

wöhnlichem Chinhydron vom Schmp.  $171^{\circ}$  und mit 1.42 % Chlor. 0.4052 g Sbst.: 0.0234 AgCl.

Die Angaben in der Literatur über die Farbe des Chlorchinons bedürfen einer Richtigstellung. Chlorchinon ist nicht gelbrot<sup>1)</sup>, sondern hellcitrongelb gefärbt, die Einführung des Chlors in das Chinon wirkt also hypsochrom. Die Strichfarbe des Chinhydrons ist blauviolett, die des Dichlorchinhydrons stark rotstichig violett.

**225. L. Marchlewski und J. Marszałek:  
Über die chemische Natur des Allochlorophylls.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juni 1911.)

Bekanntlich war Stokes der erste, der auf die Anwesenheit zweier grüner Farbstoffe in Blättern höherer Pflanzen hindeutete. Dieser Befund wurde später von Sorby bestätigt; L. Marchlewski und C. A. Schunck bemühten sich dann, die Methode des letztgenannten Forschers soweit zu verbessern, daß eine genaue optische Charakterisierung des Chlorophylls ermöglicht wurde, und zwar in Kombination mit einer von Hartley ersonnenen Methode zur Abscheidung des sog. gelben Chlorophylls, welches sich nach Marchlewski und Schunck als ein Gemisch des Sorbyschen bzw. Stokeschen zweiten grünen Chlorophylls mit gelben Farbstoffen erwies. Dieser zweite grüne Farbstoff wurde von dem einen von uns Allochlorophyll genannt. Die Anwesenheit dieses Farbstoffs in Chlorophylllösungen, welche aus frischem Material hergestellt wurden, ließ darauf schließen, daß er nicht ein Kunstprodukt darstellt, sondern in den Pflanzen präformiert vorliegt. Die Ansichten von Stokes wurden dann von Tswett bestätigt und zwar mit Hilfe einer Methode, welche die Anwendung irgend welcher Chemikalien ausschließt und daher für die Frage nach der Präexistenz des Allochlorophylls im Blatte besonders ausschlaggebend war<sup>2)</sup>. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider grünen Farbstoffe sind sich so ähnlich, daß es zunächst zweifelhaft erschien, ob eine Trennung und gesonderte Untersuchung möglich sein würde. Dieses Ziel ist auch heute nicht erreicht, wenigstens nicht in Bezug auf das Allochlorophyll, denn obwohl theo-

<sup>1)</sup> Grünling, J. 1883, 1004. Hdbch. Beilstein III, 332.

<sup>2)</sup> Vergl. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Blutfarbstoff-Chemie. Braunschweig 1909.

retisch die Methode von Tswett das angestrebte Ziel erreichbar macht, ist es zweifelhaft, ob sie die Darstellung der größeren, zur chemischen Untersuchung notwendigen Mengen ermöglichen wird. Trotzdem gelingt es, über die Natur des Allochlorophylls nähere Auskunft zu erhalten, und zwar gestützt auf Versuche, welche der eine von uns früher mit H. Malarski<sup>1)</sup> bekannt machte. Die Genannten beobachteten, daß das Rohchlorophyllan, welches aus Chlorophyllösungen, welche beide grüne Farbstoffe enthalten, das Chlorophyll und das Allochlorophyll, dargestellt wird, aus zwei Komponenten besteht, von denen die eine in alkoholischer Lösung mit  $Zn(OH)_2$  bei Anwesenheit von Kohlensäure weit schneller reagiert als die zweite, und da die gebildete Zinkverbindung der ersten Komponente in Alkohol leicht löslich ist, während die mit Zink nicht verbundene zweite Komponente in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, so läßt sich die Isolierung dieser letzteren verwirklichen. Sie steht in derselben Beziehung zum Allochlorophyll wie Chlorophyllan zum Chlorophyll selbst und erhielt daher den Namen Allochlorophyllan. Die geschilderte Methode zur Trennung des Allochlorophyllans vom Chlorophyllan war jedoch insofern nicht einwandfrei, als es nicht ausgeschlossen war, daß die langdauernde Behandlung des Rohchlorophyllans mit  $Zn(OH)_2$  gewisse Veränderungen in dem großen Molekül verursachen konnte. Diese Veränderungen mußten besonders bei solchem Pflanzenmaterial ins Gewicht fallen, welches nur wenig Allochlorophyll enthielt, bei welchem also die Überführung des Chlorophyllans in die Zinkverbindung naturgemäß viel mehr Zeit in Anspruch nehmen mußte. Bei dem Pflanzenmaterial, welches dem einen von uns und Malarski zur Verfügung stand, war es notwendig, 5 g des Rohchlorophyllans während zweier Arbeitstage in alkoholischer Lösung mit  $Zn(OH)_2$  zu behandeln, ehe das gewonnene Allochlorophyllan optisch rein erschien. Dank dem Zuvorkommen von Freunden aus der Ukraina in Ruß. Polen sind wir im vorigen Jahre in den Besitz von Pflanzenmaterial gelangt, welches zur Darstellung des Allochlorophyllans ganz außerordentlich geeignet ist. Es sind dies ebenfalls Blätter des Ahorns. Das Rohchlorophyllan dieser Blätter war so reich an Allochlorophyllan, daß die Anwesenheit des letzteren bereits spektroskopisch in Lösungen des Rohchlorophyllans nachgewiesen werden konnte. Die Verknüpfung des Chlorophyllans dieses Rohchlorophyllans mit Zink kann infolgedessen in weit kürzerer Zeit bewerkstelligt werden, wodurch das Allochlorophyllan nicht so lange der schädlichen Einwirkung des Zinkoxydhydrats ausgesetzt ist. Aus 20 g des Rohchlorophyllans gewannen wir 5.764 g Allochlorophyllan, wenn insgesamt 26.5 kg Pflanzenmaterial verwendet wurden.

<sup>1)</sup> Bio. Z. 21, 529 [1909]; 27, 253 [1910].

Die weitere Reinigung des Allochlorophyllans geschah nach der früher angegebenen Art.

Die nähere Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab einen Gehalt von 3 % Methoxyl, also mehr als in den früher von Marchlewski und Malarski untersuchten Präparaten, in welchen nur 2 % Methoxyl gefunden wurde. Es zeigt sich demnach, daß die lange dauernde Einwirkung des  $Zn(OH_2)$  sicher die Abspaltung eines Teils der Methoxylgruppen veranlaßt hat, und es ist daher auch nicht sicher, ob der jetzt ermittelte Wert den tatsächlichen Verhältnissen des unveränderten Allochlorophyllans entspricht. Weit wichtiger als die Methoxylfrage ist jedoch die Phytol-Frage in Bezug auf das Allochlorophyllan, also auch seine Muttersubstanz, das Allochlorophyll. Durch die Verseifung der uns jetzt zu Gebote stehenden Präparate konnte diese Frage endgültig entschieden werden, das Resultat lautet: Allochlorophyllan ist phytolhaltig, und zwar enthält es 31.80 % Phytol, also nicht viel weniger als diejenigen Präparate von Rohchlorophyllan, welche Willstätter<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter für frei von Verunreinigungen und frei von dem Spaltungsprodukte des in den Blättern im natürlichen Zustande nicht vorhandenen krystallisierbaren Chlorophylls erklärten. Dieser Umstand zeigt, warum die vom letztgenannten Forscher untersuchten Chlorophyllane verschiedener Pflanzen in Bezug auf Phytol eine konstante Zusammensetzung aufweisen; er beweist aber auch, daß die Konstanz der Phytolzahl nicht für die Einheitlichkeit des Chlorophyllans spricht.

Weiterhin konnte ermittelt werden, daß das Allochlorophyllan eine sehr veränderliche Substanz ist. Im trocknen Zustande auf  $105^{\circ}$  erhitzt, ändert sie ihre Eigenschaften ganz beträchtlich. Während die Allochlorophyllansäuren, welche durch Verseifung des im Vakuum getrockneten Allochlorophyllans entstehen, in Äther löslich sind, sind die Verseifungsprodukte des bei höheren Temperaturen getrockneten Produkts unlöslich. Die Allochlorophyllansäuren sind kirschrot gefärbte Substanzen und zeigen ein ganz anderes spektrales Verhalten als die Chlorophyllansäuren, welche grün bzw. olivgrün gefärbt sind.

Das Allochlorophyllan läßt sich mit Zink vereinigen, wenn man seine alkoholische Lösung mit Zinkacetat erwärmt. Das in dieser Weise gebildete »Zink-Allochlorophyll« ist dem früher von dem einen von uns beschriebenen »Zinkchlorophyll« ganz analog, aber es weist ein etwas anderes spektrales Verhalten auf, welches dem des Allochlorophylls entspricht. Wie das Zink-Chlorophyll, so kann auch

<sup>1)</sup> A. 371, 1 [1909]; 378, 1 [1910].

das Zink-Allochlorophyll durch die Behandlung mit Alkalien in eine dem Alkachlorophyll entsprechende Verbindung übergeführt werden. Die Spaltungsprodukte beider Verseifungsprodukte unterscheiden sich sehr bedeutend; während »Allo-Zinkchlorophyll« unter der Behandlung von konzentrierter Salzsäure viel einer Substanz gibt, welche sich optisch wie Phylloaonin verhält, gibt die entsprechende Allochlorophyll-Kombination unter analogen Verhältnissen keine solche Substanz. Es ist daher fraglich, ob Allochlorophyll beim weiteren Abbau Phylloporphyrine liefern wird.

Das Allochlorophyll hat mit dem Chlorophyll so weit Ähnlichkeit, als es höchstwahrscheinlich wenigstens zwei Carboxylgruppen enthält, von denen eine als Methyl estergruppe vorliegt, die andere mit dem Phytolrest in Verbindung steht. Der farbige Kern ist aber in beiden Farbstoffen sehr bedeutend verschieden.

Es ist sehr gut möglich, daß die von Willstätter entdeckte Chlorophyllase auch das Phytol des Allochlorophylls abspalten und dann den farbigen Spaltungsteil verestern kann. Unter dieser Annahme wird die letztthin gemachte Behauptung von Tswett<sup>1)</sup>, das kristallisierte Chlorophyll sei ein Gemisch, wahrscheinlich.

Eine genauere Beschreibung der obigen Resultate wird an anderer Stelle erfolgen.

Krakau, den 31. Mai 1911.

## 226. C. Willgerodt und Rudolph Schloß: Über Ortho- und Meta-Jod-*p*-kresolmethyläther und einige Derivate mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

Beide Jod-*p*-kresolmethyläther werden in einfachster Weise dadurch erhalten, daß man äquimolekulare Mengen von Chlorjod und *p*-Kresolmethyläther in Eisessig löst, mischt und so lange am Rückflußkühler kocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört. Bei Verwendung von 12 g des Äthers ist die Umsetzung in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden vollendet. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen und so lange mit einer Lösung von schwelliger Säure durchgeschüttelt, bis die sich ausscheidenden Substanzen nur noch gelblich erscheinen. Die entstandenen Jodäther ballen sich dabei zu einem mit Krystallen durchsetzen Ölkuchen zusammen, der noch so lange mit schwelliger Säure

<sup>1)</sup> B. 43, 3620 [1910].