

3. L. Marchlewski: Zur Phylloxanthin-Frage.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1911.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾, welcher dann eine ausführliche Abhandlung²⁾ folgte, habe ich mit Marszałek das Allochlorophyllan beschrieben. Dies ist das erste Säureumwandlungsprodukt des Allochlorophylls. Seine Darstellung gelang, gestützt auf der Beobachtung, daß die beiden Komponenten des Rohchlorophyllans mit Zinkhydroxyd bei Anwesenheit von Kohlensäure ungleich schnell reagieren. Das Allochlorophyllan bildet nur langsam eine Zink-Verbindung. Im unkrystallisierten Zustande analysiert, ergab das Produkt im Durchschnitt 8.31% H, 73.80% C, 6.35% N und 3.05% OCH₃. Bei der Verseifung ergab es durchschnittlich 31.80% Phytol. Das optische Verhalten der Substanz stimmt mit der Beschreibung überein, welche Tswett³⁾ für sein Chlorophyllan β gegeben hat, nur zeigt es kein Absorptionsband im Orange von den Wellenlängen λ 628—622 μ , welches von Tswett für seine Substanz angegeben wurde.

Das Verhalten des Allochlorophyllans erinnert sehr an das des Phylloxanthins von E. Schunck⁴⁾. Um die Frage der Identität entscheiden zu können, verglich ich die beiden Stoffe direkt mit einander.

Zur Darstellung des Phylloxanthins von Schunck wurde wie folgt verfahren.

Blätterpulver (Brennnessel) wurde mit der fünffachen Menge von siedendem 96-prozentigen Alkohol übergossen und nach halbstündigem Rühren bei einem Druck von bis 300 Atmosphären ausgepreßt. Die Lösung, deren Extinktionskoeffizient für Natrium-Licht 23 betrug, wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt (auf 1 l der Chlorophyll-Lösung 15 ccm 10-prozentige Salzsäure). Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach der Methode von E. Schunck weitergereinigt. Es wurde also nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, die Chloroform-Lösung stark eingedampft und das Rohchlorophyllan mit Alkohol gefällt.

Die Lösung von je 2 g dieses Chlorophyllans in 2 l Äther wurde unter Kühlung mit $\frac{1}{2}$ l konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde zur Bereitung zweier Substanzen, unter anderen des Phyllocyanins, verwendet, während die ätherische Lösung wiederholt mit geringen Mengen von konzentrierter Salzsäure behandelt wurde, bis die letzte Portion nur noch schwach grün angefärbt wurde. Die ätherische braunrote Lösung des Farbstoffs wurde

¹⁾ B. 44, 1705 [1911].

²⁾ Bio. Z. 35, 413 [1911].

³⁾ Bio. Z. 5, 14 [1907].

⁴⁾ P. R. S. 50, 303 [1891].

sodann mit Wasser gewaschen und vor allem spektroskopisch mit dem Allochlorophyllan von Marchlewski und Malarski verglichen. Es zeigte sich eine vollständige Übereinstimmung. Das zweite Tswettsche¹⁾ Band war nicht vorhanden. Die ätherische Lösung wurde sodann eingedampft, der braune Rückstand in Chloroform gelöst und die sehr konzentrierte Lösung mit Alkohol gefällt. Es wurden rotbraune Flocken erhalten, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol im Vakuum getrocknet wurden. Das erhaltene Produkt zeigte sämtliche Eigenschaften des Allochlorophyllans. Sein Phytol-Gehalt war etwas geringer, er betrug 30.02%. Trotzdem müssen beide Substanzen für in der Hauptsache identisch angesehen werden. Das nach Schuncks Methode dargestellte Produkt verlor einen Teil des Phytols bzw. war von einer geringen Menge seines phytol-freien Abkömmlings begleitet, welcher durch die hydrolysierende Wirkung der konzentrierten Salzsäure gebildet wurde. Die Verseifungsprodukte beider Körper sind identisch. Auch aus dem Schunckschen Phylloxanthin wurde eine schön kristallisierende, rote Lösungen gebende Allochlorophyllansäure erhalten. Die Identität des Allochlorophyllans und Phylloxanthins hört jedoch auf, falls bei der Darstellung des letzteren die Wirkung der konzentrierten Salzsäure von längerer Dauer war. In diesem Falle wird das Phylloxanthin, welches auch durch 24-prozentige Salzsäure der ätherischen Lösung nicht entzogen wird, in stärker basische Produkte umgewandelt, unter welchen in größerer Menge ein in 20-prozentiger Salzsäure lösliches auftritt. Ebenso wird das Allochlorophyllan durch konzentrierte Salzsäure verändert.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Verhältnisse folgt an anderem Orte.

Anhang. Nicht unerwähnt darf ich den Umstand lassen, daß ich neuerdings bei der Untersuchung des Phylloxanthins (aus Brennesseln der Ernte 1911) trotz seiner übereinstimmenden optischen Eigenschaften mit dem Allochlorophyllan bei der Verseifung anstatt des Phytols einen Körper erhalten habe, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und sich schwer in kaltem Alkohol löst. Siedender Alkohol löst ihn auf, und beim Erkalten scheiden sich weiße Flocken ab. Die farbigen Verseifungsprodukte waren mit dem des Allochlorophyllans identisch. Eine Erklärung dieser interessanten Tatsache vermag ich zurzeit nicht zu geben.

Krakau, den 22. Dezember 1911.

¹⁾ Bio. Z. 5, 14 [1907].