

3-äthylbutandisäure¹⁾. Als ein geringes Anzeichen von basischer Natur könnte die Linksdrehung in Essigsäure aufgefaßt werden.

Vergleicht man das Drehungsvermögen der Dibenzylasparaginsäure mit derjenigen der Asparaginsäure, so würde sie als eine *d*-Säure oder als ein Derivat der *d*-Äpfelsäure aufzufassen sein. Ein Vergleich des optischen Verhaltens der Dibenzylmalaminsäure mit demjenigen der aktiven Malaminsäuren und Benzylmalaminsäuren, aus Halogenbernsteinsäuren und Ammoniak oder Benzylamin darstellbar, ließe sie als *l*-Dibenzylmalaminsäure, also als Abkömmling der *l*-Äpfelsäure, erscheinen. Wir hätten somit eine partielle Umkehrung optischer Antipoden. In wiefern diese Auffassung gerechtfertigt ist, können nur weitere Untersuchungen zeigen.

Riga, Polytechnikum, den 9. Februar 1908.

149. L. Marchlewski: Über eine einfache Methode zur Darstellung des Phylloporphyrins.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 26. Februar 1908.)

Bekanntlich haben Schunck und ich das Chlorophyll zu einem verhältnismäßig einfach zusammengesetzten roten Derivate abgebaut, welches dem Hämatoporphyrin bzw. Mesoporphyrin äußerst nahe steht. Am leichtesten gelang es, damals reines Phylloporphyrin aus dem Phyllotaonin oder seinen Äthern darzustellen, welche aber nicht zu besonders leicht zugänglichen Substanzen zählen.

Die Entdeckung des Phyllohämins²⁾, eines Körpers, welchen ich aus dem Phylloporphyrin durch Einwirkung von Eisensalzen auf in Eisessig gelöstes Phylloporphyrin bei Anwesenheit von Kochsalz darstellte, und dessen gründliche Durcharbeitung ich mir zum Ziele machte, da es durch seine frappante Ähnlichkeit mit dem Blutfarbstoff-Hämin zu einem biologisch wie chemisch höchst interessanten Körper gestempelt wurde, machte den Wunsch rege, die bisherige Darstellungsmethode des Phylloporphyrins zwecks Darstellung größerer Mengen dieses Körpers nach Möglichkeit zu verbessern. Man konnte vor allem hoffen, die Darstellungsmethode des Phyllotaonins besser zu gestalten. Dies ist mir auch inzwischen in Gemeinschaft mit Herrn Dr. T.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4373 [1902].

²⁾ L. Marchlewski, Ein neuer Beweis der chemischen Verwandtschaft des Blattgrüns und des Blutfarbstoffs. Biochemische Ztschr. **3**, 320 [1907].

Koźniewski¹⁾, gestützt auf die Entdeckung des Allophylloaonins, gelungen, worüber später berichtet werden soll; aber es hat sich gezeigt, daß die Isolierung des reinen Phylloaonins zur Darstellung des Porphyrins keineswegs notwendig ist. Es gelang mir mit Herrn Piasecki eine Methode auszuarbeiten, welche so leicht zu Phylloporphyrin führt, daß diese Substanz nunmehr zu den am leichtesten darzustellenden Chlorophyllderivaten zu zählen ist. Die Methode besteht im Folgenden: Ein Doppelextrakt aus getrockneten Blättern (wir bedienen uns diesmal der Akazienblätter) wird mit einem geringen Überschuß von gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt. Der gebildete Bariumlack wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet oder auch feucht in Alkohol von 96 % suspendiert und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Das gebildete Bariumsulfat reißt einen Teil des Farbstoffs zu Boden, der Hauptteil bleibt jedoch in Lösung. Die alkoholische Lösung wie auch der Niederschlag können weiter getrennt verarbeitet werden, und zwar wird die alkoholische Lösung bei ganz schwach saurer Reaktion stark konzentriert, mit 10 % alkoholischer Kaliumhydroxydlösung versetzt und sodann im Autoklaven auf 200° während 4 Stunden erhitzt. Der Niederschlag wird in 10-prozentiger alkoholischer KOH-Lösung suspendiert und ebenfalls unter Druck auf 200° erwärmt. Die weitere Verarbeitung ist in beiden Fällen gleich. Die im Autoklaven verbleibende Masse wird mit Essigsäure neutralisiert, mit Alkohol verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Phylloporphyrin geht in Lösung, während ein Gemisch von braunen Körpern²⁾ ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird sodann auf dem Wasserbade stark konzentriert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Das Phylloporphyrin und gewisse Chlorophyllderivate, welche noch ein Band im roten Teil des Spektrums zeigen, gehen in Lösung. Die ätherische Lösung wird sodann mit einer 5-prozentigen Salzsäure durchgeschüttelt. Das Phylloporphyrin geht in die Säure über, begleitet von einem kleinen Teil der erwähnten Verunreinigungen. Die 5-prozentige salzsaure Lösung wird nun mit Natriumacetat versetzt, wodurch das Phylloporphyrin in Form eines rotbraunen Schlammes abgeschieden wird. Die erhaltene Suspension wird von neuem mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung des Phylloporphyrins wiederum mit Salzsäure, aber diesmal nur einer 1-prozentigen, durchgeschüttelt. Jetzt geht das Phylloporphyrin, nicht mehr von Beimengungen begleitet, in die

¹⁾ L. Marchlewski und Koźniewski, Studien in der Chlorophyllgruppe. Bull. de l'Acad. des Scienc. de Cracovie 1907, 616.

²⁾ Ob hier nicht auch Willstätters Alloporphyrin vorliegt, bleibt noch zu untersuchen.

Säure über. Die saure Lösung wird mit einer kleinen Menge Äther durchgeschüttelt, wobei etwas Porphyrin wieder entzogen wird, der Hauptteil bleibt aber in der Säure gelöst. Die saure Lösung wird nun mit Natriumacetat versetzt und das abgeschiedene Porphyrin in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei prächtig schimmernde, beiderseitig zugespitzte, schmale Plättchen erhalten werden. Prof. Morozewicz teilte mir freundlichst die folgenden näheren Angaben über die Krystallform des Phylloporphyrins mit:

»Die Phylloporphyrinkristalle sind hellbraun gefärbt und zeigen rhombische Holo-symmetrie. Die Länge derselben ist etwa viermal größer als deren Breite; sie sind an den Enden durch symmetrische Flächen zugespitzt. Pleochroismus ist nicht vorhanden. Die Auslöschungsrichtung ist gerade. Parallel zur Länge der Krystalle liegt die Elastizitätsachse (a). Doppelbrechung sehr schwach. Die Interferenzfarbe ist violett. Unter der Voraussetzung, daß die beobachtete Seite (100) ist, kann man die Kombination! (okl) und (010) annehmen.«

In spektroskopischer Hinsicht unterscheidet sich dieses Phylloporphyrinpräparat durchaus nicht von dem aus reinem Phyllo-taonin erhaltenen. In neutralen Lösungen (Äther) zeigt es 7 Bänder, in sauren, wenn verd. Lösungen untersucht werden, 3 (vor der Linie F), in konzentrierter 5, abgesehen von den Absorptionen im Ultraviolett, ebenso wie Meso- und Hämatoporphyrin¹⁾. Phylloporphyrin unterscheidet sich durchaus vom Alloporphyrin Willstätters, welches mit ider Phylloporpurinsäure Tschirchs identisch sein wird. Spektroskopisch verhält sich Alloporphyrin dem Phylloporphyrin ähnlich, und Willstätters Arbeit beweist, daß ich mich nicht irrte, als ich behauptete, Phylloporpurinsäure enthält kein Band im roten Teil des Spektrums. Wird bei der Darstellung des Alloporphyrins ein Alkachlorophyll angewandt, welches durch Säuren etwas zersetzt war, dann wird man schließlich neben Alloporphyrin auch Phylloporphyrin erhalten.

Mit dem eingehenden Studium des Phylloporphyrins und Phyllo-hämins sind wir noch beschäftigt; wir bitten deshalb, uns das Studium dieser Körper noch für einige Zeit zu überlassen.

Krakau, Mediz.-chem. Institut der Universität.

¹⁾ Willstätter, Ann. d. Chem. **358**, 264, erwähnt nur 3 bzw. 4 und hat offenbar meine Arbeit: Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1902**, 223, übersehen.