

Fällung hervor; beim Erhitzen mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen findet jedoch Zersetzung statt.

Um festzustellen, ob der eingangs erwähnten Annahme gemäß aller Schwefel als Ester gebunden ist, oder ob ein Teil desselben als Sulfonsäure in den Kern getreten ist, haben wir abgewogene Mengen der Substanz mit Alkali erwärmt, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und die entstandene Schwefligsäure mit Jod titriert. Dabei zeigte sich, daß die Zahl der abgespaltenen Schwefligsäuregruppen durch die Dauer der Erwärmung bestimmt wird, und daß binnen einer halben Stunde aller Schwefel in Form von Schwefligsäure durch Alkali abgespalten werden kann. Ebenso wird der gesamte Schwefel in Form von Schwefligsäure abgespalten, wenn man den Ester mit verdünnter Schwefelsäure kocht und die gebildete schweflige Säure direkt bestimmt, wie aus folgenden Analysenzahlen hervorgeht:

0.1862 g Sbst.: 29.24 % SO₂. — 0.1612 g Sbst.: 32.03 % SO₂. — 0.4523 g Sbst.: 33.00 % SO₂. — 0.2193 g Sbst.: 38.55 % SO₂. — 0.1987 g Sbst.: 45.09 % SO₂.

Dabei entsprechen 29.3 % SO₂ 2 Atomen und 44.96 % SO₂ 3 Atomen Schwefel.

Bei der Neuheit und Eigenart der hier vorliegenden Verhältnisse läßt sich ein absolut sicherer Schluß aus diesen Ergebnissen allerdings nicht ziehen; immerhin erscheint uns die Wahrscheinlichkeit, daß wir es hier mit einem Trischwefligsäure-Ester des α, γ, α' -Trioxypiperidins von der auf S. 1348 beschriebenen Konstitution zu tun haben, sehr groß.

236. M. Tswett:

Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline.

(Eingegangen am 3. April 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Wie ich in einer Reihe von Publikationen¹⁾ dargetan habe, besitzt das bisherige Objekt der »Chemie des Chlorophylls« keine reelle Existenz. Im grünen Farbstoffgemisch der Blätter, welchem allein die Bezeichnung Chlorophyll gebührt, begegnen wir nicht der von vielen Autoren als »Chlorophyll« sensu stricto benannten hypothetischen »grünen Komponente«, sondern haben es mit zwei Chlorophyllinen zu tun, deren erstes (Chlorophyllin α), welches in ätherischer Lösung eine blaue Farbe besitzt, etwa 5-mal reichlicher als Chlorophyllin β vorhanden ist. Bei den Braunalgen und Diatomeen findet sich an Stelle des Chlorophyllins β ein dritter Farbstoff der Gruppe (Chlorophyllin γ)²⁾, und die im Dunkeln erwachsenen Phanerogamenkeimlinge

¹⁾ Berichte der Deutsch. Botan. Ges. **24**, 384 [1906]; **25**, 71, 137, 388 [1907].

²⁾ Ibid. **24**, 235.

beherbergen das Chlorophyllin δ (Timiriasefs Protophyllin). Aus obiger Erkenntnis erschien eine Revision der sog. Chlorophyllderivate notwendig.

An der Hand der von mir ausgearbeiteten adsorptionsanalytischen Methoden¹⁾ konnte ich den Nachweis führen, daß die Lehre von der Spaltung des sog. »Chlorophylls« in »Phylloxanthin« und »Phyllocyanin« irrtümlich ist²⁾. Tatsächlich liefert jedes Chlorophyllin unter Einwirkung der schwachen Säuren ein besonderes neutrales Derivat, Chlorophyllan α bzw. Chlorophyllan β .

Das »Phyllocyanin« ist ein weiteres Derivat (oder Gemisch) des Chlorophyllans α , während »Phylloxanthin« aus Chlorophyllan β stammt. Hoppe-Seylers Chlorophyllan ist als ein Gemisch der Chlorophyllane α und β zu betrachten.

Fast gleichzeitig mit meiner Publikation über die Chlorophyllane erschien die Arbeit Willstätters und Hocheders über das Phäophytin, ein Produkt, welches durch Einwirkung der Oxalsäure auf alkoholische Chlorophylllösung erhalten wurde. Es lag mir nahe, das Verhältnis dieses Phäophytins zu meinen Chlorophyllanen festzustellen. Ich habe daher nach Willstätters Vorschrift Phäophytinpräparate aus *Urtica dioica* und *Lamium album* hergestellt und dieselben in Schwefelkohlenstofflösung der chromatographischen Zerlegung³⁾ (Adsorbens: Calciumcarbonat) unterworfen. Meinen Vermutungen gemäß erwies sich das Präparat als ein Gemisch zweier Farbstoffe. Dieselben wurden isoliert und in spektroskopischer Hinsicht sowie in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien als mit meinen Chlorophyllanen identisch gefunden. Alle Absorptionsbänder waren vorhanden, auch das sehr schwache Band II, welches Marchlewski in dem aus Chlorophyllan β stammenden, mit denselben wahrscheinlich identischen »Phylloxanthin« nicht bemerken konnte⁴⁾. Die ursprüngliche Lösung des Phäophytins, sowie die Mischung seiner isolierten Komponenten ergaben das von Willstätter beschriebene Spektrum. Bei Beobachtung sehr verdünnter Lösungen zeigte sich außerdem, daß das I. Band des Phäophytins doppelt ist: Band 660—670 (Chlorophyllan α) stärker als Band 650—660 (Chlorophyllan β); auch in der rechten Spektrumphälfte dokumentierte sich das Chlorophyllan β durch das charakteristische Doppelband 430—440 und 448—452. Obgleich bei der Darstellung des Phäophytins eine viel längere Einwirkung der organischen Säure als bei der Bereitung meiner Chlorophyllane statt-

¹⁾ Ibid. 24, 316, 384.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 5, 6 und 6, 373 [1907].

³⁾ Berichte der Deutsch. Botan. Ges. 24, 384.

⁴⁾ Diese Berichte 41, 453 [1908].

findet, kann also das Phäophytin als mit dem Chlorophyllanengemisch identisch betrachtet werden.

Andererseits hat soeben Marchlewski an dieser Stelle mitgeteilt¹⁾, daß auch durch vorsichtige Einwirkung verdünnter Salzsäure aus Chlorophylllösung ein mit Phäophytin übereinstimmendes Sediment zu erhalten ist. Da aber das Phäophytin ein Gemisch der Chlorophyllane α und β ist, so muß es sich im zweiphasigen System Salzsäure und Äther zu dem sog. »Phylloxanthin« und »Phyllocyanin« verteilen, was auch Marchlewski konstatiert hat.

Bekanntlich hat Marchlewski die Lehre aufgestellt²⁾, daß Hoppe-Seylers Chlorophyllan ein Gemisch von »Phylloxanthin« und »Phyllocyanin« (den angeblichen Spaltungsprodukten des vermeintlichen »Chlorophylls«) sei. Ich habe im vorigen Jahre gezeigt, daß diese Annahme unbegründet ist. Nach der jetzigen Auffassung Marchlewskis soll nun das Chlorophyllan »Phylloxanthin« und »Phyllocyanin« nur als Beimischung enthalten. Daß »Chlorophyllan« zum Teil aus »Phylloxanthin« besteht, ist wohl einzuräumen, weil dieses letztere sehr wahrscheinlich nichts anderes als unverändertes Chlorophyllan β ist³⁾. Der Beweis sollte aber erst erbracht werden, daß die notwendige Hauptkomponente des Hoppe-Seylerschen Präparates, das neutrale Chlorophyllan α , sich tatsächlich teilweise zum amphoteren »Phyllocyanin« verändert hat. Das Verhalten 8 Jahre alter Präparate kann jedenfalls nicht maßgebend sein. Übrigens hat die Frage nur mehr historisches Interesse, ebenso wie das sog. »Phyllocyanin«, welches, wie aus Willstätters und aus meinen³⁾ Untersuchungen zu folgern ist, unmöglich eine einheitliche Substanz darstellen kann.

Eine ausführliche Mitteilung wird an anderem Orte erscheinen.
Warschau, den 31. März 1908.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 453 [1908].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **61**, 47 [1900].

³⁾ Tswett, Biochem. Ztschr. **6**, 373 [1907]. ³⁾ Ibid. **5**, 23 [1907].