

Tausende von Samen des *M. pratense*. Im Frühjahr 1904 gingen gleichmässig über das Kulturfeld Tausende von Keimlingen auf. Sowohl auf dem Humus als auf der Gartenerde entwickelten sich neben jenen verschiedene angeflogene, dikotyle Unkräuter und auch Gräser. Alle Keimlinge des *Melampyrum pratense* stellten jedoch nach Entwicklung von 1—3 Paaren kümmerlicher Laubblätter die Weiterentwicklung ein, nur dicht um die *Corylus*-Büsche zeigten die jungen *Melampyrum*-Pflanzen kräftiges Wachstum.

Eine hier entnommene Probe zeigte das Aufsitzen von Haustorien an den *Corylus*-Wurzeln. Mit der Zeit traten noch neue Pflanzen in der Nähe der Haselstauden aus dem verkümmerten Zustande in kräftiges Wachstum ein; sie hatten nun offenbar Anschluss an den Wirt gefunden. Mit Ende Juni waren lebende (und kräftige) Pflanzen von *Melampyrum pratense* nur mehr um die Haselstauden vorhanden; — jetzt (24. VII) blühen bei jeder Hasel einige Exemplare, während andere erst später zur Blüte gelangen werden.¹⁾ Haustorien sind zu Hunderten an den *Corylus*-Wurzeln nachzuweisen.

Das beigegebene Bild zeigt nach einer photographischen Aufnahme eine kleine Haselstaude aus der besprochenen Kultur, umgeben von kräftigen, blühenden Pflanzen des *Melampyrum pratense*. (Samenernte und Aussaat 19. September 1904. Keimung anfangs April 1904. Die stärksten Exemplare in Blüte 30. Juni 1904. Photographische Aufnahme 16. Juli 1904.)

Innsbruck, Botanisches Institut.

63. A. Tschirch: Vergleichend-spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen.

Eingegangen am 20. August 1904.

Die Chemie der Pflanzenfarbstoffe hat in den letzten 15 Jahren grosse Fortschritte gemacht. Ganz besonders ist die Konstitution vieler gelber Farbstoffe aufgeklärt worden. Von vielen derselben gelang sogar die Synthese. Nur bei einer Gruppe von Pflanzenfarben sind die Ergebnisse noch so gering, dass wir uns kein Bild von ihrer Zugehörigkeit zu einer bestimmten Klasse von Körpern machen können. Es sind dies gerade die verbreitetsten aller gelben Farbstoffe: die gelben Farbstoffe der Blüten, Früchte und Blätter.

1) Die letzten blühenden Pflanzen wurden am 3. Oktober der Kultur entnommen.

Bekanntlich stellen sich der Reindarstellung dieser Farbstoffe mannigfache Schwierigkeiten entgegen. Es gelingt nicht, sie von den begleitenden Fetten, Phytosterinen und dem Chlorophyll zu trennen, ohne dass Zersetzungen eintreten, es gelingt namentlich nicht, sie in grösserer Menge und analysenreiner Form zu isolieren. Ich habe daher vorläufig versucht, auf dem Wege der Spektralanalyse die kapillaranalytisch abgetrennten Farbstoffe optisch zu charakterisieren. Ich ging dabei von der Vorstellung aus, dass ein Vergleich der Absorptionsverhältnisse der gelben Blüten-, Frucht- und Blattfarbstoffe mit den Absorptionsverhältnissen der in ihrer Konstitution aufgeklärten gelben Farbstoffe die Frage beantworten würde, ob die ersteren zu letzteren Beziehungen besitzen. Denn es ist ja wahrscheinlich, dass, wenn solche Beziehungen bestehen, sie in ähnlichen Absorptionsverhältnissen zum Ausdruck kommen würden. Liessen sich Beziehungen aufweisen, so erlaubte dies einen Rückschluss auf die Konstitution der gelben Blüten-, Frucht- und Blattfarbstoffe.

Ich habe daher die nach einem eigenartigen Verfahren isolierten gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe spektralanalytisch mit reinen, gelben Farbstoffen verglichen, deren Konstitution bekannt ist, und die zum Teil auch in den Pflanzen vorkommen.

Ich verdanke diese letzteren Farbstoffe einem der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiete der gelben Farbstoffe, meinem Kollegen Prof. VON KOSTANECKI, dem ich auch an dieser Stelle für Überlassung des Materials meinen besten Dank sagen möchte. Die Flechtenfarbstoffe überliess mir gütigst Herr Prof. ZOPF.

Die Untersuchungen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn OTTENBERG ausgeführt.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass erst der Quarzspektrograph es ermöglicht, die Absorptionsverhältnisse der gelben Farbstoffe zu erschliessen. Ich habe die Ansicht ausgesprochen und durch Beobachtungen gestützt, dass die verbreitete Anschauung, dass die gelben Farbstoffe ein grosses Absorptionsvermögen für ultraviolette Strahlen besitzen, nur in sehr geringem Masse Giltigkeit besitzt, dass im Gegenteil viele gelbe Farbstoffe Ultraviolett durchlassen.

Deshalb habe ich mich auch diesmal wieder des Quarzspektrographen bedient.

Die Farbstoffe wurden meist in alkoholischer Lösung untersucht. Die Pflanzenfarbstoffe, deren Reindarstellung bekanntlich Schwierigkeiten macht, sind nach einem von mir seither noch nicht in grösserem Massstabe benutzten Verfahren getrennt und gereinigt worden. Ich habe mich nämlich der Kapillaranalyse bedient.

Die Auszüge aus den Blüten und Früchten wurden in zylindrische

1) Ber. d. deutschen bot. Ges. 1896. XIV. 76.

Gefässe mit flachem Boden gebracht, und in die Lösung 1 *cm* tiefe Streifen entfetteten Papiers eingetaucht, wie solche für die Milchanalyse (nach ADAMS) benutzt werden. Dieselben waren 5 *cm* breit, 18 *cm* lang und ziemlich 1 *mm* dick. In jedes Gefäss tauchten zwei isolierte Streifen. Sämtliche Streifen — es wurden stets mehrere Versuche gleichzeitig ausgeführt — hingen an einer gemeinsamen Holzleiste, die seitlich an einem Stativ befestigt war. Die Papierstreifen blieben meist acht Stunden in der Flüssigkeit. Darauf wurden sie herausgehoben, getrocknet, in Zonen gemessen und durch Zerschneiden isoliert. Die am reinsten und am stärksten gelbgefärbten Zonen wurden dann von neuem mit Alkohol extrahiert und das Aufsaugen wiederholt. Das Verfahren wurde solange wiederholt, bis ganz reine Zonen erhalten wurden. Diese wurden mit Alkohol extrahiert und für die Beobachtung benutzt.

Der verwendete Quarzspektrograph war der gleiche, wie ich ihn in der oben zitierten Abhandlung beschrieben habe, nur war die Camera umgebaut worden. Der Apparat erlaubte fünf Spektralbilder von 4 *cm* Höhe und 7 bis 10 *cm* Länge nach- und übereinander aufzunehmen. Die FRAUNHOFER'schen Linien wurden von D bis T scharf erhalten. Die Länge des Collimatorrohres betrug 25 *cm*, die des Auszuges der Camera 75 *cm*, gerechnet von der Objektivlinse bis zum Schnittpunkte der Plattenebene mit der optischen Achse. Der Abstand der Collimatorlinse betrug 6 *cm*, der der Objektivlinse 5,5 *cm*, von der Achse des Prismas an gerechnet. Die Visierscheibe war zur optischen Achse um 43° geneigt.

Als Lichtquelle wurde wieder Sonnenlicht benutzt, welches ja den grossen Vorteil einer gleichzeitigen Ortsbestimmung durch die FRAUNHOFER'schen Linien besitzt. Dasselbe wurde von einem planen Argentanspiegel auf den Spalt des Collimatorrohres reflektiert. Zur Parallelisierung der Strahlen war vor dem Spalt eine Sammellinse aus Quarz eingeschaltet. Versuche mit einem Auerbrenner, der an Stelle des Glaszylinders einen solchen aus Asbest mit seitlicher Öffnung besass, lieferten auch bei halbstündiger Beleuchtung keine guten Resultate. Ebenso haben wir auf das an ultravioletten Strahlen so reiche Magnesiumlicht Verzicht leisten müssen, obwohl Herr OTTENBERG einen sinnreichen Apparat konstruiert hatte, der mit Hilfe eines Uhrwerkes das Abrollen des Magnesiumbandes bei unveränderter Stellung der leuchtenden Stelle ermöglichte. Die in zahlreichen Gruppen auftretenden Metallbanden machten es unbrauchbar.

Die verwendeten Quarzküvetten hatten einen Durchmesser von 10 und von 5 *mm*. Es standen zwei vom Durchmesser von 10 *mm* und eine vom Durchmesser von 5 *mm* zur Verfügung, sodass Schichtendicken von 5, 10, 15, 20 und 25 *mm* nacheinander photographiert werden konnten.

Als Trockenplatten wurden farbenempfindliche Platten von PERUTZ (München) und SMITH (Zürich) verwendet. Die Expositionsdauer betrug 10 bis 50 Sekunden. Entwickelt wurde mit Rodinal A. G. F. A. Die Zahl der Aufnahmen betrug etwa 800.

Zunächst sei einiges über die Darstellung der Farbstoffe mitgeteilt.

Ich habe zunächst wieder dem Carotin, Xanthocarotin und Xanthophyll meine Aufmerksamkeit zugewendet. C. A. SCHUNCK¹⁾ beschreibt neuerdings drei Xanthocarotine, die er als L, B und Y-Xanthophyll bezeichnet, und die sämtlich drei Bänder im Blau besitzen sollen. Wir haben in den Blättern nur zwei gelbe Farbstoffe gefunden. Der eine besitzt das Carotinspektrum, d. h. er hat drei Bänder²⁾, der andere besitzt nur Endabsorption des Violett und Ultraviolett. Diese beiden Farbstoffe habe ich seinerzeit als Xanthocarotin und Xanthophyll (im engeren Sinne) unterschieden. Es gelang uns zu zeigen, dass das Xanthocarotin schon nach kurzer Zeit in Xanthophyll übergeht. Beide sind sehr lichtempfindlich — besonders das Xanthocarotin —, viel lichtempfindlicher als das Chlorophyll, das sich lange Zeit auf dem Streifen hält, während die gelben Farbstoffe leicht ausbleichen.

Dass mehrere gelbe Farbstoffe das Chlorophyll begleiten, zeigt auch schon der Kapillarversuch. Senkt man einen Streifen in einen frisch bereiteten alkoholischen Blattauszug, so treten über der breiten Chlorophyllzone mehrere, meist gut differenzierte, gelbe Zonen auf, von denen die eine, die Xanthocarotinzone, einen deutlich rötlichgelben Ton besitzt und daher leicht abgetrennt und gesondert untersucht werden kann³⁾.

Carotin. In Scheiben geschnittene, gewaschene Mohrrüben⁴⁾ wurden zunächst, um den Zucker zu entfernen, einen Tag in langsam fließendem Wasser gelassen, dann mit Wasser gekocht. Die

1) The Xanthophyll Group of yellow colouring matters. Proc. Roy. Soc. 72 (1903). 165.

2) Geringe Verschiebungen der drei Bänder nach Rot oder Ultraviolett mögen da und dort vorkommen. Sie sind aber wohl durch begleitende, mitgelöste Körper bedingt, die das Dispersionsverhältnis des Lösungsmittels ändern.

3) Ich verzichte darauf, die ausserordentlich umfangreiche Literatur der gelben Farbstoffe hier nochmals zu zitieren. Abgesehen davon, dass ich sie (bis 1884) in meinen „Untersuchungen über das Chlorophyll“ aufgeführt habe, wurde dieselbe nochmals (bis 1902) und noch vollständiger von KOHL, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, Leipzig 1902, vorgeführt. Besonders auf letzteres Buch seien daher die Interessenten verwiesen.

4) Die Angabe von ARNAUD, dass nur gelagerte Mohrrüben Carotin liefern, kann ich nicht bestätigen.

herausgenommenen Scheiben wurden mit Alkohol übergossen, einen Tag damit digeriert, und alsdann nach Ablassen des Alkohols bei gelinder Wärme getrocknet. Die nunmehr knochenhart gewordenen Scheiben wurden auf der Mühle zermahlen und im Soxhlet mit unter 60° siedendem Petroläther extrahiert. Der nach dem Verdunsten des Petroläthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Alkohol kristallisiert. Es wurde aber auf diese Weise nur eine grosse Menge Phytosterin und ein gelbrotes Öl gewonnen, welches letztere auch nach wiederholter kapillaranalytischer Trennung nur einen Farbstoff mit Endabsorption lieferte, der keine Bänder zeigte.

Wurde jedoch in der Weise verfahren, dass die Rübenscheiben in Leinenbeutel eingeschlossen in fliessendes Wasser eine Woche eingehängt wurden, so konnte der Zucker durch einfache Diffusion leicht entfernt werden. Es war nicht nötig, sie zu kochen. Die entzuckerten Scheiben wurden dann wie oben beschrieben behandelt, nur statt mit Petroläther mit Äther im Soxhlet extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen hatten sich die Wände des Gefässes mit den charakteristischen, dunkelrotgelben, stahlglänzenden Carotinkristallen bedeckt. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit Ätheralkohol gewaschen und unter Lichtabschluss getrocknet.

Die alkoholische Lösung besitzt im Spektrum drei Absorptionsbänder, von denen

Band I	zwischen	$\lambda = 0,487 \mu$	und	$\lambda = 0,470 \mu$
„ II	„	$\lambda = 0,457 \mu$	und	$\lambda = 0,439 \mu$
„ III	„	$\lambda = 0,429 \mu$	und	$\lambda = 0,417 \mu$

liegt. Band I und II sind ungefähr gleich dunkel, Band III schwach und verwaschen, wenigstens gegen Band II hin. Ultraviolett wird unverändert durchgelassen.

Die Lösung in Chloroform zeigt gleichfalls drei Bänder:

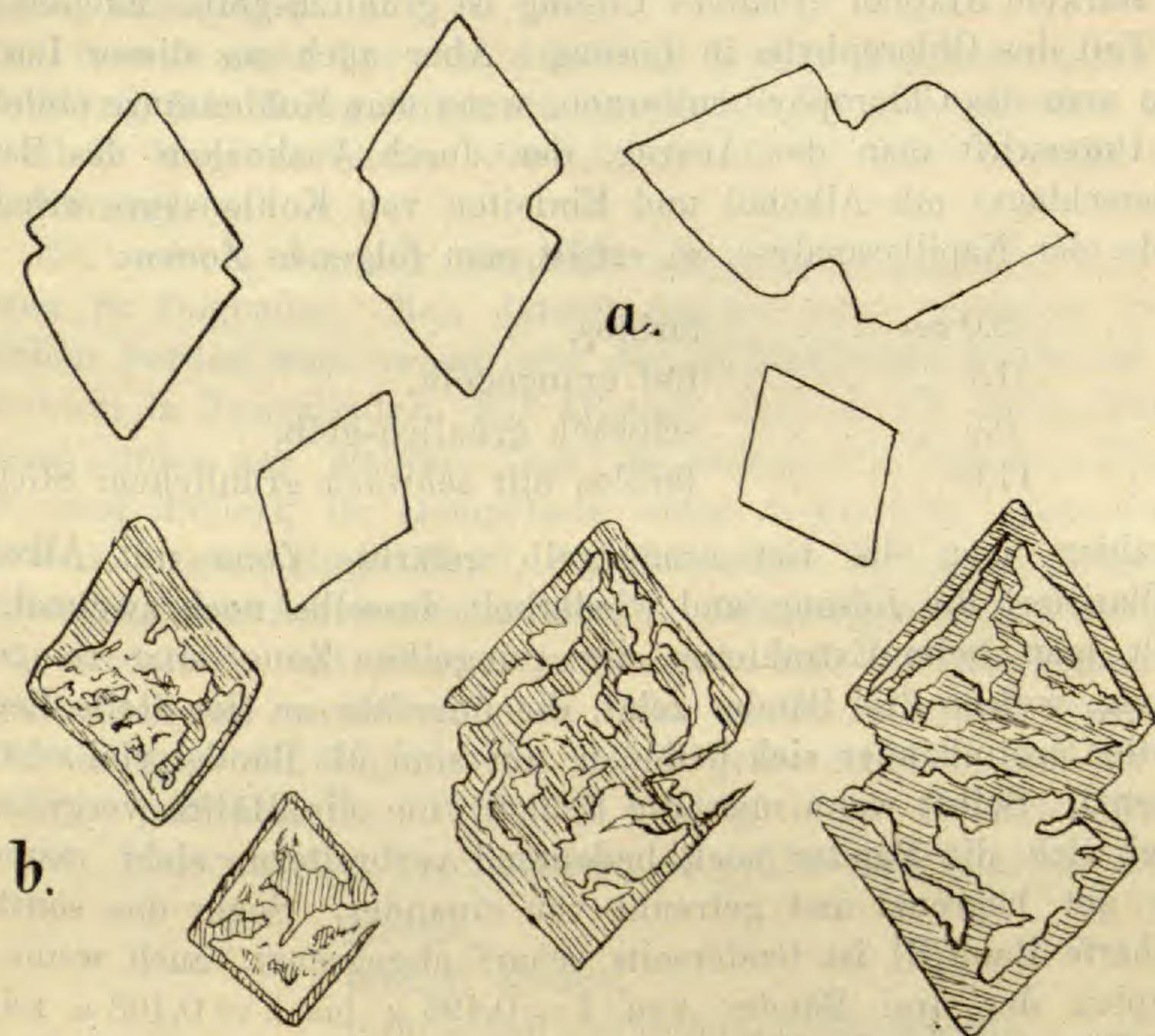
Band I	zwischen	$0,507 \mu$	und	$0,486 \mu$
„ II	„	$0,473 \mu$	und	$0,454 \mu$
„ III	als gleichmässiger Schatten auf G.			

Ultraviolett wird durchgelassen, auch wenn die Schicht so stark vergrössert wird, dass die drei Bänder zu einem breiten Bande zusammengeflossen sind.

Dass die Carotinkristalle sich allmählich entfärben und in einen Körper mit Phytosterinreaktionen übergehen, ist auch von mir — ebenso wie von SCHUNCK, KOHL und anderen — beobachtet worden. Diese Umwandlung erfolgt auch bei Kristallen, die unter Deckglas gegen Luft und Licht geschützt eingeschlossen sind, allerdings hier sehr langsam.

Ich neige daher ebenfalls zu der Ansicht, dass das Carotin zu

den Phytosterinen Beziehungen besitzt, ohne deshalb die, wie mir scheint, gänzlich unzutreffende Ansicht einiger neuerer Forscher zu teilen, dass die gelben Farbstoffe (z. B. die des *Crocus*, der *Calendula*, der Tomaten) Cholesterinester der Laurin-, Myristicin-, Pentadecyl-, Palmitin- und Stearinsäure seien. Sowohl das Cholesterin (Phytosterin), wie die genannten Fettsäuren sind farblos, und auch deren Ester sind gänzlich ungefärbt. Es ist mir völlig unbegreiflich, wie jemand diese Körper für Farbstoffe halten kann.



Carotinkristalle.

a unverändert, *b* in Phytosterinmetamorphose begriffen.

Die Cholesterine müssen im Stoffwechsel besonders der grünen Zellen eine sehr wichtige Rolle spielen. Denn sie sind ganz regelmässige Bestandteile derselben. Ich konnte sie in jedem grünen Pflanzenteile auffinden, wenn ich darnach suchte, aber auch in zahlreichen nichtgrünen, in Wurzeln, Samen usw.

Xanthocarotin aus Gras. Möglichst reines, gewaschenes Gras wird vier Stunden mit Wasser gedämpft (ausgekocht), dann mittelst der hydraulischen Presse ausgepresst und der Presskuchen in Tonzylindern mit warmem, 96prozentigem Alkohol über Nacht extrahiert. Die abgepresste, filtrierte Flüssigkeit wird am anderen Morgen sofort mit Barytwasser (wässriger Lösung von Barythydrat) gefällt. Sobald die Fällung sich abgesetzt hat, wird sie abfiltriert. Der Niederschlag

besteht aus dem Barytlack des Chlorophylls und den gelben Farbstoffen, die mit niedergerissen werden, obwohl sie keinen Barytlack bilden. Man kann sie dem Niederschlage durch Kochen mit starkem Alkohol entziehen. Aber auch die vom Barytniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit enthält noch gelbe Farbstoffe. Sie wird sogar rein orangegelb, wenn man Kohlensäure einleitet und so mit dem Baryt die letzten Anteile des Chlorophylls niederschlägt. Die durch Auskochen des aus dem Grasauszuge erhaltenen Barytniederschlages mit starkem Alkohol erhaltene Lösung ist grünlich-gelb. Es geht also ein Teil des Chlorophylls in Lösung. Aber auch aus dieser Lösung kann man das Chlorophyll entfernen, wenn man Kohlensäure einleitet.

Unterwirft man den Auszug, der durch Auskochen des Barytniederschlages mit Alkohol und Einleiten von Kohlensäure erhalten wurde, der Kapillaranalyse, so erhält man folgende Zonen:

2,0 <i>cm</i>	. . .	farblos,
1,7 „	. . .	tief orangegelb,
0,5 „	. . .	schwach grünlich-gelb,
11,0 „	. . .	farblos mit schwach grünlichem Stich.

Extrahiert man die tief orangegelb gefärbte Zone mit Alkohol, kapillarisiert die Lösung und wiederholt dasselbe noch zweimal, so erhält man beim Extrahieren der reingelben Zone eine reingelbe Lösung, welche drei Bänder zeigt, die ungefähr an der Stelle liegen, wo die Carotinbänder sich befinden, nur sind die Bänder viel schärfer begrenzt. Selbst wenn man die Schicht um die Hälfte vergrössert, wobei sich die Bänder noch bedeutend verbreitern, sieht man sie noch gut begrenzt und getrennt von einander. Sogar das sonst so unscharfe Band III ist beiderseits scharf abgegrenzt, auch wenn der Komplex der drei Bänder von $\lambda = 0,496 \mu$ bis $\lambda = 0,408 \mu$ reicht. Das Ultraviolett wird auch dann noch ungeschwächt durchgelassen, wenn alle drei Bänder zu einem breiten Bande zwischen $\lambda = 0,501 \mu$ und $\lambda = 0,378 \mu$ zusammengeflossen sind. Band II ist das dunkelste; wenig heller erscheint Band I, Band III ist viel matter.

Extrahiert man den beim Fällen der alkoholischen Chlorophylltinktur erhaltenen Chlorophylllack erst durch Auskochen mit Alkohol, dann durch Extraktion im Soxhlet, so erhält man zuletzt eine grünliche und schliesslich eine rein grüne Flüssigkeit. Vermengt man alle Extraktionsflüssigkeiten, leitet Kohlensäure ein und dampft das Filtrat ein, so scheiden sich tief orangegelbe, nach Safran riechende, schmierige Massen ab. Löst man dieselben in siedendem Alkohol und stellt zur Kristallisation, so scheiden sich grosse Mengen farbloser Nadeln von Phytosterin ab, und auch aus dem Filtrate ist kristallisiertes Xanthocarotin nicht, sondern nur immer neue Mengen Phytosterin zu erhalten. Kapillarisiert man die gelbe Lösung, so

zeigt sich, dass der gelbe Farbstoff noch von einem bräunlichen begleitet wird. Die Lösung wurde daher ausgeäthert und die ätherische Lösung mit alkalisch gemachtem Wasser ausgeschüttelt. Letzteres färbte sich grün-bräunlich, und der Äther wurde rein gelb, lieferte aber ebenfalls keine Krystalle. Lässt man den Äther verdunsten und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, so erhält man beim Kapillarisieren eine rein orangefarbene Zone, die mit Alkohol extrahiert eine gelbe Lösung gibt. Diese Lösung gibt keine Bänder, sondern nur eine Endabsorption.

Hieraus geht hervor, dass das Xanthocarotin durch Behandlung mit Reagentien in Xanthophyll übergeführt wird. Ja schon längeres Stehen der Lösung an der Luft bewirkt diese Überführung.

Ein anderes von mir ebenfalls schon früher angewendetes Verfahren ist folgendes. Man dämpft frisches Gras, nachdem es gewaschen worden war, presst mit der hydraulischen Presse ab und extrahiert in Tonzylindern mit Alkohol, dem 20 pCt. Kalihydrat zugesetzt worden war, mehrere Tage; die abgepresste alkalische Flüssigkeit wird filtriert, im Dampfbade unter Anwendung eines Flügelrührwerkes rasch eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die abgetrennte Flüssigkeit wird wiederholt mit Wasser abgezogen und der Rückstand aus starkem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so neben reichlichen Abscheidungen von Phytosterin kleine gelbe Kristalle und ein tief-orangerot gefärbtes Öl. Wird die Lösung nicht zur Kristallisation gestellt, sondern sofort kapillarisiert, so erhält man folgende Zonen:

farblos,
lebhaft orange,
farblos mit gelbbraunlichem Rande.

Wird die lebhaft orangegelb gefärbte Zone mit Alkohol extrahiert, nochmals kapillarisiert und die nun noch reiner abgesetzte Zone mit Alkohol ausgezogen, so erhält man eine Lösung, die drei Bänder erkennen lässt, welche an der gleichen Stelle liegen wie die Carotinbänder. Auch hier sind Band I und II dunkel und breit, Band III matt, aber gut begrenzt, Ultraviolett wird durchgelassen.

Sucht man aber durch wiederholtes Umkristallisieren das Phytosterin von den gelben Kristallen und dem gelben Öl völlig abzutrennen — der Versuch gelingt niemals quantitativ —, so verändert sich die Farbe zwar gar nicht, wohl aber zeigt der kapillaranalytisch abgetrennte gelbe Farbstoff nunmehr die Charaktere des Xanthophylls: er gibt nicht mehr Bänder, sondern nur noch Endabsorption des Ultraviolett.

Dass Xanthocarotin mit Carotin identisch sei, wird zwar von

vielen Autoren behauptet, und ist ja auch nach dem gleichen spektralanalytischen Verhalten, gleichen Reaktionen usw. zu urteilen, sehr wahrscheinlich. Der Beweis für die Identität ist aber noch von niemand — auch von ARNAUD nicht¹⁾ — erbracht worden. Es liegt z. B. noch keine Elementaranalyse des Körpers vor. Er kann nur durch ein genaues chemisches Studium erbracht werden, und dem stellen sich eben mannichfache Schwierigkeiten in den Weg, besonders die ausserordentliche Empfindlichkeit des Körpers. Bis dieser exakte Beweis erbracht ist, mag der Körper noch fernerhin Xanthocarotin genannt werden.

Die Kristalle des Xanthocarotins sind von mir schon früher beschrieben worden.²⁾

Crocus. Der alkoholische Auszug der Narben von *Crocus sativus* wurde kapillarisiert. Es entstanden folgende Zonen:

hellgelborange,
 lebhaft rotorange,
 lebhaft gelborange,
 kanariengelb, vorn gelbbraun begrenzt.

Der aus der rotorangegelben Zone extrahierte, wiederholt kapillaranalytisch gereinigte Farbstoff besitzt 3 Bänder:

Band I von $\lambda = 0,470 \mu$ bis $\lambda = 0,455 \mu$ schmal und matt,
 „ II „ $\lambda = 0,445 \mu$ „ $\lambda = 0,423 \mu$ kräftig,
 „ III „ $\lambda = 0,412 \mu$ „ $\lambda = 0,403 \mu$ schmal und wenig deutlich.

Ultraviolett wird durchgelassen.

Bei dicker Schicht sind die drei Bänder zu einem zusammengefloßen, welches zwischen

$$\lambda = 0,482 \text{ und } \lambda = 0,382$$

liegt. Nunmehr ist auch das Ultraviolett geschwächt.

Citrus Aurantium. Die getrockneten Schalen wurden vier Tage mit starkem Alkohol digeriert, dann getrocknet, zermahlen und mit Petroläther extrahiert. In die ersten Auszüge geht noch viel äthe-

1) Die Untersuchungen ARNAUD's sind zuverlässig. Sie bilden die Basis für unsere Kenntnis der Carotine und fast die einzige Quelle. (Compt. rend. 100, p. 751, 102, p. 1119 und 1319, 104. p. 1293, 109, p. 911.)

2) Ber. der Deutschen bot. Gesellsch. 1896, S. 83. KOHL bemerkt (Unters. über das Carotin, 1902, S. 61): „Alles deutet darauf hin, dass TSCHIRCH mit Phytosterin noch verunreinigtes Carotin vor sich hatte.“ Das ist nicht zutreffend. Kristallform, Schmelzpunkt, Reaktionen und mikroskopische Prüfung zeigen, dass die von mir beschriebenen Kristalle reines Xanthocarotin sind. Sie enthalten keine Spur von Phytosterin. Auch bilden beide Körper, Carotin und Phytosterin, niemals Mischkristalle.

risches Öl, in die späteren wenig. Diese letzteren wurden eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Da der Kapillarversuch zeigte, dass noch ein braunroter Farbstoff anwesend war, wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Wasser vermischt und mit Äther ausgeschüttelt. Letzteres wurde so lange wiederholt, als das Wasser gefärbt war. Die ätherische, rein gelb gefärbte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde kapillarisiert; sie gab folgende Zonen:

hellgelborange,
dunkelgelborange,
bräunlichgelb,
braungelb,
schwach grünlichgelb,
gelblich.

Die dunkelgelborange gefärbte Zone wurde extrahiert und wiederholt kapillaranalytisch gereinigt. Die Lösung zeigte folgendes Verhalten:

Es waren drei nicht gut definierte Bänder zu sehen. Band I ist kaum zu erkennen, Band II und III bilden einen gleichmässigen, kaum von einer helleren Zone getrennten Schatten zwischen $\lambda = 0,462$ und $\lambda = 0,418 \mu$. Band IV dagegen ist deutlich von Band III getrennt und reicht von $\lambda = 0,408$ bis $\lambda = 0,394 \mu$. Ausserdem ist Endabsorption vorhanden. Bei dünnerer Schicht sieht man Band III und IV deutlicher, Band II dagegen nur schwach, Band I gar nicht.

Capsicum annuum. Die von den Samen, Plazenten und den Stielen befreite Frucht wurde mit Alkohol extrahiert, der Auszug eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Mit Alkohol geht aber relativ wenig in Lösung. Es wurden daher die mit Alkohol erschöpften Fruchtschalen getrocknet, gepulvert und mit Petroläther vollständig erschöpft, der Petroläther abdestilliert und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen.

Die übrigen Blüten- und Fruchtfarbstoffe wurden in der Weise isoliert, dass die möglichst rein ausgelesenen Blütenblätter oder Fruchtschalen mit starkem Alkohol extrahiert und die Auszüge der Kapillaranalyse unterworfen wurden. Die rein gelben, durch Zerschneiden der Streifen erhaltenen Zonen wurden von neuem extrahiert und die Lösung kapillarisiert. Dies wurde eventuell so lange fortgesetzt, bis ganz reine Zonen erhalten wurden.

Die reinen Farbstoffe wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, in alkoholischer Lösung mit und ohne Zusatz von Kalihydrat untersucht.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Untersuchungs-Material	Verhalten bei der Kapillar- analyse. Farbe der über- einander sichtbaren Zonen	Sichtbares		
		Band I	Band II	
Xanthocarotin aus Gras (unzersetzt)	fast farblos, braungelb, schwach grünlichgelb, gelborange , farblos	—	0,487 bis 0,470	
Dasselbe (zersetzt)	graubraun, schwach gelb- grünlich, lebhaft gelborange , gelbbraunlich	—	—	
Roh-Xanthophyll (Xantho- carotin + Xanthophyll) aus <i>Ginkgo biloba</i>	farblos, graubraun, orange gelb, lebhaft orangebräunlich, schwach gelbbraunlich	—	0,482 bis 0,467	
Krist. Carotin aus ✓ <i>Daucus Carota</i> in Alkohol	—	—	0,487 bis 0,470	
Dasselbe ölig (zersetzt)	schwach grünlichgelb, farblos, grünlichgelb, dunkelgelborange, gelborange	—	—	
<i>Coreopsis grandiflora</i>	graubraun, ockergelb, orange gelb, gelb, olivbräunlich, hellgelb	—	—	
<i>Oenothera</i> var. (Missouri)	hellgraubraun, lebhaft kanarien- gelb, braungelb, grünlichgelb, farblos, schwach grünlich	—	—	
<i>Carthamus tinctorius</i>	graubraun, lebhaft hellgelb , hellgelb, grün, kirschrot, lebhaft rosarot, gelblichrosa	—	—	
<i>Tritonia</i> (<i>Crocus</i>)	dunkelbraun, grünlichhellgelb, gelborange , hellgelb, dunkelgelb	—	0,484 bis 0,473	
<i>Crocus</i> (Narben)	—	—	0,470 bis 0,455	
Blütenfarbstoffe	<i>Buphtalmum salicifolium</i>	braungelb, farblos, grünlichgelb, lebhaft orange gelb, hellgraugelblich, farblos	—	0,483 bis 0,468
	<i>Gaillardia splendens</i>	graubraun, graurosa, graubraun, farblos, olivengelb, ockergelb, hellorange , farblos	—	0,483 bis 0,471
	<i>Kerria japonica</i>	—	—	0,485 bis 0,468
	<i>Doronicum Pardalianches</i>	—	—	0,475 bis 0,465
	<i>Geum montanum</i>	—	—	0,478 bis 0,465
	<i>Viola biflora</i>	—	—	0,478 bis 0,465
	<i>Narcissus pseudopoëticus</i>	dunkelolivbraun, hellolivbraun, grünlichgelb, lebhaft gelb- orange , schwach grünlichgelb	—	0,482 bis 0,473

Spektrum			Ultraviolett				Endabsorption des äussersten Ultraviolett
Band III	Band IV	Band V	Band VI	Band VII	Band VIII	Band IX	
0,457 bis 0,439	0,429 bis 0,417	—	—	—	—	—	keine End- absorption
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption
0,453 bis 0,441	0,429 bis 0,415	—	—	—	—	—	von 0,430 an
0,457 bis 0,439	0,429 bis 0,417	—	—	—	—	—	keine End- absorption
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption
—	—	—	0,442 bis 0,377	—	—	—	keine End- absorption
—	—	—	—	0,387 bis 0,355	—	—	keine End- absorption
—	—	—	—	—	0,348 bis 0,344	0,325 bis 0,321	keine End- absorption
0,452 bis 0,439	0,439 bis 0,412 (Schatten)	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,445 bis 0,425	0,412 bis 0,403 (un- deutlich)	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,458 bis 0,439	0,430 bis 0,418	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,458 bis 0,439	0,430 bis 0,420	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,450 bis 0,438	Schatten Ab- sorptions- maximum bei 0,420	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,448 bis 0,435	0,422 bis 0,410	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,448 bis 0,435	0,420 bis 0,410	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,450 bis 0,435	0,420 bis 0,410	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,458 bis 0,437	0,430 bis 0,425	0,410 bis 0,396	—	—	—	—	keine End- absorption

Untersuchungs-Material	Verhalten bei der Kapillar- analyse. Farbe der über- einander sichtbaren Zonen	Sichtbares		
		Band I	Band II	
Blütenfarbstoffe	<i>Ranunculus acer</i>	graubraun, olivfarben, ockergelb, lebhaft gelborange hellgraugelb	— —	0,482 bis 0,473 0,476 bis 0,465
	<i>Verbascum thapsiforme</i>	hellgrau, hellbraun, gelb, hellgelb , ockergelb, gelblich	—	0,470 bis 0,455
	<i>Viola tricolor</i>	—	—	0,475 bis 0,463
	<i>Vesicaria utriculata</i>	—	—	0,477 bis 0,460
	<i>Tulipa spec.</i>	—	—	0,475 bis 0,463
	<i>Colutea media</i>	gelblich, grünlich-grau, farblos, gelb , gelblich	—	0,481 bis 0,472
	<i>Ribes aureum</i>	—	—	0,475 bis 0,462
	<i>Primula officinalis</i>	—	—	0,473 bis 0,463
	<i>Caltha palustris</i>	—	—	0,482 bis 0,465
	<i>Forsythia viridissima</i>	—	—	0,478 bis 0,460
	<i>Gazama spez.</i>	—	—	0,478 bis 0,465
	<i>Leontodon Taraxacum</i>	—	—	0,478 bis 0,462
	<i>Helianthus annuus</i>	—	—	0,480 bis 0,465
	<i>Melilotus officinalis</i>	graugelb, grünlichgelb, farblos, olivengelb, bräunlichgelb, lebhaft gelb , farblos	—	0,470 bis 0,458
	<i>Telekia speciosissima</i>	schwach bräunlichgelb, farblos, graugelb, hellgelb, dunkelgelb , gelb, farblos	—	0,483 bis 0,473
	<i>Calendula officinalis</i>	graugelb, hellgelb, dunkelgelb , gelb, farblos	—	0,479 bis 0,467
	<i>Cytisus Laburnum</i>	graugelblich, farblos, hellgelb , gelblich, farblos	—	Schatten
	<i>Tropaeolum majus</i>	grün, hellkirschrot, dunkel- kirschrot, hellrotviolett, orange , hellgelborange	—	—
	<i>Brassica Rapa</i>	graugelb, farblos, dunkelgelb, hellgelb , gelblich	—	—
	<i>Corydalis lutea</i>	—	—	—
<i>Primula elatior</i>	—	—	—	

Spektrum			Ultraviolett					Endabsorption des äussersten Ultraviolett
Band III	Band IV	Band V	Band VI	Band VII	Band VIII	Band IX		
0,458 bis 0,437	0,430 bis 0,425	0,403 bis 0,393	—	—	—	—	keine End- absorption	
0,452 bis 0,435	0,428 bis 0,415	—	—	—	—	—	c. von 0,400 an	
0,445 bis 0,425	—	—	—	—	—	—	c. von 0,390 an	
0,450 bis 0,430	—	—	—	—	—	—	c. von 0,415 an	
0,448 bis 0,430	—	—	—	—	—	—	c. von 0,412 an	
0,447 bis 0,432	—	—	—	—	—	—	c. von 0,400 an	
0,455 bis 0,439	0,425 bis 0,415	—	—	—	—	—	c. von 0,340 an	
0,455 bis 0,432	0,425 bis 0,410	—	—	—	—	—	c. von 0,325 an	
0,448 bis 0,433	0,420 bis 0,410	—	—	—	—	—	c. von 0,390 an	
0,455 bis 0,437	0,425 bis 0,414	—	—	—	—	—	c. von 0,390 an	
0,455 bis 0,430	0,425 bis 0,410	—	—	—	—	—	c. von 0,395 an	
0,455 bis 0,435	0,427 bis 0,413	—	—	—	—	—	c. von 0,400 an	
0,453 bis 0,433	0,427 bis 0,413	—	—	—	—	—	c. von 0,375 an	
0,455 bis 0,436	0,428 bis 0,415	—	—	—	—	—	c. von 0,355 an	
0,455 bis 0,440	0,430 bis 0,416	schwach. Schatten 0,408 bis 0,393	—	—	—	—	c. von 0,365 an	
0,451 bis 0,441	0,425 bis 0,412	0,407 bis 0,393	—	—	—	—	c. von 0,350 an	
0,458 bis 0,435	0,430 bis 0,415	0,408 bis 0,393	—	—	—	—	c. von 0,382 an	
0,458 bis 0,440	0,430 bis 0,418	0,408 bis 0,393	—	—	—	—	c. von 0,387 an	
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption	
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption	
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption	
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption	

Untersuchungs-Material	Verhalten bei der Kapillar-analyse. Farbe der übereinander sichtbaren Zonen	Sichtbares		
		Band I	Band II	
Fruchtfarbstoffe	<i>Evonymus europaeus</i> (Früchtchen)	graugrün, schwach orange, hellrosa, hellgelb, dunkelgelb-orange, rötlichorange , gelblich	—	0,495 bis 0,472
	<i>Physalis Franchetii</i> (Frucht)	graugrün, grünlichgelb, orange , gelborange	—	0,491 bis 0,475
	Dasselbe (Fruchtkelch)	graubraun, gelblich, bräunlichgelb, farblos, olivbraun, schwach orangegelb, orangegelb , hellgelb	—	0,491 bis 0,475
	<i>Rosa canina</i> (Fruchtschale)	graubraun, schwach graugelblich, lebhaft dunkelorange , orangegelb, farblos	—	0,492 bis 0,475
	<i>Citrus Aurantium</i> (Fruchtschale)	graubraun, gelblich, grüngelb, braungelb, dunkelgelborange , hellgelborange	—	Schatten
	<i>Citrus limonum</i> (Fruchtschale)	—	—	—
	Macis	—	—	—
	Bombay-Macis (Alkohol)	—	—	—
Bombay-Macis (alkohol. KOH)	—	—	0,515 bis	
<i>Capsicum annuum</i>	gelbgrünlich, hellgelb, bräunlich orange, gelborange, gelblich-rotorange, ziinoberrot , tieforangerot	0,517 bis 0,501	0,486 bis 0,467	

Untersuchungs-Material	Band I	Band II	
Flechtenfarbstoffe	<i>Evernia vulpina</i> (alkohol. Auszug — kanariengelbe Kapillarzone)	—	—
	Vulpinsäure aus <i>Lepraria chlorina</i> in Alkohol	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	Vulpinsäure aus <i>Evernia vulpina</i> in Alkohol	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—

Spektrum			Ultraviolett				Endabsorption des äussersten Ultraviolett
Band III	Band IV	Band V	Band VI	Band VII	Band VIII	Band IX	
0,467 bis 0,439	0,430 bis 0,415	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,461 bis 0,444	0,430 bis 0,415	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,461 bis 0,444	0,430 bis 0,415	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,462 bis 0,445	0,439 bis 0,418	—	—	—	—	—	c. von 0,323 an
Gleichmässiger Schatten 0,462 bis 0,418		0,408 bis 0,394	—	—	—	—	c. von 0,358 an
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption
—	—	—	—	—	—	—	nur End- absorption
0,458	—	—	—	—	—	—	keine End- absorption
0,458 bis 0,439	—	—	—	—	—	—	keine End- absorption

Band III	Band IV	Band V	Band VI	Endabsorption
—	0,393—0,362	—	—	c. von 0,323 an
—	0,403—0,336 gegen Ultraviolett un- deutlich begrenzt	—	—	—
0,420—0,362	—	—	—	keine Endabsorption
—	0,403—0,336 gegen Ultraviolett un- deutlich begrenzt	—	—	—
0,420—0,365	—	—	—	keine Endabsorption

Untersuchungs-Material		Band I	Band II
Flechten- farbstoffe	Usninsäure aus <i>Usnea dasypoga</i> in Chloroform	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	Solorinsäure aus <i>Solorina crocea</i> in Chloroform	0,506 — 0,458	
Pilz- farbstoffe	Scleroxanthin aus <i>Secale cornutum</i> in Alkohol	—	—
	<i>Peridermium Pini</i> in Alkohol	—	—
Oxymethylanthrachinone	Chrysophansäure aus Rhiz. Rhei	—	0,467—0,405 max. bei G.
	Emodin aus Uganda-Aloë	—	0,467—0,403 max. bei G.
	Emodin aus Barbaloin	—	0,467—0,403
	Emodin aus Rhiz. Rhei	—	0,475—0,403
	Emodin aus Cort. Frangulae	—	0,479—0,405
	Rhein aus Emodin	—	0,467—0,405
	Rhein aus Rhiz. Rhei	—	0,467—0,405
Cathartica- farbstoffe	Rhamnocitrin aus fruct. Rhamn. cathart. in Alkohol	—	—
	Dasselbe in KOH	—	—
	Rhamnolutin in Alkohol	—	—
	Dasselbe in KOH	—	—
Indanone	Trimethylcatechon in Alkohol	—	—
	2' Oxy-Benzal- 2 Brom-Indanon in Alkohol	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	3' Oxy-Benzal- 2 Brom-Indanon in Alkohol	—	—
	Dasselbe in KOH	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	4' Oxy-Benzal- 2 Brom-Indanon in Alkohol	—	—
Dasselbe in KOH	0,510 — 0,433		
Indandione	Ortho-Oxy-Benzal-Indandion in Alkohol	—	—
	Dasselbe in KOH	0,558—0,482	—
	Meta-Oxy-Benzal-Indandion in Alkohol	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	Para-Oxy-Benzal-Indandion in Alkohol	0,502—0,486	—
	3' 4' Dioxy-Benzal-Indandion in Alkohol	0,527—0,501	—
	Vanillin-Indandion in Alkohol	0,530—0,501	—
3' 4' Dioxy-Benzal-Cumaron in Alkohol	—	—	
Dasselbe in KOH	0,550—0,486 max. bei 0,501	—	

Band III	Band IV	Band V	Band VI	Endabsorption
—	—	—	—	nur Endabsorption
0,425 — 0,382	—	—	—	c. von 0,354 an
—	—	—	—	c. von 0,328 an
—	—	—	—	nur Endabsorption
—	—	—	—	nur Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	0,382 — 0,356	—	—	keine Endabsorption
0,458 — 0,385	—	—	—	c. von 0,317 an
—	—	—	—	nur Endabsorption
0,451 — 0,382	—	—	—	c. von 0,351 an
0,425 — 0,382	—	—	—	c. von 0,332 an
—	0,390 — 0,356	—	—	keine Endabsorption
0,445 — 0,365	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	0,358 — 0,328	keine Endabsorption
0,458 — 0,403 schwach	—	—	—	c. von 0,387 an
0,467 — 0,358	—	—	—	keine Endabsorption
—	0,405 — 0,336	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	nur Endabsorption
—	—	0,382 — 0,344	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	nur Endabsorption
0,453 — 0,403	—	—	0,358 — 0,330 (Schatten)	keine Endabsorption
0,433 — 0,365	—	—	—	keine Endabsorption
0,477 — 0,372	—	—	—	keine Endabsorption
0,458 — 0,382	—	—	—	keine Endabsorption
—	0,393 — 0,372	—	—	geschwächt
0,470 — 0,403 max. bei 0,435	—	—	—	c. von 0,317 an

Untersuchungs-Material		Band I	Band II
Flavone	3' Oxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	4' Oxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	2 Oxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	2.2' Dioxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	2.4' Dioxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	3' Oxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	3.3' 4' 5' Tetraoxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	Dasselbe in H ₂ SO ₄	—	—
	1' 3.3' Trioxyflavon in alkohol. KOH	—	—
	Apigenin in alkohol. KOH	—	—
Andere Farbstoffe	Mandarin G. extra	0,528—0,476	—
	Pyocyanin aureum	—	—
	Martiusgelb a	—	—
	Naphtholgelb a	—	—
	Metanilgelb a	—	—
	Safransurrogat rot	—	—
	Aurantia a	—	—
	Echtgelb extra (By)	—	—
	Pikrinsäure	—	—

Überall dort, wo die Kapillaranalyse benutzt wurde, ist das Ergebnis derselben in der zweiten Kolonne in der Weise mitgeteilt, dass die übereinander liegenden Zonen auch im Druck über- resp. hintereinander gesetzt wurden, und zwar in der Reihenfolge wie sie auftreten. Die zur spektralanalytischen Untersuchung benutzte Zone ist durch Fettdruck hervorgehoben.

Überblickt man die Ergebnisse der Spektralanalyse, so zeigt sich, dass in den Auszügen oft eine ganze Reihe von Farbstoffen auftreten: grüne, rote, gelbe und braune. Die grösste Steighöhe zeigen die gelben, dann folgen (eventuell) die roten, und die grünen sind in den tiefst gelegenen Zonen zu finden¹⁾, sie zeigen die geringste Steighöhe, also die geringste Diffusionsgeschwindigkeit.

Überschaut man die Tabelle und sucht das Zusammengehörige zusammenzustellen, so lassen sich folgende Gruppen bilden:

1) Derartige Kapillaranalysen sind in grosser Zahl mit den verschiedensten Pflanzen und verschiedensten Pflanzenteilen von GOPPELSRÖDER angestellt und auf zahlreichen kolorierten Tafeln graphisch dargestellt worden (Kapillaranalyse, Basel 1901, auch in Verhandl. der Naturf. Gesellsch. Basel, Bd. XIV).

Band III	Band IV	Band V	Band VI	Endabsorption
—	—	—	—	nur Endabsorption
0,420—0,370	—	—	—	keine Endabsorption
0,420—0,370	—	—	—	c. von 0,332 an
0,446—0,355	—	—	—	keine Endabsorption
—	0,390—0,344	—	—	keine Endabsorption
—	0,387—0,336	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	0,358—0,323	keine Endabsorption
0,408—0,375	—	—	—	c. von 0,312 an
—	0,382—0,336	—	—	keine Endabsorption
0,415—0,377	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	—	—	keine Endabsorption
0,453—0,404	—	0,375—0,358	—	keine Endabsorption
0,455—0,415	0,395—0,375	—	—	keine Endabsorption
0,455—0,415	0,395—0,375	—	—	keine Endabsorption
0,445—0,375	—	—	—	keine Endabsorption
0,450—0,365	—	—	—	keine Endabsorption
0,450—0,370	—	—	—	keine Endabsorption
0,420—0,375	—	—	—	keine Endabsorption
—	—	0,375—0,335	—	keine Endabsorption

I. **Xanthocarotin-(Carotin-) Gruppe.** Drei Bänder, keine Endabsorption (typisches Carotinspektrum):

Xanthocarotin, Carotin, *Colutea*, *Ribes*, *Primula*, *Caltha*, *Forsythia*, *Gazama*, *Leontodon*, *Helianthus*, *Tritonia*, *Crocus* (Narben), *Buphthalmum*, *Gaillardia*, *Kerria*, *Doronicum*, *Geum*, *Viola biflora*.

Ia. **Narcissusgruppe.** Drei Bänder und ein viertes bei h-H:
Narcissus, *Ranunculus*.

Ib. **Melilotusgruppe.** Drei Bänder und ein viertes, sowie Endabsorption des Ultraviolett:

Melilotus, *Telekia*, *Calendula*, *Cytisus*, *Citrus aurantium*.

Ic. **Verbascumgruppe.** Zwei Bänder und Endabsorption:
Verbascum, *Viola tricolor*, *Vesicaria*, *Tulipa*.

II. **Capsicumgruppe.** Drei Bänder, aber stark nach Rot verschoben:
Capsicum. (Hierher gehört vielleicht auch das Polycystin und Lycopin.)

III. **Xanthophyllgruppe.** Keine Bänder, nur Endabsorption:

Xanthophyll (im engeren Sinne), *Tropaeolum*, *Brassica*, *Corydalis*, *Primula*, *Citrus limonum*, *Myristica fragrans* (Arillus), Scleroxanthin, *Peridermium*, Usninsäure, o-Oxybenzalindandion, 3' Oxyflavon, m-Oxybenzalindandion.

IV. **Oenotheragruppe.** Band im Ultraviolett.

V. **Coreopsisgruppe.** Band bei H—K, Ultraviolett durchgelassen.

VI. **Carthamusgruppe.** Zwei Bänder im Ultraviolett.

Daraus ergibt sich, dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie einige Autoren meinen, d. h. dass in den Blüten und Früchten nicht nur ein Farbstoff vom Typus des Carotins und ein oder mehrere Farbstoffe vom Typus des Xanthophylls vorkommen. Die Zahl der gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe ist erheblich grösser.

Ich habe früher (1884) die gelben Farbstoffe der Blätter und Blüten durch die griechischen Buchstaben unterschieden und dementsprechend von einem α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ -, η -Xanthophyll und einem α - und β -Anthoxanthin gesprochen. Das α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Xanthophyll meiner damaligen Umgrenzung sind nicht zu halten. Sie sind ein Gemisch von Xanthophyll und Xanthocarotin, mein ζ -Xanthophyll ist = Xanthocarotin, das η -Xanthophyll = Phycoxanthin, das α - und β -Anthoxanthin umfassen aber, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, Farbstoffe mit sehr verschiedenen Absorptionsverhältnissen; zunächst solche, die die gleichen Absorptionsverhältnisse zeigen wie das Carotin, d. h. die drei Bänder besitzen, dann solche mit vier Bändern, mit zwei Bändern, mit einem Bande, mit und ohne Absorption des Ultraviolett.

Es läge nun nahe, auch hier wieder die griechischen Buchstaben zur Unterscheidung heranzuziehen. Ich verzichte darauf, um die mit Namen schon ohnedies reichlich beschwerte Literatur nicht noch mehr zu belasten. Namen tun ja nichts zur Sache. Es genügt, dass einwandfrei festgestellt ist, dass die Mannigfaltigkeit der gelben Blütenfarben grösser ist, als angenommen wurde.

Dass diese Tatsache bisher übersehen wurde, liegt daran, dass man früher nur mit dem gewöhnlichen Spektralapparate arbeitete, die Unterschiede aber erst bei Anwendung des Quarzspektrographen hervortreten, der allein ermöglicht, die Absorptionen im Blau, Violett und Ultraviolett aufzulösen. Gerade in dieser Spektralregion liegen aber die charakteristischen Bänder.

Nachdem die spektralanalytischen Eigenschaften der gelben Blüten- (und einiger Frucht-)Farbstoffe festgestellt waren, war nun die Frage zu beantworten, ob Beziehungen zwischen den Absorptionsverhältnissen derselben und gelben Farbstoffen bekannter Konstitution bestehen.

J. FORMÁNEK¹⁾ hat die künstlichen gelben Farbstoffe nach ihren Absorptionsverhältnissen zwischen B und G Fraunhofer, also im sichtbaren Spektrum, in folgende Gruppen gebracht:

Gruppe Ia. Farbstoffe (in allen drei Lösungsmitteln²⁾, mit einem symmetrischen oder unsymmetrischen Bande³⁾;

Buttergelb 0, Orange I, Orange B, Tropaeolin 9, Benzoflavin No. 0, Acridingelb. In dieser Gruppe sind Körper mit ziemlich stark differierendem Spektrum vereinigt. Einige haben ein Band etwa bei F, andere zwischen F und G, noch andere bei b_1 .

Gruppe Ib. Farbstoffe (in alkoholischer Lösung) mit zwei Bändern, das eine etwa bei E bis b_1 , das andere etwa bei F gegen b_1 hin.

Biebricher Säurerot, Ponceau G, Xylidinorange, Orange R.

Gruppe IIa. Farbstoffe, die sowohl in der wässerigen, wie in der alkoholischen Lösung zwei Bänder zeigten. Lage der Bänder etwa wie bei Ib, doch meist mehr oder weniger stark gegen Blau verschoben:

Orange II (Tropaeolin 000, Mandarin G extra), Croceinorange G, Orange G, Acridinorange NO, Phosphin, Chrysoline.

Gruppe IIb. Farbstoffe, die in alkoholischer Lösung drei Bänder zeigen. Die Bänder liegen sehr verschieden, zwischen D und G und über G hinaus:

Purpurin, Uranin, Edelsteingelb, Fluorescein.

Gruppe IIIa. Farbstoffe, deren Lösungen nur eine Endabsorption zeigen. Versetzt man die Lösungen aber mit einer Säure, so tritt ein Band etwa bei E oder zwischen E und F auf:

Chrysophenin, Orange IV, Metanilgelb extra (Viktoriagelb), Echtgelb extra, Echtgelb S, Säuregelb R und G, Echtgelb grünlich G. 81.

Gruppe IIIb. Farbstoffe, deren Lösungen nur eine Endabsorption zeigen. Versetzt man die Lösungen mit einer Säure, so treten zwei Bänder auf. Dieselben liegen etwa zwischen E und F:

Methylorange, Azogelb, Spritgelb G.

Gruppe IVa. Farbstoffe, deren Lösungen nur eine Endabsorption zeigen. Versetzt man ihre Lösungen mit Ammoniak oder Kali-

1) Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin 1900. Mit zahlreichen Abbildungen der Spektren. Die Untersuchungen wurden mit dem gewöhnlichen Spektralapparat angestellt.

2) Er verwendet Wasser, Äthylalkohol (97%) und Amylalkohol.

3) Unter symmetrischem Bande versteht FORMÁNEK ein Band, dessen Absorptionsmaximum mit der Mitte des Bandes zusammenfällt, beim unsymmetrischen ist dies nicht der Fall.

lauge, so treten ein oder zwei Bänder auf. Das Band liegt bei F oder zwischen E und F:

Azosäuregelb (Azogelb konz., Indischgelb G, Azoflavin, Citronin 000), Janusgelb R und G, Alizaringelb R, Alkaligelb G (und R), Thiazolgelb, Brillantgelb, Resorcingelb (Goldgelb, Säuregelb RS), Hessischgelb, Chrysamin R, Prager Alizaringelb, Curcumin W.

Gruppe IVa. Farbstoffe, deren Lösungen nur eine Endabsorption zeigen. Versetzt man die Lösungen mit Kalilauge, so treten drei Bänder zwischen C und E auf:

Alizarin No. 1 ch. r.

Gruppe V. Farbstoffe, deren Lösungen nur eine Endabsorption zeigen und auch nach Zusatz von Reagentien keine Bänder geben:

Säuregelb G. G. (Säuregelb 48 F.), Carbazolgelb, Dianilgelb R, Alizaringelb GG Teig., Wollgelb, Pluto-Orange G, Curcumin S, Diamantflavin, Diamingelb N, Chromgelb S, Chrysoidin krist., Sudan G, Bismarckbraun extra, Thioflavin S und T, Benzobraun B, Diazobraun G, Toluylenorange G, Echtgelb R, Martiusgelb (Naphthalingelb), Naphtholgelb (Citronin A), Auramin, Tartrazin, Chloramingelb konz., Congorange G, Direktgelb G, Direktorange 2 R, Mikadogelb, Toluylenbraun G, Chinolingelb, Pyraminorange 3 G, Columbiaorange R, Resorcinbraun.

Diese Übersicht wird nun durch unsere Untersuchungen mit dem Quarzspektrographen, die wir auch auf eine grosse Zahl anderer gelber Farbstoffe ausgedehnt haben, wesentlich ergänzt.

Ordnet man die Beobachtungen (vergl. die Tabelle), so lassen sich auch hier wieder einige Gruppen bilden.

Gruppe I. Ein Band im Grün und Blau:

Mandarin G. extra.

Gruppe II. Ein Band im Blau und Violett:

Oxymethylanthrachinone: Chrysophansäure, Emodin, Rhein.

Gruppe III. Ein Band bei H K Fraunhofer:

Trimethylcatechon, Metanilgelb, Saffransurrogat, Aurantia, Echtgelb.

In alkalischer Lösung Band bei H—K:

Rhamnolutin, Apigenin, 4' Oxyflavon, 2 Oxyflavon, 2.2' Dioxyflavon.

Gruppe IV. Ein Band am Anfang oder gegen die Mitte des Ultraviolett oft erst bei Alkalizusatz: 3, 4 Dioxybenzal-Cumaron, 2' Oxybenzal 2 Bromindanon, 4' Oxybenzal 2 Bromindanon, Pikrinsäure (in Alkohol), α und β Rhamnocitrin:

2, 4 Dioxyflavon, 3 Oxyflavon, 1 3 3' Trioxyflavon.

Hierher gehört auch die Vulpinsäure.

Gruppe V. Ein Band im äussersten Ultraviolett:

3' Oxybenzal, 2 Brom-Indanon, 3 3' 4' 5' Tetraoxyflavon
(in alkal. Lös.).

Gruppe VI. Zwei Bänder, das eine im Grün, das andere im Blau
und Violett (oder Ultraviolett):

3' 4' Dioxybenzalindandion, Vanillinindandion, p-Oxybenzal-
indandion.

Gruppe VII. Zwei Bänder, das eine im Blau und Violett, das andere
im Ultraviolett:

Martiusgelb, Naphtholgelb.

Gruppe VIIa. Zwei Bänder in etwas anderer Lage:

Pyocyanin. aur.

Gruppe VIII. Nur Endabsorption des Ultraviolett:

o-Oxybenzalindandion, m-Oxybenzalindandion, 3' Oxyflavon.

Hierher gehört auch Scleroxanthin, Peridermium corticu-
losum, Usninsäure.

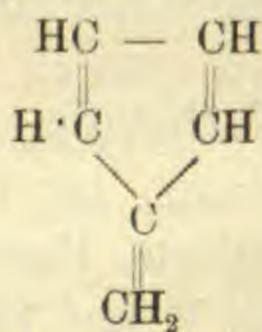
Die künstlichen gelben Farbstoffe zeigen also fast alle ganz
andere Absorptionserscheinungen als die gelben Blatt-, Blüten- und
Fruchtfarbstoffe. Kein einziger der künstlichen Farbstoffe bekannter
Konstitution zeigt das Carotinspektrum, auch die übrigen Spektren
der Blütenfarben finden wir nicht wieder. Daraus kann man
schliessen, dass die gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe zu
keiner der Gruppen gehören, deren Konstitution ermittelt
ist. Sie bilden eine besondere Abteilung, deren Glieder offenbar
einen anderen Bau besitzen.

Nur die Gruppe der Farbstoffe, deren Lösungen nur End-
absorption des Ultraviolett zeigen, ist bei beiden vertreten. Zu ihr
gehören aber nur wenige künstliche Farbstoffe bekannter Konstitution.
Denn die Glieder der Gruppe V bei FORMÁNEK sind nur in sehr
geringer Zahl wirklich hierher zu rechnen. Bei Anwendung des
Quarzspektrographen zeigen viele der dort aufgeführten Farbstoffe
Bänder. Wie denn überhaupt die von mir schon früher aufgestellte
These, dass die in der Literatur angegebene „Endabsorption“ der
gelben Farbstoffe sich in vielen Fällen als ein Band erweisen werde,
vollauf durch die vorliegende Untersuchung sich bestätigt hat.

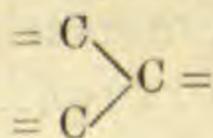
Die vergleichende Untersuchung einerseits der künst-
lichen gelben Farbstoffe, andererseits der natürlichen,
kapillaranalytisch abgetrennten Blüten- und Frucht-Farb-
stoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen hat also ergeben,
dass zwischen den beiden Farbstoffgruppen verwandtschaft-
liche, durch gleiche Spektralreaktion sich verratende Be-
ziehungen nicht bestehen. Die gelben Blüten- und Frucht-
farbstoffe bilden, wie sie spektralanalytisch eine besondere

Gruppe darstellen, auch chemisch eine solche, was ja übrigens auch aus ihren Beziehungen zu den Phytosterinen hervorgeht. Sie enthalten offenbar weder den Acridin-, noch den Xanthon-, Chromon- oder Flavon-Kern, es sind weder Derivate des Indanons und Indandions, noch des Anthrachinons.

ARNAUD betrachtet bekanntlich das Carotin als einen ausserordentlich leicht oxydablen Kohlenstoff der Formel $C_{26}H_{38}$, und seine Analysen zeigen denn auch, dass der Körper nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Gefärbte Kohlenwasserstoffe waren bisher unbekannt. Als chromophore Gruppen betrachtete man ausschliesslich die Carbonylgruppe $C=O$, die Gruppe $C=S$, die Gruppe $C=N$ (einschliesslich der Azomethingruppe $HC=N$), die Azogruppe $-N=N-$ die Azoxygruppe N_2O , die Nitrosogruppe $N=O$, die Nitrogruppe NO_2 , und die Gruppe $N=SO-$, also lauter Gruppen, die beim Carotin nicht in Frage kommen können, die aber alle eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen zeigen. Nun ist aber die doppelte Bindung selbst schon, wenn auch nur in beschränkter Masse, chromophor. Das Vorhandensein von einer oder zwei doppelten oder einer dreifachen Bindung bedingt noch keine Färbung. Steigt die Zahl der doppelten Bindungen auf drei, so wird eine Färbung zwar ermöglicht, ist aber auch hier noch eine sehr seltene Erscheinung. Immerhin ist neuerdings ein Farbstoff bekannt geworden, der zu der Klasse der Kohlenwasserstoffe gehört und drei doppelte Bindungen besitzt. Es ist das Fulven Thieles.¹⁾ Es bildet ein gelbes Öl, besitzt die Formel $C_5H_4 \cdot CH_2$ und die Konstitution:



Leider war es mir nicht möglich, das Fulven oder eines seiner gefärbten Derivate zum spektralanalytischen Vergleiche heranzuziehen. Denn von allen bekannten Farbstoffen scheint es dem Carotin am nächsten zu stehen, in dem wir auch wohl einen ungesättigten Kohlenwasserstoff mit mindestens drei doppelten Bindungen in der Gruppierung

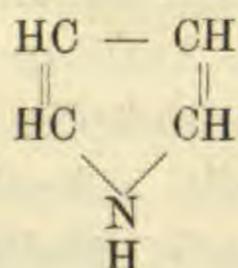


und ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome (vielleicht auch als Fünfering) erwarten dürfen.

Das Fulven teilt mit dem Carotin die Eigenschaft, ausserordentlich oxydabel zu sein.

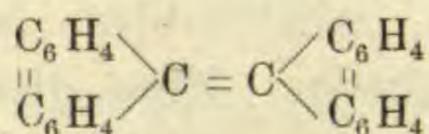
1) Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. 33 (1900) S. 666.

Sollte das Carotin den Fünfering des Fulvens enthalten, so träte es damit zu dem Chlorophyll in Beziehung, in dessen Molekül sich sehr wahrscheinlich Pyrrolringe:



finden.

Übrigens ist noch ein zweiter, gelbroter Kohlenwasserstoff bekannt, das von DE LA HARPE und VAN DORP sowie GRAEBE¹⁾ aus Fluoren dargestellte Di-Biphenylenäthen:



der den Kohlenstoff-Fünfering sogar zweimal enthält.

64. A. Scherffel: Notizen zur Kenntnis der Chrysomonadineae.

Eingegangen am 21. September 1904.

1. Über die Verbreitung animalischer Ernährung bei Besitz von Chromatophoren.

Wohl eine der interessantesten Flagellatengruppen ist diejenige der Chrysomonadineen. Es finden sich hier — wie kaum wo anders — Formen, welche, obwohl sie im Besitz von wohlausgebildeten Chromatophoren sind, dennoch auch die Fähigkeit tierischer Nahrungsaufnahme, animalische Ernährung besitzen. Diese auffällige und auch vom allgemeineren Standpunkt aus wichtige Tatsache wurde zuerst von STEIN²⁾ für *Chromulina flavicans* (Ehrbg.) Bütschli festgestellt. Nachher wurde dasselbe Verhalten für eine Reihe anderer Formen, für *Pedinella*-, *Wysotzki*-, *Ochromonas*- und *Poterioochromonas*-Arten nachgewiesen. Für die niederste, in phylogenetischer Beziehung hochwichtige Form der Chrysomonadineae, für *Chrysamoeba* hingegen, wo die Fähigkeit tierischer Nahrungsaufnahme demnach am ehesten zu erwarten war, wurde dieselbe bis in die neueste Zeit in Abrede ge-

1) Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. 8, S. 1048, ebenda 25, S. 3146. LIEBIG's Annalen 291. 1.

2) F. STEIN, Der Organismus der Infusionstiere. III, 1. Hälfte, Flagellaten. Taf. XIII, Fig. 16, 17, 18.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [22](#)

Autor(en)/Author(s): Tschirch Alexander

Artikel/Article: [Vergleichend-spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen. 414-439](#)