

ihrer Meinung wahrscheinlich Bromdinitromethan  $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$  ist. Ihre Analysen zeigten in diesem Oel einen Bromgehalt von 58.04—53.48 pCt., die Formel verlangt aber 43.24 pCt. Brom; diese Differenz zwischen Analysen und Theorie soll von einer Beimengung von  $\text{CBr}_4$  herrühren. — Gleichzeitig haben die HHrn. die Meinung ausgesprochen, dass das von mir dargestellte Dibromdinitromethan wahrscheinlich Monobromdinitromethan ist, welches  $\text{CBr}_4$  enthalten habe <sup>1)</sup>. Um diesen Zweifel über meine Angaben zu beseitigen, habe ich meine Arbeit wiederholt. Drei verschiedene Präparate von Dibromdinitromethan habe ich dargestellt nach der Vorschrift, welche ich angegeben habe; zuletzt wurde das Oel mit Calciumchlorid getrocknet. Die Analyse von diesen drei verschiedenen Präparaten gebe ich hier an:

	Theorie	Versuch			pCt.
		I.	II.	III.	
C . . . .	4.55	4.56	—	—	
$\text{Br}_2$ . . .	60.61	60.36	60.29	60.16	»
$\text{N}_2$ . . . .	10.61	10.50	10.52	—	»
$\text{O}_4$ . . . .	24.23	—	—	—	»
$\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$	100.00.				

Damit ist bewiesen, dass sich aus dem erwähnten Kaliumsalze beim Zersetzen mit Säuren Dibromdinitromethan bildet. Es ist also wahrscheinlich, dass die HHrn. dieselbe Verbindung erhalten haben, und dass der von ihnen gefundene niedrige Bromgehalt von einem beigemengten bromfreien Körper (z. B. Wasser) herrühren dürfte.

Chem. Laboratorium der Königl. Hochschule zu Belgrad.

#### 491. A. Tschirch: Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisherigen Versuche, den Chlorophyllfarbstoff darzustellen, sind ohne Ausnahme als gescheitert zu betrachten. Die Experimentatoren gingen alle von der Ansicht aus, dass der Farbstoff relativ beständig sei und z. B. durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt werde. Eine genaue Verfolgung der Veränderungen, die das überaus charakteristische Spectrum lebender Blätter und alkoholischer Chlorophylllösungen bei Einwirkung von verschiedenen Reagentien erleidet, haben mir gezeigt, dass der Chlorophyllfarbstoff ein ausserordentlich leicht zersetzlicher Körper ist, der schon beim Behandeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 471, XVI; 51.

der Blätter mit Alkohol behufs Herstellung einer Lösung verändert wird, wenschon in der Farbe selbst nicht die mindeste Veränderung zu constatiren ist. Daher mussten nothwendig die früher unter dem Namen »Chlorophyll« oder »krystallisirtes Chlorophyll« beschriebenen Substanzen, die theils durch Behandeln der Chlorophyll-extrakte mit concentrirter Salzsäure und Fällen der so erhaltenen blauen (Phyllocyanin-) Lösung mittelst Wasserüberschuss [Berzelius<sup>1)</sup>, Harting<sup>2)</sup>, Pfaundler<sup>3)</sup>] oder Marmor [Mulder<sup>4)</sup>] — also sehr tiefe chemische Eingriffe — theils durch Aufnehmen des Chlorophylls aus der alkoholischen Lösung in Thierkohle und Waschen der letzteren mit Aether [Gautier<sup>5)</sup>, Rogalski<sup>6)</sup>] erhaltenen Körper mehr oder weniger entfernte Zersetzungsprodukte darstellen. Eine spektroskopische Prüfung derselben bestätigt dies. Es zeigt sich, dass das krystallisirte Chlorophyll des Gautier und Rogalski identisch ist mit dem Chlorophyllan Hoppe-Seyler's<sup>7)</sup>, einem, wie ich gezeigt habe<sup>8)</sup>, Oxydationsprodukte des Chlorophyllfarbstoffes und das reine Chlorophyll des Berzelius, Mulder und Pfaundler identisch ist mit der Phyllocyaninsäure Fremy's<sup>9)</sup>. Es sind dies zwei Körper, die zwar in ihren Absorptionsspektren vollständig übereinstimmen, die jedoch, wie schon ihr Verhalten zu den kaustischen Alkalien zeigt — nur die Phyllocyaninsäure, nicht das Chlorophyllan wird von denselben gelöst — sicher von einander verschieden sind<sup>10)</sup>.

Aber nicht nur gegen concentrirte Säuren ist der Chlorophyllfarbstoff so empfindlich, auch schon schwache Säuren, selbst Kohlen-

1) Untersuchungen des Blattgrüns (Chlorophylls). Ann. der Pharmacie Bd. XXVII, 298.

2) Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und des unreinen Chlorophylls. Poggend. Ann. 96 (1855), 547.

3) Notiz über das Chlorophyll. Ann. Chem. Pharm. 115, 43.

4) Ueber das Chlorophyll. Journ. f. prakt. Chem. 33 (1844), 479.

5) Sur la chlorophylle. Compt. rend. 89 (1879), 862.

6) Analyse de chlorophylle. Compt. rend. 90 (1880), 881 und Rôle de la chlorophylle dans l'assimilation. Inauguraldissertation, Krakau.

7) Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 347.

8) Untersuchungen über das Chlorophyll. Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 1, 145.

9) Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. Compt. rend. 61, 191. Ich bezeichne hier mit dem Namen »Phyllocyaninsäure« nur den durch Zersetzung des Phyllocyanins entstehenden Körper, der nicht mit denen identisch ist, die Fremy durch Behandeln des Chlorophylls mit Barythydrat, Magnesia, Thonerde und Zersetzen der gebildeten Salze durch Säuren erhielt.

10) Das spektroskopische Verhalten dieser beiden Körper zeigt demnach, dass sich chemische Aenderungen an einen Körper vollziehen können, ohne dass dieselben sich spektroskopisch nachweisen lassen.

säure, zersetzen denselben schnell<sup>1)</sup>. Es wird dabei immer Chlorophyllan gebildet. Da aber Pflanzensäuren stets in den Zellen vorhanden sind, so erklärt sich daraus die schnelle Zersetzung der Chlorophylltinkturen, die, wie sich spektroskopisch nachweisen lässt, schon beim Herstellen der Lösung anhebt, um mit der gänzlichen Ueberführung des Chlorophylls in Chlorophyllan, die sich durch ein Gelbwerden der Lösung bemerklich macht, abzuschliessen.

Alle Versuche daher, den Farbstoff aus der Chlorophylltinktur etwa durch Fällen mit concentrirten Salzlösungen, wie ich früher vorschlug<sup>2)</sup>, oder durch Abscheiden in Benzin<sup>3)</sup>, Schwefelkohlenstoff u. s. w. rein zu gewinnen oder wenigstens zu reinigen, sind, da der Farbstoff schon beim Extrahiren der Blätter jene Veränderungen durch die ihn im Blatte begleitenden Substanzen erleidet, vergeblich.

Desgleichen führen die Versuche, durch Verseifen der Chlorophyllextrakte zum reinen Farbstoff zu gelangen, nicht zum Ziele. Schon Chautard<sup>4)</sup> hat die spektroskopischen Unterschiede, die diese alkalischen Chlorophylllösungen gegenüber der Chlorophylltinktur besitzen, hervorgehoben. Ich selbst habe die Einwirkung der Alkalien näher studirt und gefunden, dass man auf diesem Wege sicher Zersetzungsprodukte erhält, die sich schon durch ihr spektralanalytisches Verhalten als solche kennzeichnen<sup>5)</sup>. Hansen<sup>6)</sup>, der neuerdings dies Verfahren zur Darstellung des reinen Farbstoffes anwendet, kann daher keinen reinen Chlorophyllfarbstoff erhalten haben.

Nach dem Stande unserer Kenntnisse müssen wir den Körper als Reinchlorophyll betrachten, dessen Absorptionsspektrum mit dem der lebenden Blätter sowohl, was die Lage der einzelnen Bänder als deren Breite und Intensität betrifft, übereinstimmt. Einen solchen Körper habe ich durch Reduktion des Chlorophyllans, eines sowohl nach der Methode Hoppe-Seyler's, als der A. Meyer's<sup>7)</sup> und der von mir angegebenen<sup>8)</sup> unschwer krystallinisch aus dem Chlorophyll zu erhaltenden Körpers mittelst Zinkstaub im Wasserbade bekommen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Kraus, zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Stuttgart 1872. Sachsse, die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 181.

<sup>3)</sup> Kraus, a. a. O. S. 87.

<sup>4)</sup> Modifications du spectre de la chlorophylle sur l'influence des alkalis. Compt rend. 76, 570.

<sup>5)</sup> Ich halte dieselben für Salze einer neuen Säure der Chlorophyllinsäure. Ber. d. deutsch. botan. Ges. I, Heft 3 und 4.

<sup>6)</sup> Ueber die Farbstoffe des Chlorophyllkorns. Sitzungsber. d. Würzb. phys.-medic. Ges. 1883.

<sup>7)</sup> Botan. Zeitung 1882, 533.

<sup>8)</sup> A. a. O. S. 5 d. Separatabdr.

Die alkoholische Lösung dieses prachtvoll smaragdgrünen Körpers besitzt folgendes Absorptionsspektrum:

Band	I.	II.	III.	IV.	Endabsorption
Dünne Schicht $\lambda =$	68—63	62—59.5	58.3—55.7	54.0—52.5	50 bis Ende <sup>1)</sup>
Dicke Schicht $\lambda =$	68.5	—55.5		53.5—52	51 bis Ende

Das Absorptionsspektrum lebender Blätter zeigt folgende Bandlage:

Band	I.	II.	III.	IV.	Endabsorption
2 Blätter $\lambda =$	70—65	63—61	60—57	55—54	52 bis Ende <sup>2)</sup>
3 Blätter $\lambda =$	70.5	—57		55—54	52 bis Ende

Abgesehen von der beim lebenden Blatte zu beobachtenden gleichsinnigen Verschiebung aller Streifen gegen Roth, die nach den Kundtschen Untersuchungen<sup>3)</sup> auf den verschiebenden Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen ist, stimmen die Streifen beider Spektren in Breite und Intensität völlig überein. Die Intensitätsskala der Bänder ist, vom dunkelsten beginnend, bei beiden:

I, II, III, IV.

Besonders charakteristisch ist die relative Breite und Dunkelheit von III, die in den Chlorophylllösungen stets schmaler erscheint<sup>4)</sup>, sowie die auffallende Schmalheit und Helligkeit von IV<sup>5)</sup>: selbst bei ganz dicken Schichten, wenn Band I—III schon zu einem breiten Bande zusammengefloßen sind, ist Band IV in beiden Fällen noch matt und undeutlich.

In der Endabsorption besitzt das durch Reduktion aus Chlorophyllan dargestellte Reinchlorophyll keine erkennbaren Bänder, die Endabsorption weicht bei Verdünnen der Lösung oder Verringerung der Dicke der durchstrahlten Schicht allmählich gegen blau zurück. Der in dem lebenden Blatte zwischen b und F zu beobachtende Streifen gehört den begleitenden gelben Farbstoffen an.

Das auf diesem Wege dargestellte Reinchlorophyll bildete schwarzgrüne Tropfen, die bisher zum Krystallisiren nicht zu bringen waren, es löst sich in Alkohol, Aether, Benzin mit grösster Leichtig-

<sup>1)</sup> Die Angaben sind nach der Angström'schen Skala in hunderttausendstel Millimeter Wellenlängen gemacht.  $D = 58.9$ .

<sup>2)</sup> Das hier verwendete Sonnenlicht war durch ein grosses Doublet stark concentrirt, die dunklen Wärmestrahlen wurden durch 3 Alaunzellen weggenommen.

<sup>3)</sup> Poggend. Ann. 1874 (Jubelband), 615.

<sup>4)</sup> Vergleiche die Darstellung des Chlorophyllspektrums bei Pringsheim (Ueber die Absorptionsspektren der Chlorophyllfarbstoffe. Berlin. Akadem. Monatsberichte 1874, October), der der letzte war, welcher eine genaue Beschreibung des Spektrums lieferte.

<sup>5)</sup> Bei den Lösungen ist Band IV relativ dunkel; vergl. Kraus a. a. O. Taf. I. Hagenbach, Poggend. Ann. (1870), 141, Taf. II.

keit, leicht in fetten und ätherischen Oelen, schwer in geschmolzenem Paraffin, nicht in Wasser, geht durch verdünnte Säuren in gelbes Chlorophyllan, durch concentrirte Salzsäure in blaues Phyllocyanin über und spaltet sich durch Kalilauge in einen leicht in Wasser zu einer smaragdgrünen, stark fluorescirenden, äusserlich ganz den Chlorophylllösungen gleichenden Flüssigkeit löslichen Körper und einen aus der wässrigen Lösung in Aether übergehenden gelben Körper.

Seine alkoholische Lösung ist viel lichtbeständiger als Chlorophylltinktur.

Ich halte es für identisch mit dem Chlorophyll der lebenden Blätter und behalte mir sein weiteres Studium vor.

In Folgendem gebe ich noch einen Beitrag zur Synonymik einiger Körper der Chlorophyllgruppe. Die Begründung der Synonymik werde ich in einer demnächst erscheinenden grösseren Abhandlung geben, in der ich nach Wiederholung aller bisher angestellten Untersuchungen an der Hand eigener Versuche die gesammte Chlorophyllliteratur kritisch gesichtet habe.

Chlorophyll (Pelletier und der Autoren) = Rohchlorophyll (Wiesner).

Kyanophyll + Xantophyll (G. Kraus).

Kyanophyll (G. Kraus) = Chlorophyll (Wiesner).

Blue Chlorophyll (Sorby).

Chlorophyllan (Hoppe-Seyler) = modificirtes Chlorophyll (Stokes).

Säurechlorophyll der Autoren.

Acidoxanthin (C. Kraus).

Filhol's Niederschlag (durch Zusatz von organischen Säuren zu Chlorophylltinktur).

Krystallisirtes Chlorophyll (Gautier und Rogalski).

Reines Chlorophyll (Jodin).

Gelbes Chlorophyll (Sorby).

$\alpha$ -Hypochlorin (Hypochlorin Pringsheim's).

(?) Chlorophyllkrystalle Borodin's.

Farbstoff, welcher die winterliche Verfärbung einiger immergrüner Gewächse bedingt (Haberlandt, G. Kraus, Askenasy).

Farbstoff, welcher die Missfärbung stark saurer Blätter beim Verdunkeln bedingt (Frank).

Phylloxanthin (Fremy (?), Tschirch) = Xantophyll (Berzelius) ex part.

(?) Chlorophyllsäure (Liebermann).

Xanthin (C. Kraus).

Phylloxanthein (Weiss) = phyllocyaninsaures Alkali (Tschirch).  
Etiolin Fremy's.

Phyllocyaninsäure (Fremy ex part.) = reines Chlorophyll (Berzelius, Mulder, Pfaundler, Harting).

Der aus Phyllocyaninlösung durch Wasser niedergeschlagene Körper (Tschirch).  
(?) Chlorophyllsäure (Hoppe-Seyler).

Chlorophyllinsaures Kali (Tschirch) = Chlorinkali (C. Kraus).  
Sachsse's Niederschlag, durch Kalium (Na) in Kyanophylllösung entstehend.

$\alpha$ -Xanthophyll<sup>1)</sup> = Xanthophyll (G. Kraus).

$\beta$ -Xanthophyll = Xanthophyll (Pringsheim). Gelber Farbstoff der herbstlich gefärbten Blätter (vielleicht identisch mit  $\alpha$ ).

$\gamma$ -Xanthophyll = durch Kalilauge aus Kyanophyll abgespaltenener, in Aether löslicher gelber Farbstoff.  
Xanthin (Dippel).  
Xanthin (C. Kraus) ex part.

$\delta$ -Xanthophyll = Fremy's durch  $\text{Ba(OH)}_2$  aus Kyanophyll abgespaltenes Phylloxanthin.

$\epsilon$ -Xanthophyll = der in der Sachsse'schen Reaktion (Behandeln der Kyanophylllösung mit Natrium) in Benzin gelöst bleibende gelbe Farbstoff (vielleicht identisch mit  $\gamma$ ).

Xanthophyll (G. Kraus) = Etiolin (G. Kraus).  
Xanthophyll (Sorby) ex part.

Erythrophyll (Bougarel) (?) = Chrysophyll (Hartsen).  
Borodin's gelbe Krystalle.  
 $\epsilon$ -Xanthophyll (Tschirch).

Anthoxanthin (Marquardt) = Anthoxanthin (Pringsheim).  
Xanthin und Xanthin (Fremy und Cloëz).

Gelbe Blumenfarbstoffe.

Berlin, Pflanzenphysiologisches Institut der landwirthschaftlichen Hochschule.

<sup>1)</sup> Die Xanthophylle sind unter einander vielleicht identisch, bis zur definitiven Feststellung unterscheidet ich sie einstweilen durch die griechischen Buchstaben.