

ÜBER DAS VORKOMMEN VON BROM  
IN ORGANISCHER BINDUNG  
INNERHALB DER TIERWELT

VON

CARL TH. MÖRNER

DET KGL. NORSKE VIDENSKABERS SELSKABS SKRIFTER 1914. NR. 3

AKTIETRYKKERIET I TRONDHJEM  
1915



Sämtliche bisher bekannten Fälle von animalelem Vorkommen *organisch* gebundenen Broms betreffen niedrigstehende Meerestiere.<sup>1</sup> Die früheste, sichere Angabe hierüber<sup>2</sup> dürfte die G. NADLER's im Jahre 1861<sup>3</sup> sein, die sich auf die organische Gerüstsubstanz, Spongin, im «Badeschwamm» bezog. Unsere diesbezügliche Kenntniss ist seitdem beträchtlich erweitert worden, so dass wir gegenwärtig mit folgenden beobachteten Fällen von derartigem Bromvorkommen zu rechnen haben:

1. *In Gerüstsubstanzen.*
  - a) Bei *Spongien*.
  - b) » *Anthozoën*.
  - c) » *Anneliden*.
2. *In der Purpurdrüse bei Schnecken.*

## 1. Brom in Gerüstsubstanzen.

Stets ist auch Jod, sowie meistens auch Chlor, in dem bromhaltigen Material nachgewiesen worden.

### a. Spongien.

Seit NADLER's Zeit sind einige weitere Erfahrungen durch die Untersuchungen HUNDESHAGEN's hinzugekommen. Die 1895 veröffentlichte Arbeit<sup>4</sup> dieses Autors behandelt hauptsächlich

<sup>1</sup> Jod (organisch gebunden) ist dagegen bekanntlich auch bei höheren Tieren, einschliesslich des Menschen (in dem Thyreoglobulin der Schilddrüse) nachgewiesen worden.

<sup>2</sup> Auf das Vorhandensein von Brom (wie auch Jod) in «Meeresschwämmen» hat HERMBSTAEDT — ohne sich auf die Frage der Bindungsweise einzulassen — weit früher hingewiesen (Ann. d. Phys., Poggendorffs, Bd. 86, 1827, S. 627).

<sup>3</sup> Inauguraldiss. Zürich (Referat in Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. für 1862, S. 64).

<sup>4</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie, Jahrg. 1895, S. 473—476.

und ausführlicher den Gehalt der Spongien (des Spongins) an organisch gebundenem Jod<sup>1</sup>, berücksichtigt aber auch in gewissem Grade das Vorkommen von Brom (und Chlor), in organischer Bindung. So wird angegeben, dass 3 westindische Arten<sup>2</sup> (ausser 8—14 ‰ Jod) Brom und Chlor, insgesamt 1—2 ‰, und einige Arten aus dem Mittelmeer<sup>3</sup>, ausser Spuren von Jod, «nicht geringe Mengen Brom und Chlor» enthalten. Ein Versuch, bromhaltige Spaltungsprodukte aus dem Spongins zu isolieren, wird nicht erwähnt.

### b. Anthozoën.

Diese sehr umfangreiche Tierklasse zählt mehrere Unterabteilungen, von denen nur diejenigen, welche ein wohlentwickeltes, organische Stützsubstanz enthaltendes Skelett aufweisen, Gegenstand einer Prüfung in der fraglichen Hinsicht (d. h. betreffs des Gehalts an Brom, event. anderen Halogene, in organischer Bindung) gewesen sind.

Am besten diesbezüglich studiert ist die Gruppe der Gorgonacéen (Hornkorallen). Das Skelett («axis») besteht seiner Hauptmasse nach aus albumoidartiger Substanz (Gorgonin), letztere stets etwas, bisweilen in reichlicherem Grade mit Mineralstoffen (Kalziumkarbonat, -phosphat usw.) inkrustiert, die durch Extraktion mittelst verd. Säure entfernt werden können. Eben dieses organische Skelett der Hornkorallen hat, aus einem bestimmten Anlasse, nicht geringe Aufmerksamkeit seitens der Chemiker auf sich gezogen. Noch im Jahre 1881, wo KRUKENBERG Analysen derartigen Materials veröffentlichte, enthielten seine Mitteilungen nichts sonderlich Interesseerweckendes. Einen prinzipiellen Unterschied der Zusammensetzung hatte K. zwischen Gorgonin und anderen bekannten Albumoiden, z. B. denen von Horn oder Schildpatt, nicht entdeckt. Erst 1896 teilte DRECHSEL die bemerkenswerte Entdeckung mit, dass das organische Skelett einer von ihm untersuchten Hornkoralle des Mittelmeers, *Gorgia Cavolini*, Jod, in organischer Bindung, enthielt, und zwar

<sup>1</sup> In dieser Hinsicht verweist H. auf VOGEL jun. (= AUGUST VOGEL), der 1848 seine Untersuchung publiziert hat, als einzigen Vorgänger. Tatsache ist jedoch, dass, abgesehen von FYVE, der bereits 1819 (Edinburg phil. Journ., Bd. 1) die Aufmerksamkeit auf den Jodgehalt in geröstetem Badeschwamm («*Spongia usta*»), als Heilmittel bei Struma angewandt gelenkt hat, CROCKEWIT (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 48, 1843) 5 Jahre vor VOGEL'S Publikation strikte Beweise für das Vorkommen des Badeschwammjods in organischer Bindung mitgeteilt hat.

<sup>2</sup> *Aplysina spec.* (wahrscheinlich *compressa*), *Luffaria cauliformis* und *Verongia plicifera*.

<sup>3</sup> Die Anzahl der Arten und die Namen derselben nicht angegeben; einzige ausdrücklich erwähnte Art: *Aplysina aërophoba*.

in einer Menge, die bis auf ganze 7 % angegeben wurde.<sup>1</sup> Auch organisch gebundenes Chlor — gut 2 % — glaubte D. in demselben Gorgonin gefunden zu haben.

Während der Jahre 1901 bezw. 1905 veröffentlichten zwei amerikanische Forscher, MENDEL und COOK, ihre Untersuchungen an neuen Arten (insgesamt 13 St.). In sämtlichen fanden sie Jod mehr oder weniger reichlich vertreten; MENDEL hatte ausserdem Chlor (1—3 %) gefunden — alles in organischer Bindung.

Indessen giebt es ja im Meerwasser, in dem die Tiere sich aufhalten, noch einen dritten Vertreter der Gruppe der Halogene, nämlich Brom.<sup>2</sup> Nachdem das Vermögen der Hornkorallen, das Jod des Meerwassers aufzunehmen und sogar im hohem Grade zu konzentrieren und weiterhin auch Chlor daraus aufzunehmen, nachgewiesen worden war, musste es, a priori, eigentümlich erscheinen, wenn dieselben Tiere das dritte, nahestehende Element, das Brom, vollständig verschmähen sollten. Zu dem Zeitpunkt (1906), als Verf. an eine systematische Untersuchung des Halogenvorkommens in Hornkorallen heranging, fehlte es gleichwohl an jeder positiven Angabe über Brom als konstituierenden Bestandteil des organischen Skeletts bei Hornkorallen (im Gorgonin). Ja, noch mehr! Es lagen bestimmte Angaben sowohl von MENDEL (betreffs 3 Arten) als von COOK (betreffs 10 Arten) vor, die einmütig besagten, dass ungeachtet «a very carefully examination» Brom in dem fraglichen Material nicht hatte entdeckt werden können («not a trace of bromine was found»).

Als Hauptresultat ergab sich indessen aus des Verf.s genannter Untersuchung<sup>3</sup>, dass auch Brom, in organischer Bindung, ein regelmässiger Bestandteil des Gorgonins ist. Bei 40 verschiedenen Arten<sup>4</sup> wurde Brom (0,23—4,20 %) nachgewiesen; bei nicht wenigen Arten zeigte es sich, dass der Bromgehalt sogar weit den Gehalt an Jod überstieg (vergl. die Übersichtstab. I, am Schluss!). Auch wurde die offenbare Fehlerquelle in der Untersuchungsmethode der früheren Forscher aufgedeckt. Als weitere Resultate der fraglichen Untersuchung sei u. a. erwähnt:

<sup>1</sup> Die das Skelett bedeckende Polypenschicht (das *Coenenchym*) erwies sich dagegen als jodfrei.

<sup>2</sup> Das Meerwasser enthält (durchschnittlich):

von Jod . . . . .	0,0002 %
» Brom . . . . .	0,008 »
» Chlor . . . . .	2,07 »

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 51 (1907), S. 33—63.

<sup>4</sup> Die Art, bei der Verf. zuerst (bereits 1896) organisch gebundenes Brom fand, war *Gorgia setosa*, in Florida eingesammelt von Prof. Dr. Einar Lönnberg.

1) dass die früher erhaltenen Jodwerte als ausnahmslos mehr oder weniger unzuverlässig, ja, in manchen Fällen als in hohem Grade irreführend sein müssen, aus dem Grunde nämlich, weil die bis dahin übersehene Gegenwart von Brom in dem Material bei der Analysenberechnung eine entsprechende Menge Jod simuliert hat;

2) dass ebenso die älteren Analysenwerte für Chlor — 1 bis mehrere % betragend — allzu hoch ausgefallen sind (in Wirklichkeit handelt es sich nur um ein oder ein paar Zehntel %).

Meine Untersuchungen betreffs des Halogenvorkommens wurden später auch auf andere Gruppen von Anthozoën — Pennatulacéen («Seefedern»), Alcyonacéen und Antipathidéen — ausgedehnt.<sup>1</sup> Auch bei diesen Tiergruppen (insgesamt wurden 15 Arten untersucht) wurde das Vorkommen von organisch gebundenem Brom (0,38—1,89 %) in dem organischen Skelett (ausgenommen bei 2 St. exzeptionell jodreichen Antipathidéen) festgestellt (vergl. die Tab. II am Schluss!).

Das Vermögen der Anthozoën, die ihnen als Ionen im Meerwasser zugänglichen Halogene in ihr Skelett aufzunehmen und in organischer Bindung festzuhalten, ist also nunmehr in reichlicher Ausdehnung nachgewiesen. Bemerkenswert ist dabei, dass diese Halogenaufnahme der Hauptsache nach gerade die beiden Elemente, Jod und Brom, betrifft, deren Gehalt im Meerwasser ganz unbedeutend ist, während von der reichlichen Chlormenge im Wasser nur ganz unbedeutliche Quantitäten aufgenommen werden:

	Beobachteter Maximalgehalt in Gorgonin
Jod . . . . .	6,9 %
Brom . . . . .	4,2 »
Chlor . . . . .	0,3 »

Bis zu einem gewissen Grade herrscht also umgekehrte Proportionalität (vgl. die Tabelle über den Halogengehalt des Meerwassers oben S. 5, Anm. 2!).

In allergrösster Kürze sei nun über eine spätere Untersuchung<sup>2</sup> des Verf.'s berichtet.

Nachdem einmal das Vorkommen organisch gebundenen Halogens im Gorgonin festgestellt worden war, war es eine interessante Aufgabe, wenn möglich eine Vorstellung davon zu erhalten, in welchem oder welchen Atomenkomplexen das Halogen zunächst enthalten sei.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 55 (1908), S. 77—83.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 88 (1913), S. 124—154.

Was *Jod* betrifft, so erhielt bereits DRECHSEL, bei Hydrolyse von Gorgonin mit Bariumhydroxyd, in sehr spärlicher Menge, ein jodreiches, kristallisierendes Produkt. Er bezeichnete es als «Jodgorgosäure» und erblickte in ihr eine Aminojodbuttersäure — eine Annahme, die später als unrichtig befunden worden ist. Durch HENZE'S (und auch WHEELER und JAMIESON'S) fortgesetzte Untersuchungen ist es nunmehr festgestellt, dass die bei Bariumhydroxydhydrolyse erhältliche, jodreiche Substanz, DRECHSEL'S «Jodgorgosäure», 3,5-Dijodtyrosin (racemisch)<sup>1</sup> ist.

Es schien mir nicht allzu gewagt, anzunehmen, dass in Gorgonin eine der «Jodgorgosäure» analoge «Brom-gorgosäure» existieren müsste, oder dass mit anderen Worten das Brom im Gorgonin in Form der dem Dijodtyrosin analog konstituierten Verbindung: Dibromtyrosin erhältlich sein müsste — dies wenigstens bei an Brom reichem, zugleich aber jodarmem Material. Die genannte Hypothese experimentell zu verifizieren, erwies sich bei vorbereitenden Versuchen als mit ziemlich bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft.

Ein günstiger Umstand lag jedoch darin, dass ein für die geplante Untersuchung in ungewöhnlichem hohem Grade geeignetes Material aus Norwegen in beträchtlichen Mengen erhalten werden konnte, nämlich Stengel von *Primnoa lepadifera* L., deren Gorgoninsubstanz sich als rund  $3\frac{3}{4}$  % Br und nur  $\frac{1}{10}$  % J enthaltend erwiesen hatten. Diese grosswüchsige Hornkoralle, übrigens eine der wenigen, die im Norden vorkommen<sup>2</sup>, findet sich nämlich konstant in relativ grossen Mengen in Skarnsundet, ein Engpass des Trondhjemsfjords. Der Kustos des Trondhjemer Museums und Direktor der dortigen biologischen Station, Herr O. Nordgaard, hat mit grösstem Entgegenkommen und unermüdlichem Interesse das Einsammeln besorgt.

Die fragliche Art ist, im Gegensatz zu den meisten anderen, sehr kalkreich, weshalb das Material erst einer bis auf mehrere Monate ausgedehnten Auswässerungsprozedur mittelst verd. Chlorwasserstoffsäure, verd. Ammoniak bzw. dest. Wasser hat unterzogen werden müssen. Trotz der hierbei eingetretenen bedeutenden Gewichtsverminderung des Rohmaterials standen schliesslich für den Hauptversuch  $\frac{2}{3}$  kg wasser- und aschefreies Gorgonin zur Verfügung. Die Hydrolyse wurde in Siedehitze (2 Stdn.) nach Zusatz von  $2\frac{1}{2}$  kg reinem Bariumhydroxyd + 10 kg dest. Wasser ausgeführt. Darauf folgte eine Serie von Fraktionierungsproze-

<sup>1</sup> Enthaltend 58,7 % Jod.

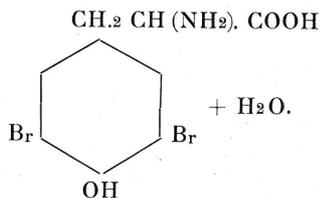
<sup>2</sup> In schwedischem Gebiet (im bohuslänischen Schärenhof) findet sich, spärlich, eine einzige Art, *Gorgonia pinnata* O. F. M., die wegen ihrer unbeträchtlichen Dimensionen schwerlich in für ausführlichere Analysen erforderlicher Menge erhalten werden kann.

duren, allzu umständlich, als dass sie hier des näheren beschrieben werden könnte. Beim Abschluss derselben war indessen von «Rohbromsubstanz» — kristallisiert, aber noch von graubrauner Farbe, etwas tyrosinhaltig und Spuren von Jod enthaltend — erhalten worden:

Frakt. 1 . . . . .	g	
	1,8	
» 2 . . . . .		0,9
Von Vorversuchen her bewahrter Rest . . . . .		0,25
		Sa. 2,95

Zur weiteren Reinigung der Substanz wurde von neuem fraktioniert und umkristallisiert, woraus ein Präparat von farblosen, glasklaren, tyrosin- und jodfreien Kristallen (dicken Prismen oder Tafeln) hervorging, das Ganze 1,2 g wiegend. Bevor zur analytischen Bearbeitung dieses kostbaren Präparats geschritten wurde, fand eine gründliche Orientierung an synthetisch dargestelltem, reinem Dibromtyrosin statt. Sämtliche qualitativen Proben und analytischen Zahlen ergaben, dass die aus dem Gorgonin, durch Hydrolyse, gewonnene Substanz repräsentierte:

*3,5-Dibromtyrosin* (racemisch, enthaltend 1 Mol. Kristallwasser):



Von den erhaltenen analytischen Daten mögen einige wenige hier wiedergegeben werden:

Krist.-Wasser	Gefunden: 4,96	0/0	Berechnet: 5,05	0/0
Stickstoff <sup>1</sup>	» 4,07	»	» 4,13	»
Brom <sup>1</sup>	» 46,25 <sup>2</sup>	»	» 47,17 <sup>2</sup>	»

Bei Behandlung mit Zn-Staub + Wasser in Siedehitze wurde, unter Abspaltung von Brom, reines Tyrosin erhalten.

<sup>1</sup> In bei + 120° C. getrockneter, wasserfreier Substanz.

<sup>2</sup> Eine unter völlig analogen Verhältnissen an reinem, synthetischem Präparat ausgeführte Kontrollbestimmung ergab den Bromwert: 46,46% (bei Halogenbestimmung an organischen Verbindungen werden nahezu ausnahmslos etwas zu niedrige Werte erhalten).

Hiermit hatte die auf teoretischer Grundlage gemachte Annahme ihre reale Bestätigung erhalten, und es war damit, zum erstenmal, eine wohlcharakterisierte, organische Bromverbindung bei absichtlicher Hydrolyse eines Proteinstoffs dargestellt worden.

Als Nebenprodukte wurden aus den verschiedenen Fraktionen einige andere Hydrolysenprodukte des Gorgonins in reiner Form erhalten: Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Oxalsäure, von denen die 5 letztgenannten bei früher (von HENZE) ausgeführten Bariumhydroxydhydrolysenversuchen mit Gorgonin (von Gorgonia Cavolini) nicht erhalten worden waren.

### c. Anneliden.

Bei Untersuchung der sorgfältig entkalkten Aussenröhren zweier Arten von Anneliden (Röhrenwürmern)<sup>1</sup> hat Verf.<sup>2</sup> organisch gebundenes Brom (0,18 bzw. 0,12 %), gleichzeitig mit Jod (0,22 bzw. 0,09 %), sowie Spuren von Chlor nachgewiesen. Der Umstand, dass die fraglichen beiden Arten, die einzigen untersuchten, ganz aufs Geratewohl gewählt waren, dürfte es wahrscheinlich machen, dass Brom (bzw. Jod) allgemeiner in der organischen Gerüstsubstanz aus der Aussenhülle der Röhrenwürmer vorkommt.

## 2. Brom in der Purpurdrüse bei Schnecken.<sup>3</sup>

Bei gewissen, an Grösse, Form und Farbe ziemlich unansehnlichen Schnecken, den sog. Purpurschnecken, den Gattungen *Purpura* und *Murex* angehörend, findet sich in dem «Mantel» eine Drüsenbildung, die Hypobranchial- oder Purpurdrüse, deren gelbgraues, eiterähnliches Sekret, wenn es der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, eine zuerst grüne, dann blaue, schliesslich eine bestehende bleibende rotviolette Farbe annimmt. Dieser photogene, rotviolette Farbstoff, über dessen chemische Natur volle Klarheit erst in allerletzter Zeit gewonnen worden ist, ist der berühmte *Purpur der Alten*. Die seinerzeit hochgeschätzte Farbenpracht desselben diente Jahrtausende hindurch als eines der äusseren Mittel, mit denen die Machthaber den

<sup>1</sup> *Chaetopterus norvegicus* und *Hyalinæcia tubicola*.

<sup>2</sup> A. a. O. (1908).

<sup>3</sup> Die in diesem Abschnitt angeführten Angaben sind zwei Handbüchern von OTTO v. FÜRTH entnommen: Vergl. chemische Physiologie der niederen Tiere (Jena 1903), S. 373–378; Probleme d. physiol. und pathol. Chemie, Bd. 1 (Leipzig 1912), S. 75–76.

Eindruck ihrer Persönlichkeit zu erhöhen versuchten. Nicht ohne bestimmten Anlass geschah es, dass die tunikabekleideten Würdenträger des alten Roms die Bezeichnung «purpurati» genossen! Die Anwendung des — wegen der spärlichen Ausbeute nur mit Mühe und grossen Kosten erhältlichen — Sekrets der Purpurschnecken zu Färbereizwecken ist uralte. Davon zeugen u. a. in Ägypten gefundene hieroglyphische Inschriften; ja, man hat sogar durch genaue, direkte Untersuchung eines im Wiener Kunsthistorischen Hofmuseum aufbewahrten, altägyptischen Mumienengewandes konstatiert, dass dessen Färbung von Schneckenpurpur herrührt. Ein am genannten Museum angestellter Forscher, ALEXANDER DEDEKIND, hat monographisch die Geschichte des Purpurs behandelt.<sup>1</sup> Dabei hat er, u. a. unter Beistand des Sanskritforschers FRIEDRICH MÜLLER, festgestellt, dass das «purpura» der Römer («porphyra» der Griechen) etymologisch sich auf den indogermanischen Wortstamm «bharbhur» zurückführen lässt. «Dieses Wort bedeutet» — referiert v. FÜRTH — «eine Sache, die sich lebhaft bewegt oder verändert, und dürfte auf den schnellen Farbenwechsel Bezug haben, der sich beim Purpurssekrete unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in so auffälliger Weise vor den Augen des Beobachters vollzieht». Bei griechischen und römischen Schriftstellern (u. a. bei PLINIUS) trifft man zahlreiche Angaben über den Purpur, seine Herstellung und Anwendung. Die Herstellung wurde an mehreren Orten in Italien und Griechenland betrieben. Eine der grössten Gewinnungsstellen befand sich natürlich in der Hauptstadt der Römer, woselbst die Schalen der verbrauchten Schnecken in der Laufzeit sich anhäuften (der Angabe nach zu einem ansehnlichen, noch heute erhaltenen Hügel).<sup>2</sup> Durch das Studium mehrerer derartiger Relikte der Purpurindustrie hat man Kenntnis davon erhalten, welche einzelnen Schneckenarten zur Anwendung kamen. Es waren dies:

Purpura-Arten, 2 St. (*haemastoma* und *lapillus*),

Murex-Arten 3 St. (*brandaris*, *erinaceus* und *trunculus*).

<sup>1</sup> Um eine Vorstellung von der grossartigen Anlage dieses Werkes, «Ein Beitrag zur Purpurkunde», zu geben, sei erwähnt, dass allein dessen 4. Band (Berlin 1911) 848 Druckseiten umfasst.

<sup>2</sup> Die Richtigkeit dieser Angabe v. FÜRTH'S (a. a. O. 1913) dürfte zu bezweifeln sein, da er als Namen des Hügels «*Monte testaccio*» angiebt. Es will vielmehr scheinen, als wenn hier ein Fall von der «Macht des Wortes über den Gedanken» vorliegt. «Testa» bedeutet nämlich sowohl Scherbe (von Tongefässen) als Schale (von Schnecken), und nach den Angaben, die mir einstimmig von Romkennern geliefert worden sind, ist es die *erstgenannte* Bedeutung, die hier der Entstehung der Bezeichnung «*Monte testaccio*» zugrunde gelegt werden muss.

Aus PLINIUS' Schilderungen kann der Schluss gezogen werden, dass die Alten unsere jetzige Purpura-Gattung als «Buccinum», die jetzige Murex-Gattung dagegen als «Purpura» bezeichneten. Abgesehen von dem der geringen Ausbeute wegen hohen Preise, dürfte eine wichtige Ursache für die hohe Schätzung der Purpurfarbe seitens der Alten die Eigenschaft derselben gewesen sein, in weit höherem Grade als die Pflanzenfarben und die bereits PLINIUS bekannte, dem Tierreich entnommene Koschenille der bleichenden Einwirkung der brennenden Sonne der Mittelmeerländer und des Orient zu widerstehn.

Hinsichtlich der umfangreichen Purpurlitteratur dürfte Erwähnung verdienen, dass eine der hierhergehörigen Arbeiten in Uppsala das Licht der Welt erblickt hat. Im Jahre 1686, am 24. März, verteidigte ELIAS J. BASK, Gothoburgensis, «in auditorio Gustaviano majori» seine philosophische Doktordissertation: «De purpura».<sup>1</sup> Von dieser im Original nunmehr seltenen Schrift hat DEDEKIND eine neue Ausgabe, 1898 in Berlin gedruckt, besorgt.<sup>2</sup>

Wenden wir uns nun der Frage nach der Chemie des Purpurs zu, so ist es nunmehr ohne weiteres klar, dass das Sekret der Purpurschnecken einen an sich farblosen Stoff, ein Chromogen, enthalten muss, das unter dem Einflusse des Sonnenlichtes so umgewandelt wird, dass u. a. Purpurfarbstoff gebildet wird. Dass das Licht — und nur dieses — das die Reaktion auslösende Agens ist, wurde bereits 1736 von DUHAMEL festgestellt, der damit RÉAUMUR's früher (1711) ausgesprochene Ansicht widerlegte, wonach die Umwandlung auf der Einwirkung der Luft beruhen sollte. Zum Überflus wies SCHUNCK weit später (1879) nach, dass die Purpurbildung normal sowohl im Vakuum als in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre verläuft.

Aus den Untersuchungen mehrerer Forscher, BIZIO's (in den 1830er Jahren) und DE NEGRI's sowie SCHUNCK's (in den 1870er Jahren), ging als mehr und mehr wahrscheinlich hervor, dass der Purpurfarbstoff, wenn nicht identisch, so doch nahe verwandt mit dem dem Pflanzenreiche entnommenen Indigo wäre. Völlige Klarheit hierüber ist jedoch erst durch die Konstitutionsbestimmung des Farbstoffchemikers PAUL FRIEDLÄNDER erlangt worden, dessen 1909 veröffentlichte Arbeit<sup>3</sup> v. FÜRTH<sup>4</sup> als «einen der schönsten Erfolge, welchen die Biochemie in den letzten Jahren zu verzeichnen hat», betrachtet.

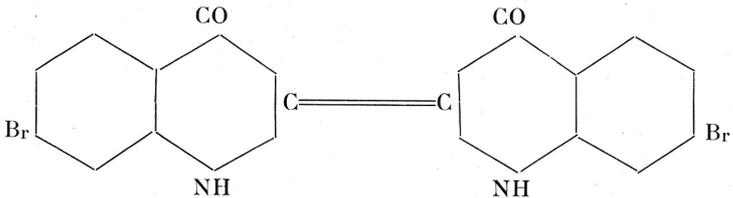
<sup>1</sup> Ein Exemplar findet sich in der Universitätsbibliothek zu Uppsala.

<sup>2</sup> Als Beilage zum 1. Bande der obenerwähnten Monographie.

<sup>3</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 42, S. 765—770.

<sup>4</sup> A. a. O. (1912).

Als Ausgangsmaterial dienten 12000 St. Purpurschnecken (*Murex brandaris*), die in der Zoologischen Station in Triest verarbeitet wurden. Nachdem das Sekret, auf Filtrierpapier ausgestrichen, dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war, wurde eine Extraktion des dabei gebildeten Purpurfarbstoffes vorgenommen. Wegen der Unlöslichkeit desselben in den gewöhnlich benutzten, organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äter, Chloroform, Benzol usw.) musste ein spezielles Mittel dieser Art aufgesucht werden. FRIEDLÄNDER fand ein geeignetes Lösungsmittel in Benzoësäure-äthylester. Nach der Umkristallisierung des extrahierten Farbstoffes aus Chinolin wurde alles in allem eine Ausbeute von 1,4 g reiner Substanz erhalten, also nur ca.  $\frac{1}{10}$  mg pro angewandte Schnecke entsprechend! Die Analysenergebnisse, zusammengestellt mit ausführlichen synthetischen Versuchen, haben indessen das bis dahin ungeahnte Verhältnis zutage gefördert, dass der Purpur der Antike ein Brom-Derivat des Indigos oder, genauer bestimmt: *6,6'-Dibromindigo*<sup>1</sup> ist.



In der Hypobranchialdrüse der Purpurschnecke geht also ein Bromierungsakt vor sich, der in der Entstehung eines purpurbildenden Chromogens resultiert. Ein zweiter, für die Chromogensynthese notwendiger Faktor ist in dem Proteinstoffmolekül enthaltenen Indolkomplex (Tryptophan).<sup>2</sup>

An ein Referat über diese interessante Arbeit FRIEDLÄNDER'S knüpft v. FÜRTH folgende Schlussbetrachtung: «Nur in einer Hinsicht hat die Purpurforschung zu einer schmerzlichen Ent-

<sup>1</sup> Brom:	Gefunden %	Berechnet %
	37,40 } 37,78 }	38,09

<sup>2</sup> Wenn auch die chemische Konstitution des fertiggebildeten Purpurfarbstoffes nunmehr also zur Genüge klargelegt ist, bleibt doch noch die Frage nach der chemischen Natur des *Chromogens*, bezw. der Art bei der Entstehung des Farbstoffes eventuell auftretender anderer Produkte offen. Gewisse Beobachtungen (VON DE LACAZE-DUTHIERS und ETTÉLIER) scheinen zu ergeben, dass ein solches Nebenprodukt aus einem schwefelhaltigen, intensiv knoblauchriechenden Stoff (Allylsulfid?) besteht.

täuschung geführt, nämlich hinsichtlich der Schönheit des Purpurfarbstoffes, der uns nunmehr durch die Synthese bequem und in beliebigen Mengen zugänglich geworden ist. Es ist ein mattes Rotviolett, das unseren, an den Glanz der modernen Anilinfarben gewöhnten Augen nicht mehr zu imponieren vermag. Ich fürchte fast, es wurde manchem Teilstücke der Herrlichkeit klassischen Altertums ebenso ergehen, wenn man es mit der Exaktheit einer chemischen Synthese vor unseren Augen neu erstehen lassen könnte. Von dem alten Märchenglanze würde vielleicht nicht allzuviel übrig bleiben».

---

Das Skelett der Hornkorallen und die Purpurdrüse der Schnecken sind ja, genetisch und morphologisch genommen, in hohem Grade heterogene Bildungen. Gleichwohl besteht, wie oben gezeigt worden ist, ein bestimmter Zusammenhang zwischen ihnen, wenn sie aus biologisch-chemischem Gesichtswinkel betrachtet werden.

In diesen *beiden* Bildungen geht ein synthetischer Prozess vor sich, wodurch aus dem Milieu der Tiere, dem Meerwasser, aufgenommenes, anorganisches Brom an einen in dem Proteinmolekül disponiblen, organischen Komplex angeknüpft wird, weshalb die *beiden* fraglichen Prozesse innerhalb der Proteinstoffchemie Heimatsrecht haben. Das Endergebnis ist in *beiden* Fällen die Entstehung einer wohlcharakterisierten, organischen Bromverbindung: in dem einen Falle Dibrom-Tyrosin, in dem anderen Dibrom-Indigo.

Tab. I<sup>1</sup>

Nr.	Artbezeichnung	Fundort	Qualit. Prüfung auf Br	Halogengehalt %		
				J	Br	Cl
1	Fam. 1. <i>Dasygorgidae</i> <sup>2</sup> Fam. 2. <i>Isidae</i> <i>Isis hippuris</i> L.	—	positiv	2,03		
2	» <i>polyacantha</i> Steenstr.	—	»	1,58	0,74	0,10
3	Fam. 3. <i>Primnoidae</i> <i>Primnoa lepadifera</i> L.	Norwegen (Trondhjem)	»	0,12	3,76	0,08
4	» <i>verticillaris</i> L.	—	»	0,05	2,94	0,07
5 a	Fam. 4. <i>Muriceidae</i> <i>Muricea muricata</i> Blainv.	Westindien (St.Barthelemy)	»	0,30	—	—
b	»	Westindien	»	1,06	—	—
6	<i>Paramuricea placomus</i> L.	Norwegen (Trondhjem)	»	0,25	1,18	0,11
7	Fam. 5. <i>Plexauridae</i> <i>Eunicea asperula</i> Val.	Westindien	»	1,25	3,70	0,12
8	» <i>Ehrenbergi</i> M. A. S.	—	»	1,72	4,20	0,31
9	» <i>laxispina</i> Lamk.	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,45	2,86	0,29
10	» <i>plantaginea</i> Lamk.	Kalifornien	»	1,03	—	—
11 a	» <i>succinea</i> Esp.	—	»	1,06	2,89	0,21
b	»	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,04	3,02	0,10
12	» <i>Tourneforti</i> M. Edw.	—	»	1,50	—	—
13	» <i>species?</i>	—	»	—	—	—
14	<i>Plexaura adusta</i> <sup>3</sup>	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,55	—	—
15	» <i>antipathes</i> Köll.	»	»	0,88	3,50	0,14
16	» <i>flexuosa</i> Lmx.	Florida	»	1,23	3,47	0,28
17	» <i>homomalla</i> Esp.	—	»	0,84	3,65	0,12
18	» <i>intermedia</i> Köll.	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,34	3,05	0,17
19	» <i>nodulifera</i> Lamk.	—	»	0,74	3,02	0,38
20	» <i>porosa</i> Esp.	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,03	—	—
21	» <i>suffruticosa</i> Dand.	Java	»	0,58	—	—

<sup>1</sup> Die Familien kommen in der Reihenfolge vor, wie sie von STUDER angegeben sind. Alle Zahlen beziehen sich auf Trockensubstanz.

<sup>2</sup> Material von dieser Familie hat mir nicht zu Gebote gestanden.

<sup>3</sup> Sammlungen des Reichsmuseums, Stockholm.

Nr.	Artbezeichnung	Fundort	Qualit. Prüfung auf Br	Halogengehalt %		
				J	Br	Cl
22 a	<i>Plexaurella dichotoma</i> Esp.	—	positiv	0,12	1,07	0,06
b	»	Westindien (St.Barthelemy)	»	0,11	0,96	0,09
23	Fam. 6. <i>Gorgonidae</i> <i>Gorgonia</i> <sup>1</sup> <i>verrucosa</i> Pall.	—	»	6,92	1,62	0,17
24	» <i>Cavolini</i> v. Koch	Neapel	»	5,49	1,98	0,16
25	» <i>graminea</i> Lamk.	—	»	5,58	1,31	0,12
26 a	» <i>acerosa</i> Ehrbg.	Florida, Key West	»	0,90	0,66	0,04
b	»	Westindien (St.Barthelemy)	»	1,53	0,82	0,04
27 a	» <i>setosa</i> Esp.	Florida, Key West	»	0,77	—	—
b	»	»	»	0,70	0,59	0,18
28	» <i>bicolor</i> Val.	—	»	0,23	0,88	0,05
29	» <i>citrina</i> Esp.	Westindien (St.Barthelemy)	»	0,79	—	—
30	» <i>pinnata</i> O. F. M.	Schweden (Bohuslän)	»	0,02	—	—
31	» <i>petechizans</i> Pall.	—	»	0,61	—	—
32	» <i>punica</i> Val.	—	»	0,20	—	—
33	<i>Leptogorgia</i> <sup>3</sup> <i>purpuracea</i> Pall.	—	»	0,28	2,61	0,11
34	» <i>rigida</i> Verr.	Nicaragua, Realejo	»	0,24	0,99	0,05
35 a	<i>Lophogorgia palma</i> Pall.	—	»	0,07	2,59	0,11
b	»	—	»	0,08	2,30	0,09
c	»	Kapkolonie, Port Elisabeth	»	0,03	—	—

<sup>1</sup> In älterer Zeit wurde die grosse Mehrzahl von Gorgonacéen zu einer riesengrossen Gattung, *Gorgonia*, vereinigt. Später sind daraus mehr differenzierte und homogene Gruppen ausgeschieden worden: *Primnoa*, *Eunicea*, *Plexaura* u. a. m. Das Artenmaterial, das hier immer noch unter der *Gorgonia*-Gattung aufgeführt wird, ist demnach noch sehr heterogen. Doch können darin zwei kleinere Gruppen von einander sehr nahe-stehender Arten unterschieden werden, nämlich teils *Gorgonia Cavolini*, *graminea* und *verrucosa*, teils *Gorgonia acerosa* und *setosa*. Was übrig bleibt ist eine exquisit heterogene Sammlung.

<sup>2</sup> Das fragliche Material ist unter der Benennung *Pterogorgia pinnata* Lamk. erhalten worden und ist daher vermuthlich, nach der Synonymverzeichnung bei MLNE EDWARDS auf *Gorgonia acerosa* Ehrbg. zu beziehen.

<sup>3</sup> Die beiden hier aufgenommenen Arten sind, als im allgemeinen Habitus sehr von einander verschieden, nicht in näher Weise verwandt.

Nr.	Artbezeichnung	Fundort	Qualit. Prüfung auf Br	Halogengehalt %		
				J	Br	Cl
36	<i>Rhipidigorgia flabellum</i> L.	Westindien	positiv	0,45	0,37	0,05
37	» <i>verriculata</i> Ellis	»	»	0,62	0,75	0,04
38	<i>Xiphigorgia anceps</i> M. Edw.	Florida, Key West	»	0,96	0,23	0,17
39	Fam. 7. <i>Gorgonellidae</i> <i>Gorgonella sarmentosa</i> Lamk.	Neapel	»	0,12	1,98	0,04
40	<i>Ctenocella pectinata</i> Pall.	Ostindien	»	2,21	0,66	0,16

Tab II

Nr.	Arthezeichnung	Fundort	Qualit. Prüfung auf Br	Halogengehalt %			
				J	Br	Cl	
1	<i>Pennatula phosphorea</i> L.	Schweden (Bohuslän)	positiv	0,02	—	—	Pennatulacéen
2	<i>Pennatula borealis</i> Sars	Norwegen	»	0,15	0,97	0,10	
3	<i>Virgularia mirabilis</i> Lamk.	Schweden (Bohuslän)	»	Spur	—	—	
4	<i>Pavonaria finmarchica</i> Sars	Norwegen (Oxfjord)	»	0,20	—	—	
5a	<i>Funiculina quadrangularis</i> Pall.	Schweden (Bohuslän)	»	0,08	—	—	
b	»	Norwegen (Trondhjemfjord)	»	0,13	1,89	0,13	
6a	<i>Halipteris Christi</i> K. u. D.	Norwegen (Sydvaranger)	»	0,20	1,51	0,11	
b	»	—	»	0,21	1,38	0,08	
7a	<i>Kophobelemnion stelliferum</i> O. F. M.	Schweden (Bohuslän)	»	0,05	—	—	
b	»	Dänemark (Skagen)	»	0,14	—	—	
8	<i>Umbellula encrinus</i> (L.) Cuvier	Nördl.Eismeer		0,09	—	—	Aleyo- nacéen
9	<i>Parisis laxa</i> Verr.	Japan (Formosa)	»	0,15	—	—	
10	<i>Melitodes ochracea</i> Verr.	Manila	»	0,05	—	—	
11	<i>Antipathes arctica</i> Lütken	Grönland (Skarniut)	»	0,02	—	—	Antipathidéen
12	<i>Antipathes species?</i>	—	»	1,79	0,38	0,42	
13	<i>Antipathes species?</i>	—	»	0,81	1,53	0,73	
14	<i>Cirripathes spiralis</i> Blainv.	—	negativ	5,45	—	0,43	
15	<i>Arachnopathes ericoides</i> Esp.	—	»	6,14	—	0,68	