

## Über Hydrocarotin und Carotin.

Von **Friedrich Reinitzer**,

*Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität und Dozent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.*

(Vorgelegt von Prof. Dr. Adolf Weiss in der Sitzung am 21. October 1886.)

In der Wurzel der Möhre kommen zwei kystallisirbare Körper vor und zwar ein farbloser, das Hydrocarotin und ein dunkelrother das Carotin. Abgesehen von älteren Arbeiten, wurden diese zwei Substanzen hauptsächlich von Husemann<sup>1</sup> und neuester Zeit von Arnaud<sup>2</sup> untersucht. Husemann gab denselben die Formel  $C_{18}H_{30}O$  und  $C_{18}H_{24}O$ . Arnaud fand das Carotin als Begleiter des Chlorophylls in Pflanzenblättern sehr verschiedener Abstammung und erklärte es in einer späteren Arbeit für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{26}H_{38}$ , der sich an der Luft sehr leicht oxydiren soll. Das Hydrocarotin war schon früher von Fröhde<sup>3</sup> für Cholesterin erklärt worden, was jedoch Husemann zurückwies. Die Cholesterinnatur desselben wurde jedoch von Arnaud in seiner letzten Arbeit bestätigt. Er erklärte es für das Phytosterin Hesse's und gab ihm dem entsprechend die gewöhnliche Cholesterinformel  $C_{26}H_{44}O$ . Seit mehr als Jahresfrist beschäftige ich mich gleichfalls mit der Untersuchung der in Rede stehenden Körper und sehe mich hauptsächlich durch den Umstand, dass meine Ergebnisse nicht unwesentlich von denen Arnaud's abweichen, zur Veröffentlichung derselben veranlasst, obwohl meine Untersuchungen noch zu keinem Abschlusse gelangt sind. Da auch meine Darstellungsmethode von den bisher angewendeten Verfahren verschieden ist und es mir scheint, dass dieselbe zur Trennung der Cholesterine von den Fetten sehr empfehlenswerth und allgemein

<sup>1</sup> Annal. Chem. Pharm. Bd. 117, S. 200.

<sup>2</sup> Compt. rend. Bd. 100, S. 751. Bd. 102, S. 1119 und 1319.

<sup>3</sup> Botanische Untersuchungen von Karsten, Bd. 1, S. 34 und Journal f. pr. Chem., Bd. 102, S. 424.

anwendbar ist, so will ich dieselbe hier gleichfalls kurz beschreiben.

Die gereinigten Möhren wurden zerrieben, scharf gepresst, die Presslinge rasch auf Hürden bei etwa 70—80° getrocknet und hierauf in einem grossen Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Der Presssaft wurde nach dem Vorgange Arnaud's mit Bleizucker gefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Er enthält das Carotin offenbar nur mechanisch beigemengt und nicht, wie Arnaud meint, als eine Art Lak, da dasselbe auch im Presssaft nur aufgeschwemmt ist, wovon man sich leicht durch das Mikroskop überzeugen kann. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man das Carotin und Hydrocarotin mit einer grossen Menge Fett gemengt als eine tief dunkelrothe, zähe, schmierige Masse. Diese wurde nun zur Entfernung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach Vertreibung des Alkohols mit Wasser aufgenommen, in welchem sich die Masse, trotz der Unlöslichkeit von Carotin und Hydrocarotin in Wasser, fast völlig löste. Da Ausschütteln mit Äther nur schlecht von statten geht, wurde die Lösung mit Baryumchlorid ausgefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag im Soxhlet'schen Apparate mit Aceton ausgezogen. Alle übrigen versuchten Lösungsmittel wie Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Petroleumäther erwiesen sich für diesen Zweck unbrauchbar, da sie nach und nach die ganze Masse auflösten. Der Aceton löst zwar auch kleine Mengen der zu entfernenden Baryumsalze; dieselben fallen jedoch beim späteren Einengen der Lösung fast vollständig heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Aceton und später aus siedendem Methylalkohol kann man leicht Carotin und Hydrocarotin von einander trennen, da letzteres beim Auskühlen der Lösung sehr leicht und schön herauskrystallisirt, während ersteres stets in Lösung bleibt. Um das so erhaltene, völlig farblose Hydrocarotin noch von einer Spur der früher erwähnten Baryumsalze zu befreien, wird es in der möglichst kleinsten Menge von Aceton, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst und filtrirt.

Wie aus den sämtlichen Eigenschaften des Hydrocarotins hervorgeht, ist dasselbe in der That, wie Arnaud angibt, und wie schon Fröhde nachzuweisen sich bemühte, ein Cholesterin. Ich werde jedoch im Folgenden zu zeigen trachten, dass dasselbe nicht, wie Arnaud will, mit dem Phytosterin Hesse's identisch ist, sondern vielmehr in seinen Eigenschaften dem Cholestol Liebermann's oder dem Cupreol Hesse's am nächsten kommt, ohne bis jetzt jedoch mit diesen identificirt werden zu können. Das Hydrocarotin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, wobei Methylalkohol etwas schwerer löst als Äthylalkohol, noch leichter in Aceton und am leichtesten in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Aceton erhielt ich es in langen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol, grosse, perlmutterglänzende Blättchen lieferten, die Krystallwasser enthielten. Sie verlieren dasselbe ziemlich bald beim Liegen über Schwefelsäure, und sehr rasch durch Trocknen bei 100° C.

0.2814 Grm. Substanz gaben 0.0140 Grm. Wasser, was einem Wassergehalt von 4.97 Procent entspricht. Die bisher gefundenen Zahlenwerthe für den Wassergehalt der verschiedenen Cholesterine schwanken ungefähr zwischen 4.2 und 5.9.

Krystallisirt man die durch Trocknen vom Wasser befreite Substanz aus Chloroform und dann aus Alkohol um, so erhält man jetzt sowohl aus Äthyl-, wie aus Methylalkohol nur noch Nadeln und keine Blättchen mehr. Fast genau die gleiche Beobachtung hat auch Liebermann an seinem Cholestol gemacht<sup>1</sup> und er glaubt sogar, dass sich seine Substanz durch öfteres Umkrystallisiren verändere. Ich bin geneigt, anzunehmen, dass diese Gestaltänderung daher rührt, dass an die Stelle des anfänglich vorhandenen Krystallwassers, später Krystallalkohol tritt, wesshalb diese Krystalle ihr vermeintliches Krystallwasser nun auch viel leichter verlieren als die vorigen. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung Hoppe-Seyley's gestützt, nach welcher im gewöhnlichen Cholesterin das Krystallwasser durch Essigsäure vertreten werden kann.<sup>2</sup> Sie würde auch die Beobachtung

<sup>1</sup> Berichte der d. chem. Gesellsch., Bd. 18, S. 1808.

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Chem., Bd. 90, S. 331.

Liebermann's erklären, nach welcher die Nadeln seines Cholestols durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol leicht wieder in Blättchen übergeführt werden können. Aus Äther Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhielt ich bisher das Hydrocarotin stets nur in Nadeln.

Der Schmelzpunkt wurde zu  $137.4^{\circ}$  C. (corr. =  $138.2$ ) gefunden; die etwas niedrigere Angabe Arnaud's ( $136.5$ ) erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass derselbe die Trennung des Hydrocarotins von den Fetten nicht durch Verseifung, sondern bloss durch fractionirte Lösung und Krystallisation ausgeführt hat, was bekanntlich bei Cholesterinen nie ganz vollständig gelingt.

Drehungsvermögen. Die Bestimmung geschah mit einem Wild'schen Polaristrobometer. 100 CC. der Chloroformlösung enthielten 4.1312 Grm. wasserfreie Substanz und gaben bei Anwendung von Natriumlicht einen Drehungswinkel von  $-3.4^{\circ}$ . Temperatur =  $21^{\circ}$  C., daraus folgt:  $[\alpha]_D = -37.4^{\circ}$ .

Arnaud fand für die Chloroformlösung  $[\alpha]_D = -35^{\circ}$ . Concentration und Temperatur sind nicht angegeben.

Was die Farbenreactionen anbelangt, welche bisher mit Ausnahme des Isocholesterins bei allen Cholesterinen vorgefunden wurden, so zeigt das Hydrocarotin alle bisher bekannten, nämlich: die Schiff'sche mit Salpetersäure und Ammoniak, die Salkovski'sche mit Chloroform und Schwefelsäure und ihre Abänderung von Hesse, die Liebermann'sche mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, sowie endlich die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid. Bei der Liebermann'schen Reaction verschwindet die anfangs auftretende Rothfärbung viel rascher als bei Anwendung von gewöhnlichem Cholesterin. Auch ist noch zu erwähnen, dass durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure die Blaufärbung stets in ein schönes, dunkles Blaugrün übergeht, und zwar auch bei gewöhnlichem Cholesterin, was von Liebermann nicht erwähnt wird. Die Salkovski'sche Reaction, deren Verlauf für die verschiedenen Cholesterine ziemlich verschieden angegeben wird, fällt auch für ein und dasselbe Cholesterin je nach der Ausführung sehr verschieden aus. Bei gleicher Ausführung verläuft sie jedoch beim Hydrocarotin ganz ebenso wie beim gewöhnlichen Cholesterin. Die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid ist, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, sehr undeut-

lich, was auch Liebermann angibt. Man kann sie jedoch durch eine kleine Abänderung ebenso scharf und deutlich machen, wie die Chloroformreaction. Man bringt zu diesem Behufe in einem Schälchen etwas Cholesterin mit sehr wenig Eisenchlorid und ein wenig Salzsäure zusammen, fügt Chloroform hinzu und bringt durch gelindes Erwärmen bis fast zur Trockene, bis sich der Rand violettroth zu färben beginnt. Dann lässt man abkühlen, setzt abermals etwas Chloroform hinzu, lässt eindunsten und erhitzt. Der ganze Inhalt der Schale färbt sich hiebei purpurviolett, dann blauviolett und schliesslich schmutzig-grünlich.

Aus diesem ganzen Verhalten folgt somit unwiderleglich, dass das Hydrocarotin ein Cholesterin ist. Um jedoch zu entscheiden, ob dasselbe mit einem der bis jetzt bekannten Cholesterine übereinstimmt, oder ob es ein neues Glied der Cholesterinreihe ist, kann man sich nicht, wie dies Arnaud thut, nur mit der Kenntniss des optischen Drehungsvermögens und des Schmelzpunktes begnügen, sondern muss, nach dem Vorgange von Schulze und Barbieri, sowie von Hesse mindestens noch die Schmelzpunkte des Essigsäure- und Benzoësäure-Esters bestimmen. Ausserdem musste, den Erfahrungen von Schulze und Barbieri zu Folge, untersucht werden, ob nicht ein Gemenge von Cholesterinen vorliegt.

### Essigsäure-Ester.

Die wasserfreie Substanz wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid durch einige Zeit im Wasserbade, dann auf 140° C. im Schwefelsäurebade erhitzt, mit Wasser versetzt, gewaschen und nach dem Trocknen einigemal aus Äthylalkohol umkrystallisirt. Der Körper wurde in Gestalt kleiner, farbloser Krystallschüppchen erhalten, die sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer lösen. Schmelzpunkt: 127·6° C. (corr. = 128·2). Mit Schwefelsäure und Chloroform gibt der Ester nach einiger Zeit eine ganz schwache Reaction wie dies auch Hesse beim gleichen Ester des Cupreols beobachtete. Die Schwefelsäure färbt sich schwach gelb, das Chloroform schwach rosenroth. Beim Ausgiessen des Chloroforms in ein Schälchen färbt sich dasselbe erst gelbroth, dann gelb. Durch alkoholische Kalilauge wird der Ester leicht verseift.

**Benzoësäure-Ester.**

Die wasserfreie Substanz wurde ganz so wie bei der Herstellung der vorigen Verbindung mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid behandelt, die erstarrte Schmelze mit kaltem Alkohol gewaschen und einigemal aus Äther umkrystallisirt. Der erhaltene Ester gleicht im Aussehen dem vorigen, kann aber durch langsames Krystallisiren aus Äther in schönen, quadratischen, stark glänzenden Täfelchen erhalten werden, welche dem Benzoat des gewöhnlichen Cholesterins ungemein ähnlich sehen. Er ist in kaltem und siedendem Alkohol schwer, ziemlich leicht in Äther löslich. Schmelzpunkt:  $144^{\circ}$  C. (corr. =  $145$ ). Nach den Beobachtungen von Schulze und Barbieri sind die Benzoate zur Trennung gemengter Cholesterine besonders geeignet und ich verwendete daher den vorliegenden Ester dazu, mich von der Einheitlichkeit des Hydrocarotins zu überzeugen, indem ich denselben der fractionirten Lösung und Krystallisation unterwarf. Es hatten jedoch alle erhaltenen Fractionen das gleiche Aussehen und gaben nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilösung stets eine Substanz vom Schmelzpunkte  $137^{\circ}$ . Es liegt somit kaum ein Gemenge von Cholesterinen vor. Mit Chloroform und Schwefelsäure gibt der Ester nach einiger Zeit eine Reaction. Das Chloroform färbt sich sehr allmählig gelb, gelbroth und braunroth. Die Schwefelsäure zeigt Gelbfärbung und grüne Fluorescenz. Es macht den Eindruck, wie wenn die Reaction durch eine allmählig eintretende Zersetzung des Esters bedingt würde.

Folgende Übersicht diene der leichteren Vergleichung des Hydrocarotins mit den ihm am nächsten stehenden Cholesterinen:

	Phyosterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Beobachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt	$136-137^{\circ}$ (Benecke)	$139^{\circ}$	$139^{\circ}$ ( $137-139^{\circ}$ )	$140^{\circ}$	$137.4^{\circ}$	$136.5^{\circ}$
$[\alpha]_D$ für Chloroform	$-34.2^{\circ}$ $p = 1.636$	$-34.6$ $p = 6$ $-34.3$ $p = 4$	$-39.2$ $p = ?$	$-37.5^{\circ}$ $p = 3.156$	$-37.4^{\circ}$ $p = 4.1312$	$-35^{\circ}$ $p = ?$

	Phyto- sterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Be- obachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt des Acerates	120° (Hesse)	124°	124°—126°	126°	127·5°	—
Schmelzpunkt des Benzoates	—	—	144°	—	144°	—

Man sieht aus derselben, dass es durchaus nicht so leicht ist, wie Arnaud meint, den Körper zu identificiren. Man könnte ihn mit gleichem Rechte für Phytosterin, wie für Cholestol oder Cupreol erklären. Es scheint mir daher richtiger, demselben vorläufig seinen Namen noch zu belassen, bis genauere Kenntnisse eine sicherere Vergleichung ermöglichen.

Von einer Elementaranalyse habe ich vorläufig Abstand genommen, da dieselbe bei Cholesterinen zur Aufstellung einer Formel nicht ausreicht, worauf schon zu wiederholtenmalen, insbesondere von Schulze und Barbieri, Hesse und Liebermann aufmerksam gemacht wurde. Auch die von Arnaud angegebenen Zahlen berechtigen nicht zur Aufstellung der von ihm gewählten Formel.

Was die Ausbeute an Hydrocarotin anbelangt, so erhielt ich aus 77 Kg. gereinigter, frischer Möhren (= 602 Stück) gegen 8 Grm. wasserhaltiger Substanz, was etwa einem Gehalte von 0·01 Procent entspricht. Hiezu ist zu bemerken, dass sowohl die Presslinge als auch die Bleiniederschläge nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch mit Alkohol ausgezogen wurden, wodurch noch Fett und bei weiterer Verarbeitung eine nicht unerhebliche Menge von Hydrocarotin erhalten wurde, die bei obiger Angabe mit einbegriffen ist.

Husemann hat dem Hydrocarotin insbesondere deshalb seinen Namen gegeben, da er der Ansicht war, dass es zum Carotin, dem rothen Farbstoff der Möhren, in näherer Beziehung stehe. Er gab an, dass das Tribromid des Hydrocarotins mit alkoholischer Kalilösung unter Austritt von Bromwasserstoff einen rothen Körper liefere, der wahrscheinlich Carotin sei. Nachdem nun das Hydrocarotin als Cholesterin erkannt war,

musste es um so interessanter erscheinen, die Richtigkeit dieser Angabe zu überprüfen. Die Darstellung des Bromides wurde genau so ausgeführt, wie dies Wislicenus und Moldenhauer für Cholesterin angegeben haben.<sup>1</sup> Anfangs scheint sich kein Bromwasserstoff zu entwickeln, bei weiterem Bromzusatz tritt derselbe jedoch sehr deutlich in grosser Menge auf. Hierdurch sowohl, als durch das ganze übrige Verhalten beim Bromiren unterscheidet sich das Hydrocarotin sehr auffallend vom gewöhnlichen Cholesterin. Es zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, welche Liebermann beim Cholestol beschrieben hat. Man muss rasch, und stets in der Kälte arbeiten, der zum Umkrystallisiren verwendete Äther-Alkohol färbt sich braun und ein grosser Theil der Substanz verwandelt sich in harzige braune Massen. In Folge der hierdurch bedingten sehr geringen Ausbeute konnte die Substanz bis jetzt noch nicht analysirt werden. Das durch Umkrystallisiren völlig gereinigte Bromid stellt etwa centimeterlange, farblose, durchsichtige Nadeln dar, welche in Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In kochender alkoholischer Kalilauge löst es sich ohne Farbenänderung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fallen weisse Krystallschüppchen heraus, welche noch nicht näher untersucht wurden. Es entsteht somit bei dieser Reaction kein Carotin und die Beobachtung Husemann's muss daher durch eine Verunreinigung bedingt gewesen sein. Es gibt jedoch mehrere Gründe, welche dafür sprechen, dass dennoch ein näherer Zusammenhang zwischen Carotin und Hydrocarotin bestehen dürfte. Zunächst ist es sehr wahrscheinlich, dass die in der Möhre vorkommenden sogenannten Carotinkrystalle eigentlich Krystalle von Hydrocarotin sind, welche mit Carotin roth gefärbt erscheinen. Die sehr zahlreichen Gründe hiefür sind schon von Fröhde und Sorauer zusammengestellt werden (a. a. O.). Zwar ist Arthur Meyer<sup>2</sup> der gegentheiligen Ansicht, doch dürften seine Gründe kaum stichhaltig sein. Auch ist von A. F. W. Schimper<sup>3</sup> darauf auf-

<sup>1</sup> Lieb. Ann., Bd. 146.

<sup>2</sup> „Das Chlorophyllkorn u. s. w.“ Leipzig, Arthur Felix. 1883, S. 48 f. f.

<sup>3</sup> Untersuchungen über d. Chlorophyllkörner u. s. w. Pringsheim's Jahrbücher f. wissensch. Botanik, Bd. 16, S. 124.

merksam gemacht worden, dass die in der Möhre vorkommenden Krystalle nicht mit dem Carotin Husemann's identisch sein können. Eine Zusammensetzung derselben in dem angegebenen Sinne würde aber jedenfalls für einen näheren Zusammenhang von Carotin und Hydrocarotin sprechen. Hiefür spricht ferner die leichte Überführbarkeit der Cholesterine in gefärbte Körper, was ja ihre zahlreichen Farbenreactionen nachweisen. Endlich ist das ganze chemische Verhalten, sowie der geringe Sauerstoffgehalt des Carotins, der von Arnaud sogar völlig geleugnet wird, ebenfalls sehr geeignet, diese Vermuthung zu unterstützen. Wenn auch durch alle diese Gründe kein Beweis erbracht wird, so lassen sie es doch berechtigt erscheinen, dem möglichen Zusammenhange von Carotin und Hydrocarotin nachzuforschen.

Was nun das Carotin selbst anbelangt, so war es mir bisher nicht möglich, dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten und ich will daher vorläufig keine eigenen Angaben über dasselbe machen. Nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass die Angabe Arnaud's, das Carotin sei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wohl noch genauerer Beweise bedürftig ist, trotzdem seine Belege sich kaum anders als in der eben angegebenen Weise deuten lassen. Es wäre wenigstens sehr auffallend, und eine bisher unerhörte Thatsache, dass ein Kohlenwasserstoff eine so intensive Farbe besitzt, wie das Carotin, da alle bis jetzt im reinen Zustande bekannten Kohlenwasserstoffe farblos sind.

Das Carotin beansprucht nicht nur in rein chemischer, sondern auch in phytochemischer Beziehung ein hohes Interesse. Es ist bekanntlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schön blau färbt, ausgezeichnet. Wenn nun auch manche andere Körper, insbesondere gewisse Chinone der aromatischen Reihe, dieselbe oder eine ähnliche Reaction zeigen, so wird doch durch den Umstand, dass im ganzen Pflanzenreiche ein rother Farbstoff sehr verbreitet ist, der das gleiche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt, der Gedanke sehr nahe gelegt, dass man es hier häufig, wenn nicht gar durchgehends, mit Carotin zu thun habe. Rostafinski<sup>1</sup> hat

<sup>1</sup> Botan. Ztg., Bd. 39, S. 461: „Über den rothen Farbstoff einiger Chlorophyceen, sein sonstiges Vorkommen und seine Verwandtschaft zum Chlorophyll.“

bereits im Jahre 1881 darauf hingewiesen, dass dieser rothe Farbstoff stets in Zellen entsteht, welche vorher grün gewesen sind, woraus er auf einen Zusammenhang mit dem Chlorophyllfarbstoff schliest. Er hält ersteren sogar für ein Reductionsproduct des letzteren, welche Annahme aber doch wohl zu wenig begründet sein dürfte. Rostafinski führt eine grosse Zahl von Pflanzen an, welche den verschiedensten Abtheilungen des Pflanzenreiches angehören, und an welchen sich das eben beschriebene Verhalten beobachten lässt. Hiezu kommt, dass es zahlreiche rothe Früchte gibt, welche gleichfalls einen Farbstoff von den Eigenschaften des Carotins enthalten, der allem Anscheine nach aus Chlorophyll entsteht. Der Farbstoff, welcher sich in den Früchten des Paradiesapfels (*Lycopersicum esculentum*) vorfindet, ist 1874 von Millardet,<sup>1</sup> sowohl in botanischer, als chemischer Hinsicht untersucht, und von ihm Solanorubin genannt worden. Die Eigenschaften desselben stimmen jedoch so vollständig mit denen des Carotins überein, dass nicht einen Augenblick an der Identität beider gezweifelt werden kann. (Auch die Gleichheit der Krystallgestalt ist verschiedenen Beobachtern aufgefallen; siehe z. B. Schimper a. a. O., S. 140.) Grandeau gibt zwar in der Arbeit Millardet's an (S. 5), dass der Körper Stickstoff und Schwefel enthalte. Doch vermuthet er selbst, dass letzterer aus dem zum Extrahiren verwendeten Schwefelkohlenstoff stammt, während der Stickstoff wahrscheinlich durch Verunreinigung mit einem Alkaloide zu erklären ist. Wenigstens erhielt ich aus Paradiesäpfeln völlig stickstofffreien Farbstoff. Übrigens gibt auch Arnaud, allerdings ohne nähere Begründung an, dass der Farbstoff von *Lycopersicum esculentum* Carotin sei. Millardet kommt nun auf Grund seiner Untersuchungen gleichfalls zu dem Schlusse, dass das Solanorubin (= Carotin) ein Abkömmling des Chlorophylls sein müsse (S. 4, 10, 19) und aus demselben entstehe. Hiezu stimmt nun in ganz auffallender Weise die von Arnaud aufgefundene Thatsache, dass das Carotin in den grünen Blättern der Pflanzen als Begleiter

---

<sup>1</sup> Note sur une substance colorante nouvelle in: Société des sciences naturelles de Nancy 1874. Auch im Buchhandel bei Berger-Levrault et Cp. Nancy 1876.

des Chlorophylls allgemein verbreitet ist. Ausserdem weisen auch alle mikroskopischen Untersuchungen über die Entstehung der rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe der Pflanzen,<sup>1</sup> die wohl, bei der wahrscheinlich sehr allgemeinen Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche grossentheils als solches angesehen werden können, auf einen Zusammenhang desselben mit dem Chlorophyllfarbstoff hin. Sollte sich auch dann andererseits die vermuthete Beziehung des Carotins zum Hydrocarotin bestätigen, so würde hierdurch ein wichtiges Gebiet der Phytochemie der Erschliessung näher gerückt werden.

---

Aus obigen Auseinandersetzungen geht hervor, dass es für die Beantwortung der hier angeregten Fragen vor allem erforderlich ist, in das noch ziemlich verworrene Gebiet der Cholesterine grössere Klarheit zu bringen und die chemische Natur derselben genauer zu ergründen. Es scheint, dass es unter den vielen, noch unvollkommen untersuchten Körpern eine nicht geringe Zahl gibt, welche zu den Cholesterinen gezählt werden müssen. Ohne auf die zahlreichen hier möglichen Vermuthungen eingehen zu wollen, möchte ich nur auf vier Körper aufmerksam machen, welche mir einer Zugehörigkeit zu den Cholesterinen besonders verdächtig erscheinen. Es ist dies das Cynanchocerin, Cynanchin, Echicerin und Echitin, welche Körper zuletzt von Hesse<sup>2</sup> untersucht wurden. Das Verhalten derselben gegen Lösungsmittel, gegen concentrirte Schwefelsäure, das Aussehen der Krystalle und ihr Verhalten beim Schmelzen weisen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass man es hier mit Cholesterinen zu thun hat. Es wäre gewiss sehr dankenswerth, wenn Hesse, falls er sich noch im Besitze von Substanz befinden sollte, durch Ausführung einer oder einiger Cholesterinreactionen die hier angeregte Frage beantworten würde. Das Cynanchocerin hat geradezu den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholesterins. Sollten sich diese Körper nun wirklich als Cholesterine entpuppen, so würden die ganzen Cholesterine in zwei Gruppen, nämlich in linksdrehende und rechtsdrehende zerfallen. Zu den letzteren würde das

<sup>1</sup> s. hierüber z. B. Schimper's oben angeführte Arbeit.

<sup>2</sup> Lieb. Annal., Bd. 192, S. 182.

Isocholesterin ( $[\alpha]_D = + 60^\circ$ ) das Echicerin ( $[\alpha]_D = + 63.75$ ) und das Echitin ( $[\alpha]_D = + 72.72$ ) zu zählen sein, während die übrigen den linksdrehenden zuzurechnen wären. (Vom Cynanchocerin und Cynanchin ist das Verhalten gegen polarisirtes Licht nicht bekannt). Eine Vergleichung der Eigenschaften der Cholesterine ergibt nun ferner eine sehr deutlich wahrnehmbare gradweise Steigerung derselben. So steigt z. B. der Schmelzpunkt der linksdrehenden Cholesterine von 125 (Quebrachol) bis 159 (Caulosterin), jener der rechtsdrehenden von 138.5 (Isocholesterin) bis 170 (Echitin.) Ganz ebenso verhält es sich auch mit dem optischen Drehungsvermögen. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, dass die Cholesterine nicht, wie man bisher angenommen hat, isomer sind, sondern vielmehr zwei homologe Reihen bilden von denen die eine die rechtsdrehenden, die andere die linksdrehenden enthält. Zur Begründung der hier geäußerten Ansichten bedarf es natürlich noch eingehender Untersuchungen, welche um so schwieriger ausführbar sind, als die meisten der hierher gehörigen Körper nicht leicht in grösserer Menge zu beschaffen sind. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn diese Arbeit von mehreren Seiten in Angriff genommen werden würde. Ich selbst beabsichtige zunächst das gewöhnliche Cholesterin und das Hydrocarotin und im Anschlusse daran das Carotin einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

---

Es sei mir hier noch gestattet, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Ad. Weiss für die Unterstützung, welche er mir bei Beschaffung des Materials und der Literatur angedeihen liess, sowie Herrn Prof. Dr. F. W. Gintl für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir, wegen der gegenwärtig mangelhaften Unterbringung des pflanzenphysiologischen Institutes, die Einrichtungen seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

---