

Mitteilungen.

78. L. Marchlewski: Studien in der Chlorophyllgruppe.

(Eingegangen am 27. Januar 1908.)

Bei der weiteren Bearbeitung der Chlorophyllgruppe habe ich in Gemeinschaft mit anderen Mitarbeitern Resultate erhalten¹⁾, über die ich hier kurz berichten möchte, während die ausführliche Arbeit anderen Ortes zum Abdruck gelangen wird.

Durch Behandlung von Chlorophylllösungen in 80-proz. Alkohol mit gasförmiger Salzsäure bildet sich bekanntlich ein schwarzer Niederschlag, den Schunck und ich zur Darstellung verschiedener Chlorophylllabbauprodukte benutzt haben. Dieses Produkt selbst schien uns zum genaueren Studium wenig geeignet zu sein, da es nicht gelingen wollte, es in krystallinischer Form herzustellen. Sein allgemeiner Charakter erinnerte an denjenigen des Chlorophyllans von Hoppe-Seyler, und wir hatten den Eindruck, daß die Substanz meistens ein Gemisch von verschiedenen Stoffen war, die sich nur zur Verarbeitung auf Phyllocyanin und Phylloxanthin und ihre Derivate eignete.

Inzwischen erschienen die interessanten und wichtigen Untersuchungen von Willstätter und seinen Mitarbeitern über Chlorophyll. Dieser Forscher beschreibt u. a. einen Körper, den er Phäophytin nennt und aus Chlorophylllösungen durch Einwirkung von Oxalsäure gewinnt. Die beschriebenen Eigenschaften des Phäophytins passen so genau auf diejenigen des oben erwähnten Salzsäuresediments, daß ich die Identität beider von vornherein für wahrscheinlich hielt. Um die vermutete Identität genau zu beweisen, haben wir das nach Willstätters Methode dargestellte Phäophytin mit dem Salzsäuresediment verglichen. Als Ausgangsprodukt wurden Ahornblätter benutzt. Die Extraktion geschah in der Kälte. Das Phäophytin wie das Salzsäuresediment wurden in der Weise gereinigt, daß die Chloroformlösungen durch Alkohol gefällt wurden.

Dieselbe Reinigungsmethode wurde von Schunck und mir bereits häufig zur Reinigung von Chlorophyllderivaten benutzt (z. B. beim Äthylphylotinin). Die elementare Zusammensetzung beider Produkte erwies sich übereinstimmend, was allerdings wenig beweisend ist. Dabei wurde ein ziemlich wesentlich niedrigerer Stickstoffwert konstatiert als der, welchen Willstätter für seine Präparate fand,

¹⁾ Marchlewski und Robel. Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907. Dezember-Heft.

nämlich ca. 5.5%. Ebenso identisch zeigten sich die physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Verhalten bei höheren Temperaturen, Fluoreszenz, Absorptionsspektrum im weniger gebrochenen Teil wie auch im Ultraviolett. Das Spektrum unterschied sich jedoch etwas von dem von Willstätter gezeichneten. Bezüglich der Einheitlichkeit beider Produkte vermag ich mich zum Teil nicht mit Bestimmtheit zu äußern. Darstellungen verschiedener Präparate führen allerdings zu den gleichen Analysenergebnissen, auch verursachen weitere Beimengungen einmal analysierter Präparate keine nennenswerte Änderung in der Zusammensetzung.

Wie das Salzsäuresediment, so liefert auch »Phäophytin« bei der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure Phyllocyanin und Phylloxanthin. Interessant war die Entscheidung der Frage, ob im Salzsäuresediment die beiden genannten Körper als Mischung vorlagen oder nicht, was eben die Einheitlichkeitsfrage des Sediments zum Teil entscheiden würde. Es gelang nachzuweisen, daß, falls bei der Darstellung des Salzsäuresediments eine Temperaturerhöhung vermieden wird, z. B. indem man konzentrierte Rohchlorophyllösungen mit verdünnter wäßriger Salzsäure in bestimmten Verhältnissen mischt, ein Produkt entsteht, daß tatsächlich kein freies Phyllocyanin enthält. Phyllocyanin läßt sich nämlich durch 15-proz. Salzsäure seiner ätherischen Lösung entziehen. Wird nun die ätherische Lösung des Salzsäuresediments mit solcher Säure behandelt, so nimmt die Säure keinen Farbstoff auf. Ebenso bleibt eine 20-prozentige Salzsäure nahezu ungefärbt. Eine Säure von 24%, in welcher sich Phylloxanthin befindet, läßt die obige ätherische Lösung bei kurzer Behandlung ebenfalls nahezu intakt, so daß das Salzsäuresediment in der Regel auch kein Phylloxanthin enthalten wird.

Gegenüber Salzen schwerer Metalle verhält sich Phäophytin genau wie der Salzsäureniederschlag. Die Substanzen geben auch, ähnlich wie Phyllocyanin und Phylloxanthin, eine Zinkverbindung bei der Behandlung ihrer alkoholischen Lösungen mit Zinkhydroxyd und Kohlensäure.

Die Spektren der Phylloxanthine, welche aus den verglichenen Substanzen erhalten werden, sind absolut identisch. Sie besitzen nicht das »zweite« Tswettsche Band, welches dieser Beobachter im Phylloxanthinspektrum beobachtet haben will. Es gelang aber, ein bis jetzt nicht beobachtetes Band nahe dem Ultrarot zu entdecken, welches allerdings nur in bestimmter Konzentration zu bemerken ist. Die Bildung von Phylloxanthin und Phyllocyanin aus dem Salzsäuresediment ist unter Umständen, wenn man von unlöslichen Produkten absieht, glatt, d. h. andere lösliche Produkte treten bei entsprechend geleiteter Reaktion nur ganz untergeordnet auf. Dies folgt daraus,

daß wenn man das Salzsäuresediment in konzentrierter Säure löst, die Lösung bald darauf in viel Wasser gießt und die Mischung mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung nur Spuren von Farbstoffen an 5- und 10-proz. Salzsäure abgibt, während 15-proz. die Hauptmenge des Phyllocyanins extrahiert. Die rückständige, ätherische Lösung gibt weiterhin an 20-proz. Salzsäure ein Gemisch von Phyllocyanin und Phylloxanthin ab, während im Äther die Hauptmenge von Phylloxanthin und vielleicht unverändertes, ursprüngliches Produkt zurückbleibt. Das Phylloxanthin kann dieser Lösung durch 24-proz. Salzsäure entzogen werden. Der 15-proz. Säurefraktion kann ein großer Teil des Phyllocyanins ohne vorhergehende Verdünnung mit Wasser entzogen werden, und die Fraktionierung ist nach der Willstätterschen Methode in diesem Falle überhaupt weniger genau als bei stärker basischen Chlorophyllderivaten wie z. B. beim Phylloporphyrin, welches seiner ätherischen Lösung schon durch 1-proz. Salzsäure entzogen wird. Selbstverständlich kann der Ausfall der Säurespaltung anders sein, wenn man der bekannten leichten Zersetzbarkeit des Phyllocyanins nicht Rechnung trägt. Wird beispielsweise die Lösung des ursprünglichen Produktes in konzentrierter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser erwärmt, oder wird behufs der leichteren Extraktion des Farbstoffs die Salzsäure auch nur mit Soda neutralisiert, dann bekommt man ein Gemisch von Farbstoffen, unter welchen sich sogar ein in 1-proz. Salzsäure löslicher finden kann. Ebenso ist eine zu lange Wirkung von kalter konzentrierter Salzsäure nachteilig, indem dann neben dem eigentlichen, wenig basischen Phyllocyanin stärker basische Produkte gebildet werden. Als Hauptprodukt entsteht aber auch in diesem Falle das in 15-prozentiger Säure lösliche Phyllocyanin.

Diese erneuten Studien über das erste Spaltungsprodukt des Chlorophylls unter dem Einfluß von Säuren zwangen mich, auch dem Chlorophyllan mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Seiner Bildungsart nach muß es dem Phäophytin und dem von mir studierten Salzsäuresediment nahe stehen. Da dasselbe aber bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gebildet wird, kann eine energischere Säureeinwirkung nicht ausbleiben, und das Chlorophyllan wird daher Phyllocyanin und Phylloxanthin beigemischt enthalten. In der Tat konnte ich mich überzeugen, daß ein vor 8 Jahren von mir dargestelltes Chlorophyllanpräparat, in Äther gelöst, an 15-proz. Salzsäure ziemlich viel Farbstoff abgab.

Krakau, den 22. Januar 1908.