

# Über den Farbstoff der Tomate.

Von

**Richard Willstätter und Heinr. H. Escher.**

Mit einer Tafel und einer Abbildung.

(Aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. November 1909.)

Der Farbstoff der Tomate, der Beerenfrucht von *Lycopersicum esculentum*, ist zuerst von A. Millardet<sup>1)</sup> in krystallinischem Zustande isoliert und Solanorubin genannt worden. Später haben andere Forscher über das Pigment gearbeitet und es als carotinartig erkannt; bis in die letzten Jahre blieb aber die Frage umstritten, ob es identisch sei mit dem Carotin aus *Daucus Carota*. A. Arnaud<sup>2)</sup> spricht diese Annahme aus, auch N. Passerini,<sup>3)</sup> am bestimmtesten F. G. Kohl<sup>4)</sup> mit den Worten: «Ich habe deshalb das Tomatencarotin genau untersucht . . . . Der isolierte Farbstoff der Tomatenfrucht ist identisch mit dem *Daucus-Carotin*.»

In einer sorgfältigen spektralanalytischen Arbeit über «The Xanthophyll group of yellow colouring matters» hat C. A. Schunck<sup>5)</sup> auch das Pigment der Tomate behandelt und in Krystallen beschrieben. Er kennzeichnet es nach den Eigenschaften und dem Absorptionsspektrum als ähnlich dem Carotin, aber deutlich davon unterschieden. Schunck gibt dem Farbstoff den neuen Namen Lycopin, den wir übernehmen.

<sup>1)</sup> Note sur une substance colorante nouvelle (Solanorubine), découverte dans la tomate, Nancy 1876.

<sup>2)</sup> Compt. rend., Bd. CII, S. 1119 (1886).

<sup>3)</sup> Le stazioni sperimentali agrarie ital., Bd. XVIII, S. 545 (1890).

<sup>4)</sup> Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, Leipzig 1902, S. 41.

<sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc., Bd. LXXII, S. 165 (1903).

Eine gründliche Untersuchung des Tomatenpigmentes hat endlich C. Montanari<sup>1)</sup> ausgeführt. Er hat das Lycopin zum ersten Male analysiert und als Kohlenwasserstoff erkannt. Er vergleicht ihn mit dem Carotin und findet ihn davon verschieden. Für Carotin hatte A. Arnaud die Formel  $C_{26}H_{38}$  aufgestellt; Montanari hält das Lycopin auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und der Analyse eines amorphen Jodides für ein Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Carotin, für ein »Dicaroten« der Formel  $C_{52}H_{74}$ .

Die Grundlage dieser Auffassung, die Formel des Carotins von Arnaud ist vor kurzem durch eine Arbeit<sup>2)</sup> über Carotin hinfällig geworden. Deshalb haben wir den Farbstoff der Tomate aufs neue untersucht, um sein Verhältnis zum Carotin zu prüfen.

Lycopin und Carotin unterscheiden sich so charakteristisch, daß es unmöglich ist, beide zu sehen und sie für identisch zu halten. Die Analyse von Lycopin stimmt für das Atomverhältnis  $C_5H_7$  des Carotins; im Molekulargewicht finden wir auf Grund ebullioskopischer Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln Carotin und Lycopin übereinstimmend. Sie sind also isomer gemäß der Formel  $C_{40}H_{56}$ .

Die Beziehung zwischen Lycopin und Carotin hinsichtlich der Konstitution scheint übrigens keine ganz nahe zu sein; das Verhalten der zwei Farbstoffe gegen die Halogene ist dafür zu verschieden. Gleichartig ist das Verhalten beider ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegen Sauerstoff, aber das Lycopin übertrifft in der Geschwindigkeit der Autoxydation noch bei weitem das Carotin.

#### Gewinnung des Tomatenfarbstoffes.

Aus frischen Tomaten isolierten wir den Farbstoff im wesentlichen nach den sorgfältigen Angaben von Montanari. Zur Trocknung wurden die Früchte zerkleinert, koliert und mehrmals mit Alkohol angeschüttelt und wieder abgepreßt.

<sup>1)</sup> Le stazioni sperim. agr. ital., Bd. XXXVII, S. 909 (1904).

<sup>2)</sup> R. Willstätter und W. Mieg, Ann. d. Chem., Bd. CCCLV, S. 1 (1907).





Fig. 1.  
CAROTIN

Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 94).



Fig. 2.  
CAROTIN

aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 94).



Fig. 4.  
LYCOPIN

aus Petroläther (Vergr. 250).



Fig. 5.  
LYCOPIN

aus Gasolin (Vergr. 250).



Fig. 3.  
CAROTIN  
aus Äther (Vergr. 250).



Fig. 7.  
XANTHOPHYLL.  
aus Alkohol (Vergr. 125).



Fig. 11.  
XANTHOPHYLL.

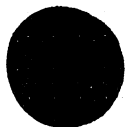


Fig. 10.  
CAROTIN.

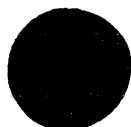


Fig. 9.  
LYCOPIN.

(Proben der Lösungen auf Papier verdampft)

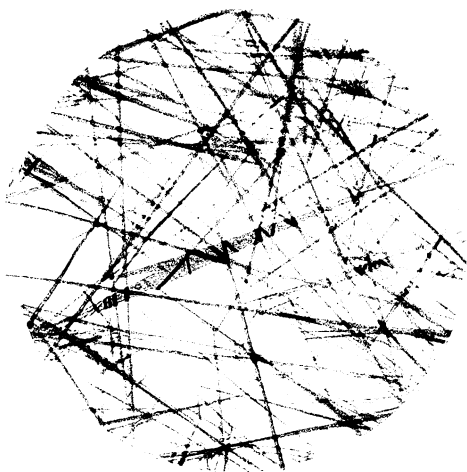


Fig. 6.  
LYCOPIN  
aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Vergr. 250)



Fig. 8.  
XANTHOPHYLL  
aus Holzgeist (Vergr. 94).



135 kg Tomaten lieferten nur 2,6 kg Trockensubstanz und hieraus 2,7 g einmal umkrystallisierten Farbstoff.

Ein viel geeigneteres Ausgangsmaterial fanden wir in den reinen Tomatenkonserven des Handels. Die Präparate des Lycopins aus den frischen Früchten und aus Konserven erweisen sich als vollkommen identisch. Von dem «Purée di Pomodoro Concentrata», das von der «Società Generale delle Conserve Alimentari Cirio» in Neapel fabriziert wird, haben wir 74 kg verarbeitet. Sie ergaben 5,6 kg trockenes Pulver und weiterhin 11 g einmal umkrystallisierten Farbstoff, d. i. 0,2% der Trockensubstanz.

Die Konserven wurden in Portionen von etwa 8 kg in Pulverflaschen mit 4 Litern 96%igem Alkohol angeschüttelt, die koagulierte Masse kocht und mit gelindem Druck abgepreßt. Das Durchschütteln mit zwei bis drei Litern Alkohol und Abpressen wiederholten wir und preßten dann mit stärkerem Druck den Brei zu einer krümmeligen Masse aus, um diese schließlich auf dem Dampfkessel vollständig zu trocknen und in der Pulvermühle zu mahlen. Das Tomatenmehl wurde in Perkolatoren mit Schwefelkohlenstoff erschöpft und der Auszug soweit als möglich unter vermindertem Druck eingedampft, gegen Ende in einem Bad von 40°. Der tief rotbraune Brei wurde mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols verdünnt und nach dem Absaugen auf der Nutsche mit Petroläther gewaschen.

Aus zwei alkoholischen Mutterlaugen des Lycopins aus Konserven krystallisierten bei monatelangem Stehen kleine Mengen von Carotin aus in den charakteristischen, leuchtend roten rhomboedrischen Täfelchen mit starken metallischen Reflexen.

Das Rohprodukt von Lycopin haben wir durch Fällen mit absolutem Alkohol aus Schwefelkohlenstofflösung oder besser durch Umkrystallisieren aus Gasolin (Sdp. 50—80°) gereinigt, wovon beim Kochen 4—5 Liter für 1 g Lycopin erforderlich waren. Die filtrierte Gasolinlösung schied beim Abkühlen in der Kältemischung ein lockeres braunes Pulver von prismatischen Krystallen ab.

## Analyse und Molekulargewicht.

Die Analyse von Präparaten, die nur ein- oder zweimal aus Gasolin umkrystallisiert waren, ergab:

C 88,78, H 10,69; C 88,84, H 10,54; C 88,76, H 10,58; C 88,95, H 10,59%.

Die Bestimmungen lieferten demnach mit der Summe von 99,5% für C und H Werte, die auf einen Sauerstoffgehalt hindeuten, ähnlich wie Montanaris Analysen des Lycopins:

C 87,62, H 10,74; C 88,75, H 11,01%.

Beim Vergleich der verschiedenen Fraktionen, die beim Umkrystallisieren aus Ligroin oder Petroläther erhalten werden, finden wir in den schwerstlöslichen Anteilen den niedrigsten Kohlenstoffgehalt, diese sind also am wenigsten rein:

C 88,05, H 10,57; C 88,37, H 10,70; C 88,50, H 10,69%.

Die zweckmäßigste Vorbereitung für die Analyse besteht daher im Umkrystallisieren aus Gasolin unter Verwerfung der schwerer löslichen Anteile. Die so dargestellten Krystallisationen werden ohne besondere Fraktionierung am besten aus Schwefelkohlenstoff weiter umkrystallisiert.

Präp. I, zweimal aus Gasolin umkrystallisiert,

0,1613 g Substanz gaben 0,5277 g CO<sub>2</sub> und 0,1551 g H<sub>2</sub>O;

Präp. II, dreimal aus Gasolin umkrystallisiert,

0,1322 g Substanz gaben 0,4344 g CO<sub>2</sub> und 0,1291 g H<sub>2</sub>O;

Präp. III, dasselbe nochmals aus CS<sub>2</sub> umkrystallisiert,

0,1540 g Substanz gaben 0,5035 g CO<sub>2</sub> und 0,1474 g H<sub>2</sub>O;

Präp. IV, umkrystallisiert aus Ligroin, Gasolin, Petroläther, zweimal aus Schwefelkohlenstoff,

0,1247 g Substanz gaben 0,4081 g CO<sub>2</sub> und 0,1208 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für

Gefunden:

C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> :	I.	II.	III.	IV.
C = 89,48	89,23	89,62	89,17	89,47
H = 10,52	10,76	10,93	10,71	10,86

Die Molekulargewichtsbestimmung hat Montanari auf kryoskopischem Wege in Benzollösung (Konzentration 0,26%, Erniedrigung 0,02°) ausgeführt und gefunden: M = 635 und = 650. Die Löslichkeit des Lycopins in kaltem Benzol ist indessen zu gering für die Anwendung dieser Methode, hingegen genügt die Löslichkeit in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff zur Anwendung der ebullioskopischen Methode.



## A. In Chloroform (Konstante 36,6).

I. In 22,3 g	Chloroform gaben	0,2540 g	0,071°	Siedepunktserhöhung
II. » 22,3 »	»	»	0,3591 »	0,103°

## B. In Schwefelkohlenstoff (Konstante 23,5).

				Siedepunktserhöhung
III. In 15,50 g	Schwefelkohlenstoff gaben	0,3045 g		0,090°
IV. » 15,30 »	»	»	0,3162 »	0,086°
V. » 14,50 »	»	»	0,5329 »	0,149°
VI. » 16,20 »	»	»	0,3664 »	0,095°
VII. » 16,05 »	»	»	0,5858 »	0,157°

Berechnet:	A.		B.				
Molekulargewicht <sup>1)</sup>	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
536	587	557	513	565	580	560	546

## Eigenschaften.

Trotz der übereinstimmenden Zusammensetzung ist der Tomatenfarbstoff von Carotin in seinen Eigenschaften, namentlich in der Form und Farbe der Krystalle und in der Farbe der Lösungen so augenfällig verschieden, daß man die beiden Kohlenwasserstoffe nicht für identisch halten und nicht verwechseln kann.

Lycopin wird beim Erkalten der Lösungen oder beim Fällen abgeschieden als hell- oder dunkelkarminrotes, sammetglänzendes, verfilztes Krystallaggregat von wachsartiger Konsistenz, das aus langgestreckten mikroskopischen Prismen besteht; selten zeigen diese scharf abgeschnittene Enden, gewöhnlich sind sie am Ende zerklüftet; oft bildet es auch lange, haarfeine Nadeln. In der Form, die Montanari beschreibt, als Lamellen und Täfelchen haben wir Lycopin nie beobachtet.

Bei Carotin hingegen stellen rhombische Blättchen und Täfelchen die typische Form dar, Xanthophyll tritt in vierseitigen Täfelchen und derben Prismen mit schwalbenschwanzähnlichen Zwillingsbildungen auf. Carotin und Xanthophyll geben metallisch glitzernde, irisierende Krystalle mit großen Flächen, Lycopin stumpf braunrote Flocken mikroskopisch dünner Krystalle.

<sup>1)</sup> Mit der Grundlage O = 16 ist M = 536; mit H = 1 ist M = 532.

Die Krystalle von Lycopin erscheinen unter dem Mikroskop bräunlich-rosa bis karminrot und da, wo die Prismen sich kreuzen, stark blaustichig rot. Carotin ist immer orange-rot bis rot, Xanthophyll aber gelb und nur da, wo Krystalle sich überdecken, zeigt sich auffallend rote Farbe. Beim Verdunsten auf Papier hinterläßt die Schwefelkohlenstofflösung des Lycopins einen braunen, die des Carotins einen orangeroten, die von Xanthophyll einen goldgelben Fleck. Die Pulverfarbe des Lycopins ist dunkel rotbraun.

Die Lösungen von Lycopin in Schwefelkohlenstoff zeigen selbst in großer Verdünnung eine stark blaustichig rote Farbe, während die Carotinlösung gelbstichig rot ist. Die ätherische Lösung des Lycopins tingiert viel weniger als die Carotinlösung, die alkoholische Lösung ist, heiß gesättigt, dunkelgelb, im Tone etwas brauner als die goldgelbe Carotinlösung, die kalte Lösung weist ein sehr dünnes, etwas rötliches Gelb auf.

Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert Lycopin wie Carotin eine tief indigblaue Lösung, auch mit Salpetersäure gibt es wie Carotin eine charakteristische Farbreaktion, die noch nicht beschrieben worden ist. Es löst sich beim Eintragen in rauchende Salpetersäure oder in 100%iger Salpetersäure auf mit schöner Purpurfarbe, die aber schnell verschwindet. Aus der entfärbten Lösung werden durch Wasser gelbliche Flocken gefällt.

Den Schmelzpunkt von Lycopin fanden wir bei 168—169° korrigiert, während Montanari 170° unkorrigiert (173,7° korr.) angibt; Carotin schmilzt sehr ähnlich, bei 167,5 bis 168° korrigiert.

Löslichkeit. In Alkohol ist Lycopin in der Kälte fast unlöslich, noch weniger löst es sich in Holzgeist; auch beim Kochen ist es in den Alkoholen sehr schwer löslich und zwar noch beträchtlich schwerer als Carotin, das sich immerhin gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt. In siedendem Äther löst sich Lycopin schwer (1 g in ca. 3 liter, d. i. 3 mal weniger als Carotin), in Schwefelkohlenstoff beim Sieden sehr leicht und auch kalt noch recht leicht (1 g in ca. 50 ccm, d. i. weit weniger löslich als Carotin), in Chloroform in der Wärme sehr leicht, kalt leicht,

in Benzol beim Kochen recht leicht, kalt weit schwerer, aber doch noch beträchtlich. Von niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30—60°) erfordert Lycopin beim Kochen 10—12 Liter für 1 g, viel leichter löst es sich in höher siedenden Benzenen.

Bei der Verteilung zwischen Alkohol und Petroläther<sup>1)</sup> verhält sich der Tomatenfarbstoff wie Carotin, die alkoholische Lösung wird von Petroläther entfärbt.

Die folgende Tabelle vergleicht Lycopin in den Löslichkeitsverhältnissen mit Carotin und Xanthophyll.

	Lycopin	Carotin	Xanthophyll
Äther beim Kochen	1 g in ca. 3 l	1 g in ca. 900 ccm	1 g in ca. 300 ccm
Alkohol beim Kochen	äußerst schwer	recht schwer	ziemlich leicht
Schwefelkohlenstoff in der Kälte	recht leicht löslich (1 g in 50 ccm)	spielend	ziemlich schwer
Petroläther b. Kochen	1 g in ca. 10 l	1 g in ca. 1 1/2 l	fast unlöslich

### Absorptionsspektrum.

#### I. In alkoholischer Lösung.

Die zwei Absorptionsstreifen des Carotins im Blau und Indigo bei<sup>2)</sup>

$$\lambda = 488 - 470 \mu\mu$$

$$\lambda = 456 - 438 \mu\mu$$

sind bei Lycopin stark gegen Rot verschoben und befinden sich in der grünen und blauen Region. Eine stärkere Lösung des Lycopins läßt gerade da Licht durch, wo eine Carotinlösung entsprechender Konzentration starke Absorption aufweist. (Beginn der Absorption  $\lambda = 497$  bei einer stärkeren Lösung.) Unsere Messungen erstrecken sich nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums (vor der Fraunhoferschen Linie G).

#### Erste Lösung:

Band I.  $\lambda = 510 - 499$

» II.  $\lambda = 480 - 468$

» III, (Endabsorption). nach 440

#### Zweite stärkere Lösung:

Band I.  $\lambda = 511,5 - 498$

» II.  $\lambda = 480,5 - 469$

» III, (Endabsorption). 445 —

<sup>1)</sup> R. Willstätter und W. Mieg, Ann. d. Chem., Bd. CCCLV, S. 8 (1907).

<sup>2)</sup> Ann., Bd. CCCLV, S. 19 (1907).

Eine dritte Lösung von größerer Konzentration wies das Transmissionsband 494,5—485 auf.

## II. In Schwefelkohlenstofflösung.

Charakteristisch sind die Unterschiede der zwei Pigmente in Schwefelkohlenstofflösung. Die Absorptionsstreifen sind stark gegen das rote Ende des Spektrums verschoben, sodaß beim Lycopin zwei Bänder im Grün liegen und ein drittes im Blau. Carotin<sup>1)</sup> aber weist in der sichtbaren Region nur ein einziges Band im Grün und eines im Blau auf.

In der nachstehenden Beschreibung der Absorptionsspektren werden die Zahlen der Wellenlängen in  $\mu\mu$  mit Zeichen verbunden: — für sehr dunkel, — — für ziemlich dunkel, . . für wenig geschwächt und dementsprechend wird die Stärke der Absorption in der Figur in drei Abstufungen veranschaulicht.

### A. Lycopin.

0,01 g in 2 l Schwefelkohlenstoff.

Schichtendicke: 10 mm	20 mm	40 mm
Band I: 554 — — 540	561 — — 555 — 536	563 — 533 . . 525
• II: 514 — — 499,5	517,5 — 498	525 — 493 . . 483
• III: 479 . . 472	481,5 — — 468	483 — 462,5 . . 427 — Endabsorption.

Reihenfolge der Bänder nach der Intensität: I, II, III.

### B. Carotin.

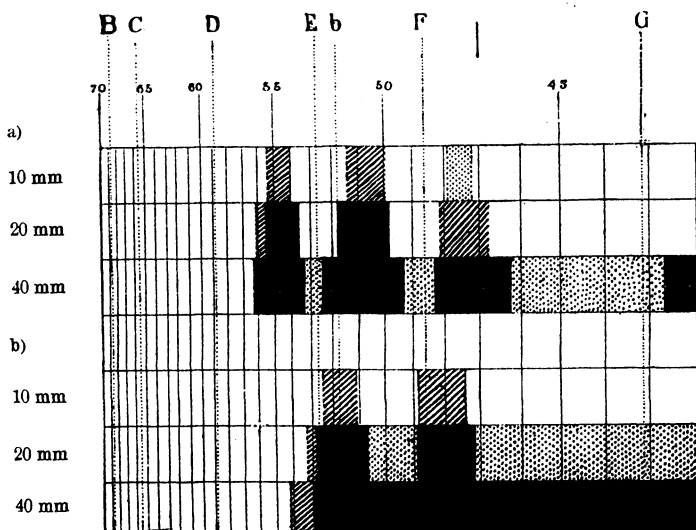
0,01 g in 2 l Schwefelkohlenstoff.

Schichtendicke: 10 mm	20 mm	40 mm
Band I: 525 — — 511,5	533 — — 528 — 507,5 . . 489	} 542 — — 529,5 — Endabsorption.
• II: 488,5 — — 474	489 — 472 . .	

<sup>1)</sup> Das Absorptionsspektrum des Carotins in Schwefelkohlenstoff ist von F. G. Kohl (Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, S. 37) folgendermaßen beschrieben worden:

Band I 510 — 485  
 • II 470 — 458  
 • III 437 — 425

Mit dieser Angabe steht unsere Messung im Widerspruch.



### Verhalten gegen Sauerstoff.

Der Tomatenfarbstoff absorbiert Sauerstoff wie Carotin, er bleicht aus und nimmt dabei einen andern Geruch als Carotin an. Seine Sauerstoffgier übertrifft noch weit die des Carotins; bei einem Versuche unter gleichen Bedingungen (in 10 Tagen) nahm Lycopin 30%, Carotin 0,25% Sauerstoff aus der Luft auf.

Das Lycopin wurde an der Luft mit einer Gewichtszunahme von 41,24% konstant; das oxydierte Präparat verlor dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd 7,72%, und es sollte hiernach, falls bei der Oxydation kein Teil des Moleküls abgespalten worden, ca. 25% Sauerstoff enthalten. Indessen trifft dies nicht zu. Montanari hat in einem ausgebleichten Präparat von Lycopin 32% Sauerstoff ermittelt, und wir finden in unserem exsikkatortrockenen Oxydationsprodukt 32,5% Sauerstoff.

0,1400 g gaben 0,3074 g  $\text{CO}_2$  und 0,0951 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden: C 59,88%

H 7,60%.

### Reaktion mit Halogenen.

Carotin liefert schön krystallisierende Jodide, Lycopin hingegen gibt unter den verschiedensten Bedingungen nur amorphe

Additionsprodukte von schwankendem Jodgehalt. Montanari hat in den in benzolischer Lösung mit Jod gebildeten Fällungen 21—27% Jod angetroffen und gefunden, daß dieser Jodgehalt nicht überschritten werde; auf diese Ermittlung gründet sich seine Formel  $C_{52}H_{74}$  für den Kohlenwasserstoff.

Wir haben die Addition von Jod an Lycopin unter den Bedingungen geprüft, die nach Willstätter und Mieg zum jodärmsten Derivat des Carotins führen. Lycopin wurde mit etwas Schwefelkohlenstoff und viel Äther gelöst und nur mit einem Drittel seines Gewichtes an Jod in ätherischer Lösung versetzt. Dennoch wies das Jodid, das in schlechter Ausbeute in Form dunkelgrüner, gallertartiger Flocken ausfiel, einen Jodgehalt von 34—37% auf. Berechnet für  $C_{40}H_{56}J_2$  32%.

Mit Brom reagiert Lycopin unter starker Entbindung von Bromwasserstoff, aber zum Unterschied von Carotin nimmt es weit mehr Brom auf, als Bromwasserstoff austritt.

Zunächst färbt sich der Kohlenwasserstoff mit Spuren von Bromdampf lebhaft grün, dann löst er sich im Überschuß von Brom leicht auf. Diese Lösung entwickelt bald Bromwasserstoff, nämlich etwa 12 Moleküle. Das nach dem Verjagen des Broms in harzigem Zustande hinterbleibende Bromid wird durch Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure in eine fast weiße, krystallinisch aussehende Masse verwandelt. Sie ist in Ameisensäure selbst beim Kochen unlöslich, in Benzol sehr leicht löslich.

Das Bromid beginnt bei ca. 148° unter Bräunung zu sintern und zersetzt sich bei ca. 174°.

0,2435 g gaben 0,1642 g  $CO_2$  und 0,0446 g  $H_2O$ .

0,2267 „ „ 0,4242 „ AgBr (nach Carius).

Berechnet für  $C_{40}H_{44}Br_{26}$ : Gefunden:

C 18,44% 18,41%

H 1,69% 2,05%

Br 79,87% 79,56%

#### Zur Kenntnis des Carotins:

##### Autoxydation.

Zur Prüfung der Reinheit des für die Oxydationsversuche angewandten Carotins, das wir aus Karotten dargestellt,<sup>1)</sup> und

<sup>1)</sup> Wir haben aus dem Mehl getrockneter Karotten durch Ausziehen

zum unmittelbaren Vergleiche mit Lycopin haben wir die folgenden Bestimmungen ausgeführt. Sie bestätigen die Formel von Willstätter und Miegl. Das Präparat für die Elementaranalyse und die Untersuchung der Autoxydation war 3 mal mit Alkohol aus Schwefelkohlenstoff gefällt und einmal aus Petroläther umkrystallisiert.

0,1156 g gaben 0,3785 g  $\text{CO}_2$  und 0,1108 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{55}\text{H}_{72}$ :	Gefunden:
C 89,48%	89,30%
H 10,52%	10,72%

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode  
in Schwefelkohlenstoff (Konstante 23,5).

		Siedepunkterhöhung		
I.	In 14,5 g Schwefelkohlenstoff gaben	0,4725 g	0,147°	
II.	» 16,0 » » »	0,3813 »	0,112°	
III.	» 15,4 » » »	0,6578 »	0,199°	
Berechnet		Gefunden: I.	II.	III.
Molekulargewicht: 536		520	500	506

Wenn Carotin vollkommen rein ist, dann beginnt seine Autoxydation mit einer sehr geringen Geschwindigkeit, die sich zu einer sehr großen steigert. Wir fanden z. B. im Strom von reinem Sauerstoff in den ersten fünf Tagen eine Gewichtszunahme von 0,3 %, vom 15. bis zum 20. Tag eine Zunahme von 16 %. Die Belichtung war ohne Einfluß. Bei der Sauerstoffaufnahme zeigt Carotin einen veilchenwurzelnartigen Geruch, der früher mit Unrecht dem reinen Kohlenwasserstoff zugeschrieben wurde.

Bei Ausführung des Oxydationsversuches im Exsikkator haben Willstätter und Miegl eine Zunahme von 34,3 % beobachtet. Ebenso fanden wir beim Stehen an freier Luft oder in reinem Sauerstoff bei der Autoxydation bis zur Gewichtskonstanz, die öfters erst in ein paar Monaten erreicht wurde, Zunahme um 34,00, 34,61, 35,28, 35,08 %, nämlich:

mit Petroläther etwa 150 g Carotin dargestellt und manche Abbauprobe damit ausgeführt; sie haben leider nur zu amorphen, noch hochmolekularen Produkten geführt. Die Angaben hierüber enthält die Promotionsarbeit von Heinr. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und Lycopins (Zürich, Polytechnikum, 1909).

0,2670 g	nahmen zu um	0,0915 g
0,1558 "	" "	0,0527 "
0,3946 "	" "	0,1392 "
0,5060 "	" "	0,1775 "

Diese Zunahme entspricht scheinbar der Addition von fast zwölf Atomen Sauerstoff, wofür sich berechnet: 35,82 %.

In wasserdampfgesättigtem Raum (bei gewöhnlicher Temperatur) betrug die Gewichtszunahme 40,18, 40,87, 41,49 % von Carotin. Wurden die so erhaltenen, ein wenig sirupösen Oxydationsprodukte im Exsikkator getrocknet, so verloren sie Wasser und ergaben die oben angeführten Endwerte. Die Differenz entspricht zwei Molekülen Wasser, welche 6,7 % von Carotin ausmachen.

Das trockene Oxydationsprodukt des Carotins sollte 26 % Sauerstoff enthalten, wenn es einfach durch Addition von Sauerstoff entstanden wäre. Wir fanden indessen darin 29 %; bei dem feucht gewordenen und wieder getrockneten Präparat (II) 32 %. Hierdurch wird die Abspaltung von flüchtiger organischer Substanz angezeigt.

I. (In trockenem Sauerstoff oxydiert)

0,2140 g gaben 0,4941 g  $\text{CO}_2$  und 0,1467 g  $\text{H}_2\text{O}$ ;

II. (In feuchtem Sauerstoff oxydiert und wieder getrocknet)

0,1838 g gaben 0,4077 g  $\text{CO}_2$  und 0,1202 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:

	I.	II.
C	62,97	60,50
H	7,67	7,32
(O	29,36)	(32,18)

### Verhalten von Carotin gegen Halogen.

Carotintriiodid. Das jodärmste Additionsprodukt von Carotin erhalten wir gemäß den Angaben von Willstätter und Mieg, wenn wir in ätherischer Lösung auf Carotin ein Drittel seines Gewichtes Jod einwirken lassen.

0,0875 g gaben 0,0535 g AgJ

0,1093 " " 0,0663 " " (nach Carius).

Berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{J}_2$ :

Gefunden:

J 32,11 %

33,04, 32,78 %.



Mit demselben Verhältnis der Komponenten entsteht hingegen unter andern Lösungsbedingungen die jodreichere Verbindung, welche Arnaud<sup>1)</sup> durch Eintragen von Jodkrystallen in die Benzinzlösung des Carotins dargestellt hat. Wir gewannen sie in Benzollösung (I.), in Schwefelkohlenstoff (II., III.) und auch in Schwefelkohlenstoff-Äther (IV.) und zwar im doppelten Gewicht des angewandten Jods. Die Lösungen waren alle konzentrierter als die zur Darstellung des Dijodides dienende rein ätherische Lösung.

Dem Jodid von Arnaud kommt wahrscheinlich die Formel  $C_{40}H_{56}J_3$  zu. Es krystallisiert in metallisch-glänzenden dunkelvioletten, wetzsteinförmigen Blättchen ähnlich dem Dijodid, aber zum Unterschied von diesem scharf bei 136—137° schmelzend.

I.	0,0758 g	gaben	0,0600 g	AgJ
II.	0,1448	> >	0,1118	> >
III.	0,2227	> >	0,1701	> >
IV.	0,1438	> >	0,1065	> > (nach Carius)

Berechnet	Gefunden:			
für $C_{40}H_{56}J_3$ :	I.	II.	III.	IV.
J 41,50	42,78	41,73	41,28	40,02 %.

Reaktion mit Brom. Die Krystalle von Carotin werden durch Spuren von Brom kantharidengrün gefärbt, in der Durchsicht blau; in überschüssigem Brom löst sich der Kohlenwasserstoff leicht, bald erfolgt Substitution.

Zur Darstellung des Bromides trägt man 0,5 g zerriebenes Carotin in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln in 16 g Brom von 0° ein, die sich in einem mit Chlorcalcium verschlossenen Gefäß befinden. Das Brom erwärmt sich dabei; nach dem Eintragen läßt man die gebildete Lösung bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Entwicklung von Bromwasserstoff heftig wird. Nach der Beendigung der Reaktion wird die Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert und mit wasserfreier Ameisensäure versetzt. Das dadurch zuerst teigig gefällte Bromid wird beim Verreiben und Erhitzen mit der Ameisensäure zu einer spröden, weißen Masse, welche die Struktur von Krystallfragmenten aufweist.

<sup>1)</sup> Compt. rend., Bd. CII, S. 1119 (1886).

Bei der Bromierung haben wir die Entbindung von ca. 20 Molekülen Bromwasserstoff ermittelt (20,4, 19,9, 20,1, 21,1, 20,2 Mol.). Als wir die Reaktion in flachen Wägegläsern vornahmen und nach dem Bromieren und Verjagen des Broms die Produkte bis zur völligen Konstanz im Exsikkator stehen ließen, betrug die Gewichtszunahme 305, 316, 302 und 307% des Carotins; für die Aufnahme von 22 Atomen Brom ist berechnet:  $\frac{1759 - 20}{536} = 324\%$ .

Wahrscheinlich sind zwanzig Wasserstoffatome substituiert und außerdem zwei Bromatome addiert worden, gemäß der Formel  $C_{40}H_{36}Br_{22}$  des bromierten Carotins, mit der die Analysen im Einklang stehen. Das Präparat A des Bromides ist annähernd konstant, das Präparat B im absoluten Vakuum zur vollkommenen Konstanz getrocknet worden, die sehr langsam erreicht wurde.

Präp. A.	I.	0,2298 g	gaben	0,1823 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0408 g	H <sub>2</sub> O
	II.	0,0965	„	0,1724	„	AgBr		
	III.	0,2004	„	0,3585	„	„		
	IV.	0,1588	„	0,2847	„	„	(nach Carius)	
Präp. B.	V.	0,2570	„	0,1975	„	CO <sub>2</sub>	und	0,0409 g H <sub>2</sub> O
	VI.	0,2215	„	0,1171	„	„	0,0360	„
	VII.	0,1750	„	0,3169	„	AgBr		
	VIII.	0,1356	„	0,2464	„	„	(nach Carius).	

Berechnet	Gefunden:							
für $C_{40}H_{36}Br_{22}$ :	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C 21,10	21,64	—	—	—	20,96	21,19	—	—
H 1,58	1,99	—	—	—	1,78	1,82	—	—
Br 77,32	—	76,02	76,12	76,34	—	—	77,06	77,32%

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Konstante 50).

I.	In 10,5 g Benzol bewirkten	0,4922 g	0,120°	Gefrierpunktserniedrigung
II.	„ 10,5 „	„	0,9864	„ 0,290°
	Berechnet	Gefunden:	I.	II.
	Molekulargewicht: 2275		2040	2145

Das Bromid besitzt keinen Schmelzpunkt, es zersetzt sich auf einmal bei ca. 171—174° unter Braunfärbung und Aufblähen. Es löst sich spielend in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Äther ziemlich leicht, in Alkohol und Petrol-

äther auch beim Kochen schwer; in Eisessig und in Ameisensäure ist es unlöslich.

An Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Eisessig, sowie an Silberacetat wird nur ein Teil vom Brom abgegeben unter Bildung amorpher Produkte.

Ein in Zusammensetzung mit Eigenschaften ganz ähnliches sauerstoffreies Bromid, das indessen, nach dem abgespaltenen Bromwasserstoff zu urteilen, eher der Formel  $C_{40}H_{40}Br_{22}$  entspricht, erhielten wir aus Xanthophyll ( $C_{40}H_{56}O_2$ ), das für diesen Versuch nach den Angaben von Willstätter und Mieg aus grünen Blättern isoliert worden ist.

I.	0,2781 g	ergaben	0,2155 g	$CO_2$	und	0,0493 g	$H_2O$
II.	0,2759	»	»	0,2171	»	»	0,0481
III.	0,1857	»	»	0,3352	»	$AgBr$	
IV.	0,2278	»	»	0,4121	»	(nach Carius).	

Berechnet	Gefunden:			
für $C_{40}H_{40}Br_{22}$ :	I.	II.	III.	IV.
C 21,06	21,13	21,46	—	—
H 1,75	1,98	1,95	—	—
Br 77,19	—	—	76,82	76,98%