

mit Wasser gut aus, verdampfte das Lösungsmittel und reinigte den Rückstand durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Lösungsmittel Petroläther).

Das Chromatogramm zeigte zuoberst eine kleine dunkelbraune Zone, hierauf eine graue Hauptschicht, zuunterst zwei schmale violette und gelbe Bänder. Die Hauptschicht wurde einer zweiten chromatographischen Reinigung unterworfen, hierauf eluiert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet.

Diese Verbindung, das 2,5,7,8-Tetramethyl-2-[4',8'-dimethylnonyl]-6-oxychroman, ist ein viskoses Öl, das wie α -Tocopherol Silbernitrat und Goldsalze schon in der Kälte reduziert und auch in den übrigen Eigenschaften jener Verbindung sehr ähnlich ist.

$C_{24}H_{40}O_2$	Ber. C 79,93	H 11,19%
	Gef. „ 79,73	„ 11,10%

Das Absorptionsspektrum weist bei $292\text{ m}\mu$ ein Maximum, bei $253\text{ m}\mu$ ein Minimum auf.

Das Allophanat der Verbindung, in üblicher Weise bereitet, schmolz bei 170° .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

183. Eigenschaften kolloider Carotinlösungen

von P. Karrer und W. Straus.

(28. X. 38.)

Im Hinblick auf den Umstand, dass Carotinoide als Pigmente der Retina beim Sehakt eine Rolle spielen, gewinnt die Untersuchung ihres Verhaltens bei Belichtungsvorgängen erhöhtes Interesse. Bisher liegen wenige Erfahrungen darüber vor. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von *Brunner, Baroni* und *Kleinau*¹⁾, in der gezeigt wurde, dass ein Carotinadsorbat an Aluminiumoxyd in spektroskopischer Hinsicht und in bezug auf Lichtempfindlichkeit mit dem Sehpurpur Ähnlichkeit aufweist.

Unsere vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Verhalten des α - und β -Carotins in kolloidaler wässriger Lösung gegenüber dem Licht. Es soll gezeigt werden, dass der Charakter der Absorptionsspektren, die Lage der Absorptionsmaxima und die Lichtempfindlichkeit kolloidaler Carotinlösungen sehr stark vom Dispersitätsgrad abhängen und dass bei bestimmtem Zerteilungsgrad die Temperatur- und Lichtempfindlichkeiten der Pigmente erstaunlich gross werden; diese Ausbleichvorgänge, die Licht und Temperaturerhöhung beschleunigen, sind Oxydationsprozesse, die bei völligem Sauerstoffausschluss nicht beobachtet werden.

¹⁾ Z. physiol. Ch. 236, 257 (1935).

α -Carotin.

α -Carotin lässt sich von den bisher untersuchten Carotinoiden am leichtesten in wässrige Lösung bringen; auch bei grösserer Konzentration neigt es wenig zum Ausflocken. Solche wässrigen, kolloidalen Carotinlösungen wurden stets in der Weise bereitet, dass man das Pigment in Aceton löste, diese Lösung in Wasser (bzw. in besonderen Fällen in wässrige Natriumcholatlösung, Eiweisslösung usw.) eingoss und das Aceton im Vakuum verdampfte.

Spektren. Die untersuchten kolloidalen α -Carotinlösungen wurden gewöhnlich mit Wasser, nicht mit Natriumcholatlösung bereitet. Die Lage der langwelligsten Bande in ihren Absorptionsspektren variierte zwischen 510 $m\mu$ und 490 $m\mu$, die der kurzwelligeren Bande zwischen 465 $m\mu$ und 460 $m\mu$. Eine Lösung mit Max. 490 $m\mu$ ist gelb und klar, eine solche mit Max. 510 $m\mu$ trüb, in der Aufsicht grün, in der Durchsicht rötlich gelb. Die verschiedenen Farben in Aufsicht und Durchsicht sind für die trüben Lösungen charakteristisch. Lösungen mit langwelligstem Maximum zwischen 510 $m\mu$ und 490 $m\mu$ zeigen Übergänge: Trübung und rötlicher Farbton nehmen mit dem Anstieg der Wellenlänge zu.

Die 3 Banden eines α -Carotinspektrums in Wasser zeigen viel grössere Unterschiede in der Breite und Stärke der einzelnen Banden als solche der Carotinspektren in organischen Lösungsmitteln. So nimmt z. B. bei gelben wässrigen α -Carotinlösungen (langwelligstes Max. 490 $m\mu$) die Absorptionsstärke jeder Bande von Grün nach Violett zu, bei rötlichen, gröber dispersen Lösungen (langwelligstes Max. 510 $m\mu$) ist es umgekehrt. Bei den gelben Lösungen ist also die kurzwelligste Bande (430 $m\mu$) die stärkste, während diese in roten Lösungen nur als Schatten erscheint. Dafür ist in letzterem Fall die langwelligste Bande die stärkste geworden. Bei in der Mitte liegenden Absorptionsbanden (Max. der langwelligsten Bande ca. 500 $m\mu$) sind diese Verschiedenheiten ausgeglichen; hier erscheinen die drei Banden bei Betrachtung im Spektroskop dem Auge ungefähr gleich stark. Diese Spektren sind denjenigen in organischen Lösungsmitteln ähnlich.

Noch langwelligere Spektren als die bisher beschriebenen erhält man, wenn man Natriumcholatlösung anstatt Wasser zur Bereitung der kolloidalen α -Carotinlösungen benützt. Die langwellige Bande kann hierbei bis 530 $m\mu$ verlagert sein, während die Bande im Blau zwischen 470 und 465 $m\mu$ variiert. In solchen Fällen ist auch der Unterschied in der Stärke der Absorptionsbanden beträchtlich: die Bande im Grün ist viel intensiver als die im Blau, diejenige im violetten Spektralbereich gar nicht mehr sichtbar; eine Bande übernimmt somit auf Kosten der anderen die Hauptabsorption.

Gelegentlich haben wir bei Bereitung kolloider α -Carotinlösungen mittelst Natriumcholatlösung solche erhalten, deren Spektren gewissermassen Kombinationen der beiden vorerwähnten Typen sind und vier Maxima aufweisen: 530, 496, 461, 430 $m\mu$. Die zweite Bande (496 $m\mu$) war sehr schwach, die übrigen unter sich von ungefähr gleicher Stärke; hierin unterscheiden sie sich von den zuvor erwähnten Spektren mit langwelligen Maxima.

Licht- und Temperatur-Empfindlichkeit. Die auffallendste Eigenschaft kolloider, wässriger α -Carotinlösungen ist deren leichte Oxydierbarkeit, die durch Temperaturerhöhung und Licht noch ausserordentlich verstärkt wird. Die trüben, rötlichen (nieder dispersen) Lösungen übertreffen die gelben um das Mehrfache in der Empfindlichkeit gegen Licht und Wärme.

Zur genaueren Erfassung dieses Sachverhaltes haben wir mit dem Leifophotometer kolorimetrische Messungen gemacht (Bestimmung des Extinktionsmoduls) und die Bleichungsvorgänge in Ausbleichkurven dargestellt. Die erhaltenen Kurven geben aber die wirklichen Verhältnisse nur annähernd wieder. Zur Erzielung einwandfreier Kurven müsste die Konzentration des Farbstoffs den gemessenen Extinktionen proportional sein. Für die klaren Carotinlösungen dürfte dies annähernd gelten, nicht aber für die trüben (nieder dispersen). Immerhin geben unsere Ausbleichkurven den Bleichverlauf nicht allzu schlecht wieder, weil die Abnahme des Trübungsgrades und der Farbintensität meist parallel gehen. Am wenigsten trifft dies für die untersten Abschnitte der Kurven zu. Die trüben Lösungen bleiben nämlich noch trüb, wenn sie praktisch schon entfärbt sind und werden erst nachher ganz klar. Diese Lösungen sind also in späteren Stadien der Belichtung stärker entfärbt als die Kurven zu erkennen geben. Bei vergleichenden Untersuchungen von trüben und klaren Lösungen lässt sich die totale Ausbleichung oft besser durch das Auge als durch die Bestimmung des Extinktionsmoduls feststellen.

Fig. 1 und 2 zeigen die Ausbleichkurven dreier 0,001-proz. Lösungen von α -Carotin (in Wasser), deren langwelligste Absorptionsbanden bei 497 $m\mu$ bzw. 502 $m\mu$ bzw. 507 $m\mu$ lagen. Sie wurden unter gleichen Bedingungen mit Lampen belichtet. Die Temperatur lag ziemlich konstant bei 30°, Temperatur der Dunkelproben 20° bzw. 38°. Man erkennt aus den Kurven die starke Zunahme der Licht- und Temperaturempfindlichkeit mit Verschiebung des Spektrums nach längeren Wellenlängen. — Bei diesem Versuch haben wir den beträchtlichen Einfluss der Temperatur zum ersten Male festgestellt, daher wurde bei den folgenden Messungen die Temperatur tief gehalten bzw. Licht- und Dunkelproben bei gleicher Temperatur zu halten versucht.

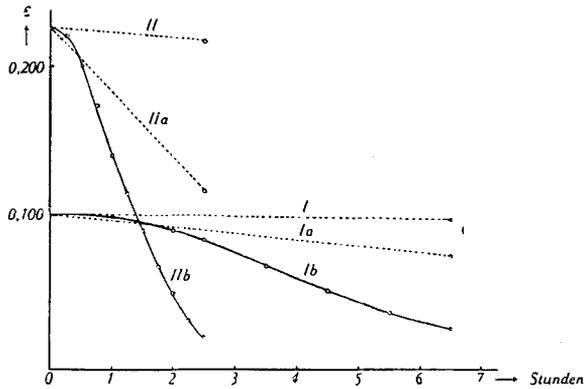


Fig. 1.

0,001-proz. α -Carotin-Lösungen I. Absorpt.-Max. 497, 464 $m\mu$

Kurve I: Lösung im Dunkeln bei 20°

„ Ia: „ „ „ bei 38°

„ Ib: „ „ belichtet (Lampe) bei 30°

0,001-proz. α -Carotin-Lösungen II. Absorpt.-Max. 502, 465 $m\mu$

Kurve II: Lösung im Dunkeln bei 20°

„ IIa: „ „ „ bei 38°

„ IIb: „ „ belichtet (Lampe) bei 30°

ϵ = Extinktionsmodul

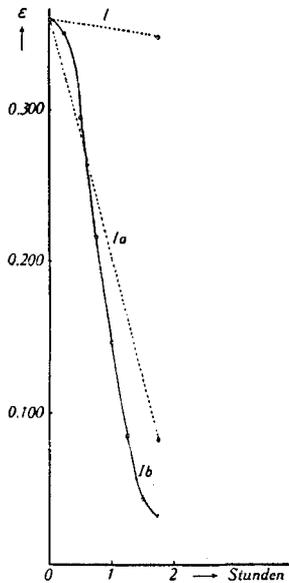


Fig. 2.

α -Carotinlösung, 0,001-proz., Absorpt.-Max. 507, 466 $m\mu$

Kurve I: Lösung im Dunkeln bei 20°

„ Ia: „ „ „ bei 38°

„ Ib: „ „ belichtet bei 30°

Fig. 3 gibt die Bleichkurven zweier 0,0005-proz. α -Carotinlösungen, deren langwelligste Maxima bei 506 m μ bzw. 492 m μ lagen. Belichtung durch Sonne, Temperatur 15° (Eiskühlung). Die erste Lösung war schon nach 10' völlig ausgebleicht, die zweite benötigte dazu mehr als eine 1/2 Stunde.

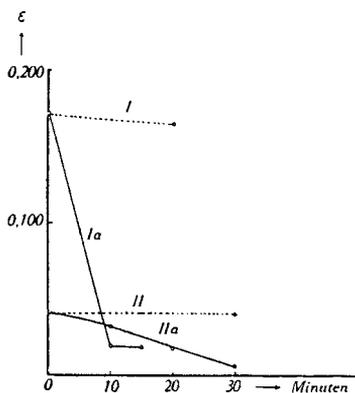


Fig. 3.

- α -Carotinlösung I 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 506, 465 m μ
 Kurve I: Lösung im Dunkeln bei 15°
 „ Ia: „ durch Sonne belichtet bei 15°
 α -Carotinlösung II, 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 492, 460 m μ
 Kurve II: Lösung im Dunkeln bei 15°
 „ IIa: „ belichtet (Sonne) bei 15°

Fig. 4 betrifft zwei α -Carotinlösungen in wässriger Natriumcholatlösung. Absorptionsmaxima 530, 496, 461, 430 m μ bzw. 497, 461, 430 m μ . Sonnenbelichtung, teils wolzig. Temperatur 15° C. Natriumcholat hemmt den Bleichungsvorgang (Oxydationsprozess), daher hier die geringere Ausbleichungsgeschwindigkeit gegenüber der Fig. 3; auch war die Belichtung etwas weniger intensiv. Lösung I (langwelliges Spektrum) war nach 25 Minuten entfärbt, Lösung II nach 100 Minuten noch deutlich gelb.

β -Carotin.

Spektren. Die Kolloidteilchen des β -Carotins haben geringeren hydrophilen Charakter als diejenigen des α -Carotins und neigen stärker dazu, aus kolloiden wässrigen Lösungen auszufallen.

Die Maxima der langwelligsten Bande können je nach dem Dispersitätsgrad zwischen 510 m μ und 535 m μ liegen; die zweite Bande tritt zwischen 475 m μ und 488 m μ auf. Lösungen mit kurzwelligeren Spektren sehen gelb, solche mit langwelligerer Absorption rot aus. In einzelnen Versuchen wurden gelbe Lösungen mit langwelligstem Absorptionsmaximum bei 506 m μ und rote mit langwelligster Bande bei 540 m μ erhalten.

Die in durchfallendem Licht roten β -Carotinslösungen sehen im auffallenden Licht gelb bis gelborange aus; die Farbe des *Tyndall*-Reflexes ist gelb, nach partieller Belichtung bisweilen grün. Der Trübungsgrad steigt mit der Zunahme der Langwelligkeit der Absorptionsbanden bis zu einer gewissen Grenze an.

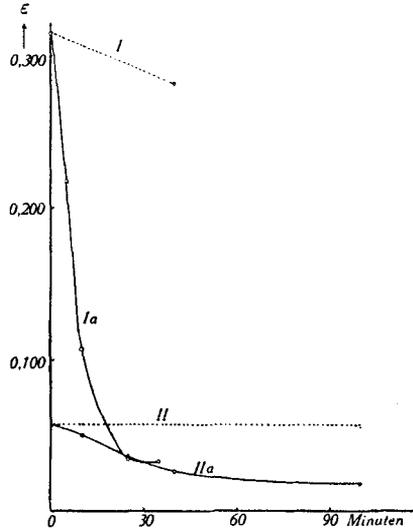


Fig. 4.

α -Carotinslösung I, 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 530, 496, 461 $m\mu$ (mit Natriumcholatlösung)

Kurve I: Lösung im Dunkeln bei 15°

„ Ia: „ durch Sonne bestrahlt, 15°

α -Carotinslösung II, 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 497, 463 $m\mu$

Kurve II: Lösung im Dunkeln

„ IIa: „ durch Sonne bestrahlt, 15°

Bezüglich der Unterschiede in der Intensität und Breite der Absorptionsbanden des β -Carotins gilt Ähnliches wie für die α -Carotinspektren.

Licht- und Temperatur-Empfindlichkeit. Die Licht- und Temperaturempfindlichkeit der kolloiden β -Carotinslösungen erwiesen sich viel geringer als die der α -Carotinslösungen; auch die Beständigkeitsunterschiede zwischen gelben und roten Lösungen waren weniger ausgeprägt. Fig. 5 und 6 geben Beispiele solcher Versuche.

Fig. 5 enthält die Bleichkurven dreier 0,0005-proz. β -Carotinslösungen mit den langwelligsten Absorptionsmaxima 535 $m\mu$ bzw. 525 $m\mu$ bzw. 514 $m\mu$. Sonnenbelichtung, teils wolzig. Temperatur 20°. Die roten Lösungen wurden etwas schneller ausgebleicht als die gelbe.

Fig. 6 gibt die Bleichkurve zweier β -Carotinlösungen mit den langwelligsten Maxima 532 $m\mu$ bzw. 506 $m\mu$ wieder. Belichtung mit 4 Lampen à 200 Watt. Die rote (geringer disperse) Lösung war auch hier lichtempfindlicher als die gelbe.

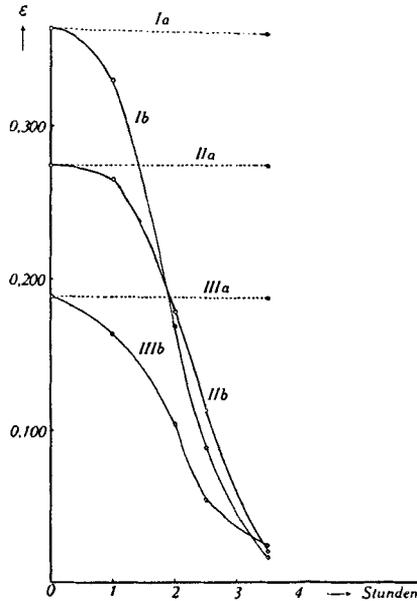


Fig. 5.

β -Carotinlösung, 0,0005-proz.

- Lösung I: Abs.-Max. 535, 486 $m\mu$
 „ Ia: im Dunkeln
 „ Ib: durch Sonne bestrahlt (teils wolkig)
 Lösung II: Abs.-Max. 525, 482 $m\mu$
 „ IIa: im Dunkeln
 „ IIb: durch Sonne bestrahlt (teils wolkig)
 Lösung III: Abs.-Max. 514, 475 $m\mu$
 „ IIIa: im Dunkeln
 „ IIIb: durch Sonne bestrahlt (teils wolkig)
 Temperatur 20°

Bereitung der kolloiden Carotinlösungen.

Sowohl bei Bereitung von α - wie von β -Carotinlösungen wurden jeweils 2 mg Carotin in 10 cm^3 Aceton gelöst und diese Lösungen in Wasser bzw. wässrige Natriumcholatlösung eingegossen.

a) rote Lösungen: Man vermengt obige Acetonlösung mit dem halben Volumen Wasser bzw. 4-proz. Natriumcholatlösung und destilliert hierauf das Aceton unter Erwärmen im Vakuum ab. Die roten β -Carotinlösungen haben wir oft vor dem Abdestillieren des Acetons mit Wasser verdünnt, bei der Bereitung roter α -Carotin-

lösungen wurde dies zwecks Erzielung hoher Konzentrationen unterlassen.

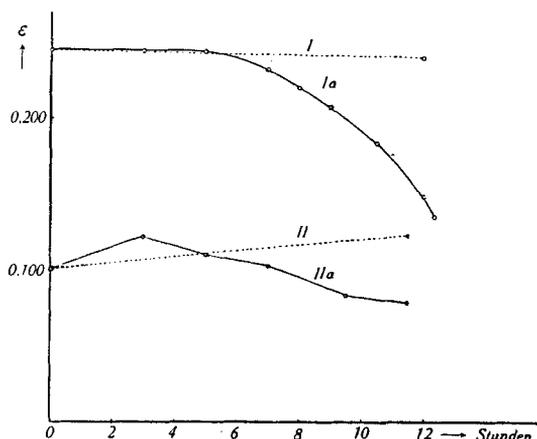


Fig. 6.

β -Carotinlösung I, 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 532, 485 $m\mu$

Kurve I: Lösung im Dunkeln (27°)

„ Ia: „ mit Lampen beleuchtet, 27°

β -Carotinlösung II, 0,0005-proz., Absorpt.-Max. 506, 470 $m\mu$

Kurve II: Lösung im Dunkeln (27°)

„ IIa: „ mit Lampen beleuchtet, 27°

Während der Bereitung der roten β -Carotinlösungen fällt häufig ein kleiner Anteil des Carotins aus, geht jedoch bei dem nachfolgenden Erwärmen der Lösung im Vakuum zwecks Entfernung des Acetons wieder in Lösung.

b) rotgelbe Lösungen: man vereinigt die Carotin-Acetonlösung mit dem gleichen Volumen Wasser bzw. $\frac{1}{2}$ Volumen Wasser und $\frac{1}{2}$ Volumen 4-proz. Natriumcholatlösung und vertreibt hierauf das Aceton.

c) gelbe Lösungen: Vermischen der Carotin-Acetonlösung mit den zwei bis zehnfachen Volumen Wasser bzw. Wasser + Natriumcholatlösung.

Bei vergleichenden Ausbleichungsversuchen wurde dafür gesorgt, dass Natriumcholat in allen Lösungen in gleicher Menge vorhanden war, sofern dieses überhaupt Anwendung fand. Es ist dies deswegen notwendig, weil Natriumcholat den Ausbleichungsvorgang beeinflusst.

Die Verschiebungen der Absorptionsbanden in kolloidalen Carotinlösungen.

Bei der Belichtung sog. „roter“ kolloider Carotinlösungen, d. h. solcher, die langwellig absorbieren, tritt nach kurzer Sonnenbelichtung (d. h. nach wenigen Minuten) Farbumschlag nach Gelb ein,

was mit der Verlagerung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellenlängen verbunden ist. So geht z. B. eine α -Carotinslösung, deren Absorptionsmaxima bei 525, 470 $m\mu$ lagen, in eine solche über, die bei 500, 465 $m\mu$ maximale Absorption besitzt. Sehr wahrscheinlich ist diese spektrale Änderung auf den oxydativen Abbau des Carotins zurückzuführen.

Ein umgekehrter Farbumschlag von gelb nach rot erfolgt bei Zusatz verschiedener Elektrolyte (Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, Eisen(II)-sulfat, Essigsäure, Phosphatpuffer etc.) zu kolloidalen Lösungen von α - bzw. β -Carotin. Dieser Vorgang ist augenscheinlich eine durch die Ionen bedingte Herabsetzung des Dispersitätsgrades des Pigments, die nach den vorstehenden Ausführungen stets mit einer Verlagerung der Absorptionsbanden gegen den langwelligen Spektralbereich verbunden ist. Die Vergrößerung der kolloiden Carotinpartikel wirkt sich in der Ausbildung des Absorptionsspektrums aus; die Lage, Intensität und Breite der langwelligsten Bande kann direkt als Mass des Dispersitätsgrades der kolloiden Carotinteilchen angesehen werden.

Dass kolloide Carotinslösungen auch spontane Änderungen ihres Dispersitätsgrades durchmachen können, wobei spektrale Änderungen eintreten, ist selbstverständlich und wurde von uns häufig beobachtet.

Hemmung der Oxydation kolloider Carotinslösungen.

Die durch Belichtung und Temperaturerhöhung begünstigte Oxydation kolloider Carotinslösungen lässt sich durch Zusatz verschiedener Stoffe unterbinden. Besonders wirksam sind z. B. Ascorbinsäure sowie Lecithin. Nach Zusatz eines dieser Stoffe verändert sich die Carotinslösung auch bei stundenlanger Sonnenbelichtung nicht merklich. Die genannten Zusätze wirken hier als kräftige Antioxydationsmittel.

Sauerstoff übertragende Wirkung kolloider Carotinslösungen.

Eine kolloide Carotinslösung vermag während der Belichtung Benzidin (als salzsaures Salz zugesetzt) zu Benzidinblau zu oxydieren, das sich mit Äther extrahieren lässt¹⁾. Durch Zugabe von Gelatine und *d,l*-Alanin zu den belichteten Carotinslösungen wurde die Autoxydationsgeschwindigkeit des Carotins gesteigert. Es soll noch geprüft werden, ob Oxydation von Amininen durch belichtetes Carotin stattfinden kann, wie das bei Chlorophyll nachgewiesen wurde (*Gaffron*)²⁾.

¹⁾ Vgl. das ähnliche Verhalten des Chlorophylls, *Noack*, *Naturw.* **14**, 383 (1926).

²⁾ *Gaffron*, *Bioch. Z.* **179**, 157 (1926); *B.* **60**, 2229 (1927).

Ursachen der verschiedenen Lichtempfindlichkeit kolloider Carotinlösungen.

Unter den verschiedenen möglichen Faktoren, welche die Photooxydation kolloider Carotinlösungen beeinflussen, ist die Absorption des Lichtes durch das kolloidè Pigment sehr wahrscheinlich ein besonders wirksamer Faktor. Wenn diese Annahme zutrifft, so sollten grob disperse, rote Carotinlösungen durch diejenigen Wellenlängen, die sie absorbieren, schneller gebleicht werden als gelbe, hoch disperse, die in einem anderen Wellenbereich ihre Hauptabsorption zeigen, und umgekehrt.

Zur Prüfung dieser Frage haben wir Versuche ausgeführt, die darauf beruhen, die Carotinlösungen, die gebleicht werden sollen, selbst als Lichtfilter zu benutzen. Fällt z. B. durch eine rote Carotinlösung filtrierte Licht gleichzeitig auf eine rote und eine gelbe Lösung, so ist ein Unterschied in der Wirkung zu erwarten: nach Filtration durch eine rote Lösung sollte die gelbe schneller ausbleichen und umgekehrt. Die als Lichtfilter benutzten Carotinlösungen dürfen dabei natürlich selbst nicht wesentlich ausbleichen, was man, wie früher erwähnt, durch Zusätze von Ascorbinsäure erreichen kann.

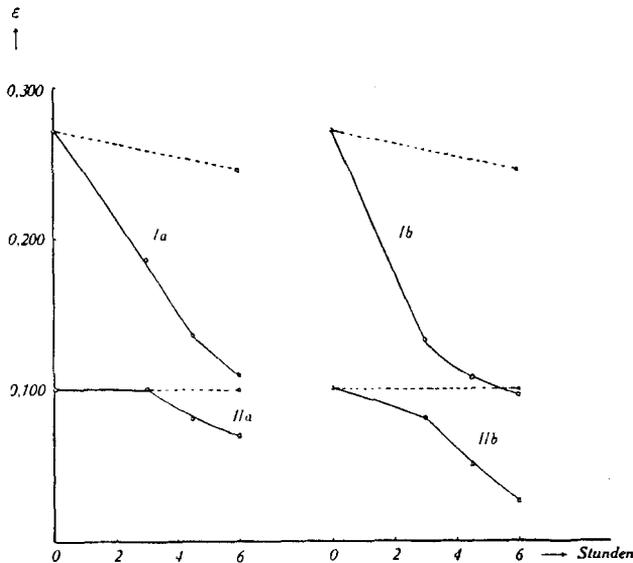


Fig. 7a.

Fig. 7b.

Versuch mit filtrierte Licht.

Fig. 7a: Gelbe Filterflüssigkeit

Fig. 7b: Rote Filterflüssigkeit

Carotinlösungen Ia und Ib: 0,0005-proz. Abs.-Max. 529, 485 mμ

Carotinlösungen IIa und IIb: 0,0005-proz. Abs.-Max. 506, 473 mμ

Sonnenbestrahlung, 20°

Dunkelkurven gestrichelt

Die Versuche führten allerdings nur für die gelben Lösungen zu einem Ergebnis, das im Sinn des erwarteten Effektes gedeutet werden kann. Fig. 7 zeigt die aufgenommenen Ausbleichkurven, Fig. 7a mit gelbem, Fig. 7b mit rotem Flüssigkeitsfilter. Man bemerkt, dass die gelbe Carotininlösung, die durch das Gelbfilter bestrahlt wurde, bedeutend weniger ausgebleicht war (nach 6 Stunden zu 30%) als die gelbe Lösung, die durch das Rotfilter bestrahlt worden ist (nach 6 Stunden zu 75%). Dagegen waren die beiden roten Carotininlösungen annähernd gleich stark gebleicht; ob dies mit der grossen Labilität dieser dispersen Phase, die, wie oben erwähnt wurde, leicht in die gelbe Kolloidlösung übergeht, zusammenhängt, muss dahingestellt bleiben.

Da für das Gelingen des Versuches das genaue Einhalten der Versuchsbedingungen notwendig ist, seien diese im folgenden angeführt. Die Filterflüssigkeiten mussten so eingestellt werden, dass sie innerhalb der möglichen Sonnenbelichtung von 8 Stunden gerade eine Bleichung der Lösungen erlaubten. (Je konzentrierter sie waren, um so deutlicher musste der Effekt werden.) Dabei musste die Bleichung in den beiden Versuchsserien möglichst parallel gehen. Um diese optimalen Bedingungen zu erreichen, wurde nach früheren Versuchen angenommen, dass die gelbe Filterlösung etwa den Extinktionsmodul 0,15, die rote 0,3 haben müsste. Der vorliegende Versuch bestätigte dann die Richtigkeit der Annahme. Als oxydationsverhindernder Zusatz zu den Filterlösungen diente Ascorbinsäure.

Die zur Bestrahlung verwendete gelbe Carotininlösung besass die Absorptionsmaxima 506, 473, 435 $m\mu$, Carotingehalt 0,0005%. Die gelbe Carotin-Filterlösung zeigte dasselbe Absorptionsspektrum, war aber konzentrierter. Extinktionsmodul 0,151; nach 6 Stunden Sonnenbelichtung war ihre Extinktion noch 0,138, also sehr wenig geändert.

Die bestrahlte rote Carotininlösung hatte die Absorptionsmaxima 529, 485, 448 $m\mu$, Carotingehalt 0,0005%. Die gleiche Lösung wurde auch als rotes Carotinfiter verwendet. Deren Extinktionsmodul war nach 6 stündiger Sonnenbestrahlung von 0,298 auf 0,286 zurückgegangen.

Kolloides Carotin in Eiweiss- und Lipoid-lösungen.

In Anwesenheit von Albumin verliert kolloides Carotin seinen Lipochromcharakter und nimmt den eines Chromoproteids an. Es wird in organischen Lösungsmitteln unlöslich, dafür löst es sich in Wasser. Durch Eiweissfällungsmittel sowie durch Erhitzen wird es quantitativ mit dem Eiweiss zusammen gefällt.

Das Spektrum einer kolloiden Carotininlösung im sichtbaren Spektralbereich bleibt bei Zusatz von Albumin unverändert; die einmal vorhandene Teilchengrösse, welche die Lage der Absorptions-

maxima beeinflusst, bleibt somit auch nach Albuminzusatz erhalten.

Beispiele: In 20 cm³ einer 0,003-proz. β -Carotinelösung mit Absorptionsmaxima 510, 475 m μ wurde 1 g Serum-Albumin gelöst. Das Spektrum erfuhr keine Veränderung. Nun wurde das Eiweiss durch Ammoniumsulfat ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Hierbei ging das Carotin quantitativ in den Niederschlag. Der braune Eiweiss-Carotin-Niederschlag wurde im Exsikkator vollständig getrocknet. Das staubtrockene Pulver löste sich in Wasser wieder vollständig, und die Lösung hatte ein unverändertes Absorptionsspektrum (510, 475 m μ). Aus dem trockenen Niederschlag liess sich das Carotin weder mit Chloroform noch mit Alkohol extrahieren. Versetzte man jedoch die wässrige Lösung mit Alkohol, so erfolgte Koagulation des Albumins und Carotin blieb in der alkoholischen Lösung.

Wir wiederholten den Versuch mit einer roten kolloiden Carotinelösung (Absorptionsmaxima 535, 485 m μ). Der durch Ammoniumsulfat ausgefällte, rosarote Niederschlag, der das gesamte Carotin enthielt, löste sich nach vollständigem Trocknen in Wasser wieder leicht auf. Das Spektrum war wieder unverändert: 535, 485 m μ .

Lecithinhaltige Lösungen von kolloidalem β -Carotin haben wir in zweierlei Arten hergestellt. Im einen Fall wurde Lecithin in kolloider wässriger Lösung der kolloiden Carotinelösung zugesetzt; dabei blieb das Carotinspektrum unverändert. Im zweiten Fall lösten wir Lecithin in einer alkoholischen Lösung von β -Carotin, gossen in Wasser und destillierten den Alkohol im Vakuum ab. Man erhielt so klare, braungelbe Lösungen mit scharfem, sehr kurzwelligem Absorptionsspektrum: 487, 456 m μ .

Löst man in dieser kolloiden Carotin-Lecithin-Lösung genügend Albumin (z. B. auf 1 mg Pigment und 20 mg Lecithin 1,5 g Albumin), so nimmt das Carotin wieder die Löslichkeitseigenschaften eines Chromoproteins an: der mit Ammoniumsulfat erzeugte und nachher getrocknete Niederschlag, der den gesamten Farbstoff enthält, löst sich in Wasser mit unverändertem Absorptionsspektrum auf; dagegen entziehen ihm Chloroform oder Benzol das Pigment nicht. Wird dagegen die Lipoidmenge erhöht, das Albumin jedoch vermindert (z. B. 1 mg Carotin, 150 mg Lecithin, 1 g Albumin), so ist die getrocknete Ammoniumsulfatfällung in Wasser kaum mehr löslich, dagegen leicht in Chloroform.

Das Verhalten solcher, Eiweiss und Lipoide enthaltender kolloider Carotinelösungen erinnert an dasjenige der Serumcarotinoide, die insbesondere *Palmer*¹⁾ studiert hat: die Lichtempfindlichkeit

¹⁾ L. S. Palmer, Carotinoids and related Pigments. New-York 1922. S. 208. — Palmer und Leroy, J. Biol. Chem. **23**, 261 (1915).

ist in beiden Fällen gering, in Gegensatz zu kolloiden Carotinelösungen, die nur Eiweiss (ohne Lecithin) enthalten. Das Carotin lässt sich in beiden Fällen (zusammen mit Eiweiss, Lecithin etc.) mit Ammoniumsulfat ausfällen und löst sich nach dem Trocknen wieder in Wasser; in beiden Fällen entziehen organische Solventien der Lösung keine Spur Pigment. Es ist daher wahrscheinlich, dass in den Serumcarotinoiden ähnliche Systeme vorliegen, wie wir sie künstlich aus kolloidalen Carotinelösungen, Eiweiss und Lipoiden dargestellt haben.

Kolloide wässrige Carotinelösungen, die Eiweiss-haltig sind, zeigen nach den vorstehenden Ausführungen eine Reihe von Eigenschaften, die an diejenigen des Sehpurpurs erinnern, z. B. Hauptabsorption im Grün (Übergang des Absorptionsspektrums zu einer Bande), Lichtempfindlichkeit, Hitze-Unbeständigkeit, Fällbarkeit durch Ammoniumsulfat, Farbumschlag von rot nach gelb bei Zusatz organischer Lösungsmittel. Wir wollen damit selbstverständlich nicht sagen, dass eine Komponente des Farbstoffs des Sehpurpurs Carotin sei; es kam uns hauptsächlich darauf an, zu zeigen, dass die spektralen Eigenschaften und die Lichtempfindlichkeit von Carotinoiden sehr stark durch ihren Dispersitätsgrad, in zweiter Linie durch die in der Lösung gleichzeitig vorhandenen Stoffe bestimmt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

184. Molekulare Resonanzsysteme VII.

Die verschiedenen Ionisationsstufen der Indophenole und Indamine und ihre Absorptionsspektren

von G. Schwarzenbach, H. Mohler und J. Sorge.

(31. X. 38.)

In den ersten vier Abhandlungen¹⁾ dieser Artikelserie besprachen wir die sog. Sulfonphtaleine der allgemeinen Formel I (der Phenylrest R trägt eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom), von denen wir eine grosse Anzahl bisher unbekannter Vertreter, welche sich als brillante Indikatoren mit neuartigen Eigenschaften erwiesen haben (s. Abhandlung II) herstellten. Als auxochrome Gruppe X fungierte dabei OH, NH₂, NH-Aryl, NH-Alkyl, NH₂—NH₂, und NH—SO₂-Aryl, also sowohl saure als auch basische Gruppen. Wir haben gezeigt, dass man die Dissoziationskonstanten und das allgemeine Verhalten dieser Körper als Indikatoren im gesamten p_H-Bereich, also von Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure bis zu solchen in starken Lösungen von Alkalihydroxyd

¹⁾ Abhandlung I, Helv. **20**, 490; II, 498; III, 627; IV, 654 (1937).