3700 g CO<sub>2</sub>, 0.1082 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst. (Präp. II): 0.5181 g CO<sub>2</sub>, 0.1501 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.30, 89.43, H 10.71, 10.63.

<sup>12)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910]; H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotius und des Lycopins. Dissertat., Zürich (1909).

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch, in Chloroform,  $k = 3.66$ ):  
 0.2518 g Sbst. (Präp. I) in 16.32 g  $\text{CHCl}_3$ :  $\Delta = 0.100^\circ$ . — 0.3471 g Sbst. (Präp. II) in  
 14.47 g  $\text{CHCl}_3$ :  $\Delta = 0.167^\circ$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}$ . Ber. M 536. Gef. M 565 und 526, im Mittel 546.

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

Schichtdicke 20 mm: I. 560...553—538 II. 517—497 III. 481.5...468.5.

„ 10 „ I. 554—537 II. 515—497 III. 481...468.

Beim direkten Vergleich mit Tomaten-Lycopin wurde kein Unterschied bemerkt.

Die Mutterlauge des Hauptpräparates (nach Verfahren b) gab folgendes Spektrum  
 (in Schwefelkohlenstoff übergeführt, Lycopin-Konzentration 5 mg im Liter):

Schichtdicke 20 mm: I. 561...555—535 II. 517—491 III. 479...466.

Die Ränder waren hier unscharf, Band III daher schwer zu messen.

Durch Entmischung einer Probe der Endmutterlauge ließ sich kein Xanthophyll  
 nachweisen.

Hrn. Prof. Dr. C. Reuter danken wir für botanische Ratschläge.

## 116. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff: Über die beim acetolytischen Abbau der Cellulose auftretenden höheren Zwischenprodukte.

(Eingegangen am 19. Februar 1930.)

Von Hess und Friese<sup>1)</sup> und gleichzeitig von Bergmann und Knehe<sup>2)</sup>  
 sind bekanntlich beim acetolytischen Abbau der Cellulose krystallini-  
 sche Zwischenprodukte erhalten worden, die von beiden Autoren auf Grund  
 von Gefrierpunkts-Depressionen in Eisessig als Derivate eines Biosans  
 angesprochen wurden. Diese Produkte haben bei der Diskussion über die  
 Konstitution der Cellulose deshalb eine Rolle gespielt, weil ihr Charakter  
 als Biosane nicht gut vereinbar war mit der Annahme, daß sie ein Zwischen-  
 produkt bei der Spaltung einer langkettigen Cellulose zu Cellobiose dar-  
 stellen.

Im Gegensatz zu den Entdeckern haben K. H. Meyer und H. Mark<sup>3)</sup>,  
 sowie Freudenberg und Braun<sup>4)</sup> die sog. Biosane als höhere Saccharide  
 angesprochen. Diese Auffassung ist durch experimentelle Arbeiten von  
 Freudenberg<sup>5)</sup> bewiesen worden. Es handelt sich demnach bei dem sog.  
 Biosan-acetat um ein Gemisch von acetylierten Octo- bis Dekasacchariden.  
 In letzter Zeit sind weitere Arbeiten über diesen Gegenstand  
 von Bergmann und Machemer<sup>6)</sup>, sowie von Hess<sup>7)</sup> und Freudenberg<sup>8)</sup>  
 veröffentlicht worden. Bergmann und Machemer haben sich auf Grund  
 der jodometrischen Molekulargewichts-Bestimmungen für längere Poly-  
 saccharid-Ketten ausgesprochen.

Noch nicht geklärt sind die merkwürdigen Resultate der Molekulargewichts-Bestimmungen, weshalb wir diese Verhältnisse zu klären suchten. Wir werden im folgenden kurz unsere Ergebnisse, soweit sie die Teilchengrößen-Bestimmung betreffen, mitteilen, um damit das Bild dieser Ver-

<sup>1)</sup> A. 450, 40 [1926].

<sup>2)</sup> A. 445, 1 [1925].

<sup>3)</sup> B. 61, 2432 [1928].

<sup>4)</sup> A. 460, 288 [1928].

<sup>5)</sup> B. 62, 385, 1554, 3072 [1929].

<sup>6)</sup> B. 63, 316 [1930].

<sup>7)</sup> B. 63, 518 [1930].

<sup>8)</sup> B. 63, 535 [1930].