

Körper geeignete Versuchsbedingungen zu bieten, und ihre Darstellung wurde daher zunächst in Angriff genommen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Farbstoffs dienten Brennesseln¹⁾, die teilweise selbst gesammelt, teilweise von verschiedenen Seiten bezogen wurden und infolge ihrer wechselnden Herkunft ein nur sehr ungleichmäßiges Produkt darstell'en. Die getrockneten und feinst gemahlten Blätter wurden nach Willstätters Angaben der Extraktion mit Aceton unterworfen und der Farbstoff aus den erhaltenen Lösungen von Roh-Chlorophyll isoliert. Nach der Verseifung der alkoholischen Chlorophyll-Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge wurde das abgeschiedene Chlorophyllin-Kalium dem alkalischen Abbau im Autoklaven unterworfen und dabei je nach den Bedingungen die Dicarbonsäure Rhodophyllin oder die Monocarbonsäure Pyrrophyllin in kristallisierter Form erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte zunächst genau nach Willstätters Vorschriften derart, daß immer zuerst die magnesium-haltigen Phylline und aus ihnen darauf die Porphyrine gewonnen wurden. Da für den Zweck dieser Arbeit in erster Linie die metall-freien Porphyrine in Betracht kamen, so wurde später von einer Isolierung der sehr empfindlichen Phylline abgesehen und nach einem vereinfachten Verfahren sofort die metall-freien Verbindungen gewonnen. Auch die Reihe der isomeren Carbonsäuren wurde ausgehend vom Phäophytin experimentell durchgearbeitet und dabei auch schließlich nach einem abgekürzten Verfahren ohne Isolierung der Phylline sofort die metall-freien Verbindungen, das Erythro-porphyrin und das Phyllo-porphyrin erhalten. Aus den Endprodukten beider Reihen führte die Herausnahme der letzten Carboxylgruppe durch Erhitzen jeweils sehr kleiner Mengen (40–50 mg) mit Natronkalk in sehr schlechter Ausbeute (nach Willstätter 6–10%) zur Stammsubstanz, dem Äthiophyllin bzw. dem Äthioporphyrin. Die zur Verfügung stehende Menge an kristallisiertem Äthioporphyrin betrug etwa 120 mg.

Die Auswertung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und bereits bekannter Tatsachen beim Chlorophyll und der Vergleich mit den Verhältnissen beim Indigo ergibt nun folgendes Bild: Beide Farbstoffe zeigen eine ausgesprochene Fähigkeit zur Komplexbildung, die sowohl zur Aufnahme von Metallen als auch zur Entstehung von Molekülverbindungen analoger Zusammensetzung führt. Die Reaktion verläuft unter Farbvertiefung, und die gewonnenen Verbindungen enthalten in den meisten Fällen ein Atom des Metalls oder ein Molekül eines anderen Körpers auf 4 Pyrrol-Kerne, deren Stickstoffatome auch die Bindung vermitteln. Die Angriffsfähigkeit der Verbindungen gegenüber chemischen Reagenzien ist sehr verschieden; neben einer großen Empfindlichkeit gegenüber Säuren steht eine bedeutende Beständigkeit gegen Alkalien. Die Festigkeit der Bindung nimmt beim Indigblau von den sehr labilen Alkaliverbindungen bis zu den außerordentlich unempfindlichen Kupferverbindungen zu und auch beim Chlorophyll steht „zwischen den höchst unbeständigen Kalium- und den beispiellos beständigen Kupferverbindungen der Magnesiumkomplex des natürlichen Farbstoffs“.

Als wichtigste Darstellungsmethode für die Schwermetallverbindungen der Chlorophylline findet sich bei Willstätter die Einwirkung von Metallacetaten auf die metall-freien Porphyrine. Die Übertragung

¹⁾ Für die Überlassung von Brennesseln sind wir der Holzverkohlungs-Industrie-A.-G., Konstanz, zu großem Dank verpflichtet.

dieser Reaktion auf das Indigblau bei ganz ähnlichen Versuchsbedingungen hatte zu der Feststellung geführt, daß bei dieser Reaktion ein Eintritt des Metalls in das Molekül ohne Ersatz von Wasserstoffatomen erfolgt. Wenn trotzdem die Entstehung einer ungefähr theoretischen Menge Essigsäure beobachtet werden konnte, so ist diese Tatsache nach den Versuchen von Krönig über die Wärme-Zersetzung von Schwermetallacetaten²⁾ nicht mehr ganz unverständlich, und es liegen keine Bedenken vor, analoge Verhältnisse wie beim Indigo auch beim Chlorophyll zu vermuten.

Da über die Bildung von Schwermetall-Verbindungen beim Blattgrün meist nur qualitative Beobachtungen vorliegen, schien es wünschenswert, die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinungen etwas näher zu verfolgen. Die Versuche, die zur Ausschaltung eines vielleicht störenden Einflusses der Carboxylgruppen meistens mit den Porphyrin-estern vorgenommen wurden, führten zur Darstellung einer Anzahl komplexer Kupfer- oder Zink-Verbindungen, die alle in normaler Weise 1 Atom des Metalls auf 4 Pyrrol-Kerne enthalten.

(Erythroporphyrin) Cu, (Phylloporphyrin-ester) Cu (Zn),
(Pyrroporphyrin-ester) Cu (Zn), (Rhodoporphyrin) Cu (Zn).

Beim Rhodoporphyrin scheinen die Verhältnisse insofern etwas anders zu liegen, als die Analysenzahlen einer mit Kupferacetat in der Kälte hergestellten Verbindung auf einen Eintritt von nur einem Atom des Metalls auf 8 Pyrrol-Kerne hindeuten. Diese Beobachtung fand später insofern eine exaktere Bestätigung, als R. Willstätter³⁾ in neuester Zeit eine Kupferverbindung des Phäophytins beschrieben hat, die mit Metallacetat in der Kälte entsteht und ebenfalls nur 1 Atom Kupfer auf 8 Pyrrol-Kerne (2 Mol. Phäophytin) enthält. In der vorliegenden Arbeit war von Versuchen mit dem leichter zugänglichen Phäophytin zunächst abgesehen worden, weil es selbst kaum zu krystallisieren ist, und dementsprechend zeigt auch die von Willstätter beschriebene Kupferverbindung nur wachsartige Beschaffenheit. Die angeführte Phäophytin-Kupferverbindung findet ihr Analogon in der von K. Kunz und W. Stühlinger dargestellten komplexen Kupferverbindung des *N,N'*-Diphenyl-indigos, die ebenfalls nur ein Atom des Metalls auf 8 Pyrrol-Kerne enthält. Bei beiden Farbstoff-Komplexen ist also das Kupfer befähigt, die abnorm hohe und bis jetzt sehr selten beobachtete Koordinationszahl 8 zu entwickeln.

Neben der Reaktion mit Metallacetaten steht nun beim Indigo die direkte Einwirkung von Metallen wie Kupfer, Zink oder Kalium, wobei das Metall ohne Entwicklung von Wasserstoff aufgenommen wird. Die Übertragung dieser Reaktion auf die Porphyrin-ester ergab nun die bemerkenswerte Tatsache, daß auch hier in Xylol-Lösung ein glatter Eintritt des Kupfers in das Molekül erfolgt. Die Reaktion wurde im geschlossenen Schlenkschen Gefäß vorgenommen, eine Entbindung von Wasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Die entstandene Komplexverbindung ist identisch mit dem mit Kupferacetat erhaltenen Körper und enthält 1 Atom Kupfer auf 1 Molekül des Esters.

Analoge, vorläufig noch qualitativ untersuchte Erscheinungen konnten auch bei der Einwirkung von metallischem Zink- oder Magnesium-amal-

²⁾ Z. Ang. 37, 667 [1924].

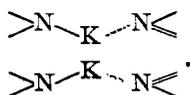
³⁾ Willstätter und Sjöberg, H. 138, 171 [1924].

gam festgestellt werden. Hier ist besonders die letzte Beobachtung beachtenswert. Sowohl beim Indigo als auch beim Chlorophyll bietet die Einführung des Magnesiums zunächst ziemliche Schwierigkeiten, weil die Einwirkung des Magnesiumacetats zu keinem Ergebnis führt. Sie gelang Willstätter schließlich am besten mit Grignardschem Reagens. Bei beiden Farbstoffen entstehen zunächst tiefer gefärbte Additionsprodukte von Alkyl-magnesiumhalogenid, die durch Feuchtigkeit wieder zersetzt werden. Mit einem großen Überschuß von Grignardschem Reagens wird das Metall beim Chlorophyll in gegen Wasser beständiger Form eingeführt, während beim Indigo in diesem Falle eine Reaktion mit den vorhandenen Carbonylgruppen eintritt. Die leicht erfolgende Abgabe des Magnesiums der Grignardschen Verbindung an die Derivate des Chlorophylls ist wohl auch bei einer rein additiven Aufnahme des Metalls verständlicher, während im anderen Falle auch hier eine Wasserstoff-Entwicklung erfolgen oder aber in allen Fällen ein Reduktionsvorgang mit der Einwirkung verbunden sein müßte. Die oben erwähnte Einführung des Magnesiums mit Mg-Amalgam findet nun ihre Analogie beim *N,N'*-Diphenyl-indigo, wo unter denselben Bedingungen eine entsprechende Beobachtung vorliegt⁴⁾.

Wie beim Indigo entstehen auch bei den Porphyrin-estern mit Zinkcarbonat, und zwar mit ganz überraschender Leichtigkeit beim Schütteln in Benzol-Lösung in der Kälte komplexe Zinkverbindungen, bei denen auf 1 Mol. des Esters 1 Atom Zink kommt. Eine klare Deutung dieser Reaktion ist noch nicht möglich.

Über die Einwirkung von Eisensalzen auf Chlorophyll-Derivate finden sich in den Willstätterschen Arbeiten an einigen Stellen kurze Angaben, eine kristallisierte Eisenverbindung ist nur beim Rhodoporphyrin beschrieben und durch Umsetzung desselben mit FeCl_3 in Pyridin-Eisessig erhalten worden⁵⁾. Die Untersuchung des nach Willstätter von uns dargestellten Körpers ergab, daß nur ein durch Eisensalze verunreinigtes Ausgangsmaterial vorliegt. Die Einwirkung von FeCl_3 -Lösung auf den Porphyrin-ester in Acetonitril führt dagegen genau so wie bei den indigoiden Körpern zu einer Additionsverbindung von 1 Mol. FeCl_3 auf 1 Mol. des Chlorophyll-Derivates, die sich in ihren Eigenschaften wie Wasser-Empfindlichkeit usw. vollkommen an die FeCl_3 -Indigo-Verbindungen anschließt. Unter den von Willstätter angegebenen Bedingungen ist die Verbindung nicht existenzfähig.

Die Einwirkung von Alkalihydroxyd auf die Chlorophylline führt unter Farbvertiefung zu Körpern, denen Willstätter eine seiner Formulierung der übrigen Komplexverbindungen analoge Konstitution, also einen Ersatz der H-Atome der Iminogruppen durch Alkalimetall zuschreibt.



Eine analoge Reaktion wurde auch mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhalten. Auch beim Indigo entstehen unter entsprechender Farbänderung mit Leichtigkeit Verbindungen mit 1 oder 2 Mol. Alkalihydroxyd oder auch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, denen jedoch nach den Untersuchungen von K. Kunz und Günther⁴⁾ die Konstitution additiver Komplexverbindungen zuzuschreiben ist. Sowohl die

⁴⁾ K. Kunz und O. Günther, B. 56, 2027 [1923].

⁵⁾ A. 371, 92 [1910].

Chlorophyll- als auch die Indigo-Alkali-Verbindungen zeichnen sich durch eine große Unbeständigkeit aus und werden bereits durch Wasser oder Alkohol zersetzt. Es darf deshalb wohl die Vermutung ausgesprochen werden, daß dem gleichen Verhalten der Körper auch durch eine analoge Konstitution als Additionsverbindungen Rechnung zu tragen ist.

Diese Ansicht findet eine Stütze in den Ergebnissen der Einwirkung von Alkalimetall auf Chlorophyll-Derivate in wasserfreien Lösungsmitteln. Wenn die Bildung der komplexen Metallverbindungen dieses Farbstoffs tatsächlich unter Ersatz der Wasserstoffatome der Iminogruppen erfolgt, so müssen dieser Gruppe in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der die Reaktion mit Metallen, Metallsalzen und Alkalihydroxyden eintritt, und die bei den Schwermetall-Verbindungen auch dann ausschließlich am Pyrrol-Kern erfolgt, wenn freie Carboxylgruppen im Molekül vorhanden sind, relativ stark saure Eigenschaften zukommen. Im Gegensatz zu dieser Feststellung verläuft jedoch die Einwirkung von Kalium in wasserfreien Lösungsmitteln auf die Porphyrin-ester genau so wie beim Indigo und im Gegensatz zum Indol nur sehr langsam oder gar nicht, wie z. B. beim Phäophytin. Bei den Porphyrin-estern werden die Erscheinungen etwas getrübt durch teilweise Zersetzungen, die — wie zu erwarten — wohl auf einen Angriff des Alkalimetalls auf die Estergruppen zurückzuführen sind. Beim carboxyl-freien Äthioporphyrin verläuft die Reaktion noch langsamer, erst in der Wärme; die in Lösung vorliegende Alkalimetall-Verbindung ist jedoch sehr unbeständig. Eine Entbindung von Wasserstoff konnte dabei nicht beobachtet werden.

Die Parallele zwischen Chlorophyll- und Indigo-Metallverbindungen läßt sich noch weiter auf den Vorgang der Salzbildung mit Mineralsäuren ausdehnen, die in beiden Fällen unter Farbvertiefung verläuft und sich als typische Halochromie-Erscheinung erweist. Daß beim Indigo auch bei dieser Farbreaktion den Carbonylgruppen keine ausschlaggebende Rolle zuzuschreiben ist, beweist das ganz analoge Verhalten des $[\alpha]$ -Methyl-indyl- $[\alpha'$ -methyl-indolyden]-methans.

Betrachtet man nun zum Schluß die Farberscheinungen im allgemeinen, die bei der Bildung der Komplexverbindungen des Indigos einerseits und der Chlorophyll-Derivate andererseits eintreten, so ergibt sich folgendes Bild: Bei beiden Farbstoffen verläuft der genannte Vorgang in allen Fällen unter Farbvertiefung, während umgekehrt die Aufhebung des komplexen Zustandes zu einer Aufhellung der Farbe führt. Der Grad der Farbänderungen ist für alle Verbindungen desselben Farbstoffs ungefähr der gleiche, und so stehen neben dem blauen Indigo die grüne Zink- und Natriumverbindung, die grünen Additionsprodukte von NaOH, Grignardschem Reagens, Zinntetrachlorid und Eisenchlorid und das grüne Indigosulfat. Die gleichen Veränderungen führen nun z. B. vom braunen Phäophytin zur blaugrünen Magnesium- oder Zinkverbindung, zu den grünen Einwirkungsprodukten von NaOH und Grignardschem Reagens und zum blaugrünen Salz mit Mineralsäuren. Aus diesen Tatsachen darf wohl geschlossen werden, daß auch die Valenz-Verschiebungen, die bei der Bildung der verschiedenen Komplexverbindungen im Molekül eintreten, gleichartige sind.

Wenn auch die experimentelle Durcharbeitung des vorliegenden Beobachtungsmaterials noch nicht ausreichend ist, so genügen doch die Ergebnisse, um die vertretene Anschauung von einem Parallelismus der Erscheinungen

beim Indigo und beim Blattgrün zu begründen. Es ist deshalb vielleicht auch die Aufwerfung der Frage berechtigt, ob nicht gerade in der Vermutung einer rein komplexen Bindung des Metalls, wie sie für die Indigo-Verbindungen angenommen wird, die Erklärung für die auffallenden physiologischen Funktionen des Magnesiumkomplexes im Blattgrün und des Eisens im Blutfarbstoff liegt.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung von Pyrroporphyrin.

Die Darstellung der Ausgangsmaterialien dieser Arbeit schließt sich eng an die Willstätterschen Vorschriften an und wird deshalb nur sehr kurz beschrieben. Das Brennessel-Material wurde nach Willstätter auf einer Nutsche mit 80-proz. Aceton extrahiert und nach der Isolierung und Reinigung des Roh-Chlorophylls seine alkoholische Lösung mit 28-proz. methylalkoholischer Kalilauge verseift. Die Ausbeute an krystallinischem Chlorophyllin-Kalium war infolge Verwendung von verschiedenen Ausgangsmaterial schwankend, betrug jedoch nie mehr als 3 g auf 1 kg Brennessel-Mehl.

Die Weiterverarbeitung des Chlorophyllin-Salzes erfolgte im Silberbecher eines Autoklaven durch allmähliches Erhitzen auf 200° mit methylalkoholischer Kalilauge, wobei die von Willstätter angegebenen Zwischentemperaturen genau eingehalten wurden. Nach Beendigung des Abbaus wurde der rote Inhalt des Tiegels mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das Rohprodukt dadurch vollkommen in roten Flocken ausgefällt (3.5 g aus 5 g Chlorophyllin-Salz). Zur Aufarbeitung des Rohproduktes wurden die freien Carbonsäuren aus einer wäßrig-alkoholischen Suspension des Alkalisalzes durch Zusatz von primärem Natriumphosphat in Äther übergeführt. Die so erhaltene ätherische Lösung enthielt in allen Fällen noch bedeutende Mengen von Verunreinigungen, die in dem Maße ausfallen, als der von Willstätter ausdrücklich vorgeschriebene Alkohol mit Wasser herausgewaschen wird. Die als Nebenprodukt entstandene Dicarbonsäure Rhodophyllin wurde darauf mit 0.03-proz. Ammoniak extrahiert und in der zurückbleibenden ätherischen Pyrrophyllin-Lösung die Monocarbonsäure nach dem Einengen durch Petroläther gefällt. Ausbeute 1.5 g Rohprodukt.

Zur Darstellung des entsprechenden Porphyrins wurde das rohe Phyllin in Eisessig gelöst, mit 11 Äther versetzt und das magnesium-freie Produkt mit 2-proz. Salzsäure extrahiert. Nach dem Wiederüberführen in Äther wurde das reine Pyrrophyllin beim Einengen in braunroten Prismen erhalten. Zur Darstellung des Methylesters des Pyrroporphyrins wurden 0.35 g des Porphyrins mit methylalkoholischer Salzsäure erwärmt, das Reaktionsprodukt nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther übergeführt und die unveränderte Säure mit 0.1-proz. Natronlauge entfernt. Der beim Einengen erhaltene Ester krystallisiert aus Acetonitril in roten Prismen. Ausbeute 0.3 g.

Darstellung der Metallverbindungen des Pyrroporphyrin-esters.
(Pyrroporphyrin-ester)Cu.

100 g des Esters wurden in der Hitze in 40 ccm Acetonitril gelöst, die klare Lösung von 38 mg trockenem essigsauerm Kupfer in Acetonitril in der Kälte hinzugegeben und auf dem Wasserbade auf 60–70° erwärmt. Die rote Farbe der Flüssigkeit ging dabei in eine mehr violettrote über, und

beim Erkalten der Lösung schied sich allmählich die Kupferverbindung vollständig in schönen, roten Nadeln aus, die folgende Eigenschaften besitzen: Sie sind schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, leichter löslich in Benzol in der Wärme und sehr leicht in Pyridin. Beim Erwärmen der kristallisierten Verbindung in Eisessig-Salzsäure trat keine Zersetzung ein.

5.764 mg Sbst.: 0.770 mg CuO. — Ber. Cu 10.85. Gef. Cu 10.68.

Im Filtrat der Kupferverbindung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser nach der Titration Essigsäure durch die Essigester-Reaktion nachgewiesen.

Verbraucht: 0.63 ccm $n/2$ -NaOH. Ber.: 0.7 ccm $n/2$ -NaOH.

Zu derselben Verbindung führte auch die Einwirkung von Kupferpulver auf den Porphyrin-ester. Das zu diesem Versuch verwendete Naturkupfer C wurde zunächst mit Alkohol und Äther von Fett befreit, darauf mehrmals mit Wasser und Alkohol in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet. 0.2170 g kristallisierter Porphyrin-ester wurden in ca. 100 g reinstem, getrocknetem Benzol mit 0.7 g Kupferpulver im verschlossenen Schlenkschen Gefäß in Stickstoff-Atmosphäre etwa 1½ Stdn. bei 100–120° geschüttelt, bis die rotbraune Farbe in eine rotviolette übergegangen ist. Das Öffnen des Gefäßes ergab keinen Druck. Nach dem Abtrennen des überschüssigen Kupfers wurde das Filtrat eingeeengt, wobei die Kupferverbindung in roten Nadeln auskristallisiert. Der Körper ist seinen Eigenschaften nach identisch mit dem aus Kupferacetat erhaltenen Produkt. Ausbeute 0.15 g umkristallisierter Verbindung. Ein zweiter Versuch mit 0.1 g Ester führte zu demselben Ergebnis.

17.387 mg Sbst.: 2.378 mg CuO. — Ber. Cu 10.85. Gef. Cu 10.92.

(Pyrroporphyrin-ester)Zn.

Die Zinkverbindung wurde nach derselben Methode wie die Kupferverbindung mit Zinkacetat erhalten. Die Löslichkeit in Äther ist größer bei sonst gleichen Löslichkeitsverhältnissen; beim Behandeln mit HCl trat leicht Zersetzung ein.

10.268 mg Sbst.: 1.354 mg ZnO. — Ber. Zn 11.12. Gef. Zn 10.84.

Zu derselben Verbindung gelangt man auch durch Schütteln einer Lösung von 0.170 g des Esters mit 0.8 g Zinkcarbonat, das vorher mehrere Stunden bei 140° im Vakuum getrocknet worden war. Die Reaktion verläuft in der Kälte nach kurzer Zeit quantitativ, eine Entbindung von CO₂ findet dabei nicht statt, was wohl so zu erklären ist, daß in geringer Menge beim Trocknen entstandenes Zinkoxyd und nicht Zinkcarbonat reagiert hat.

30.030 mg Sbst.: 3.95 mg ZnO. — Ber. Zn 11.12. Gef. Zn 10.57.

Einwirkung von metallischem Kalium auf Pyrroporphyrin-ester.

Die Reaktion wurde im Schlenkschen Gefäß und zwar am besten unter Verwendung eines mit Kalium getrockneten Benzol-Ligroin-Gemisches (2:1) als Lösungsmittel vorgenommen. Um die Bestimmungsbedingungen einwandfrei zu gestalten, wurden zunächst einige blinde Versuche mit und ohne Kalium vorgenommen. Ein geringer konstanter Überdruck im Gefäß, der wohl auf die Dampftension des Lösungsmittels zurückzuführen ist, wurde bei den folgenden Versuchen in Abzug gebracht.

Die Einwirkung des fein zerstäubten Kaliums auf den Ester verläuft nur bei Eiskühlung ohne tiefgehende Zersetzung. Beim Schütteln der braunroten Lösung tritt unter diesen Versuchsbedingungen im Verlauf

von 1—2 Stdn. ein Farbenumschlag nach Rotviolett ein, mit Wasser, Alkohol oder Säure tritt augenblicklich wieder die ursprüngliche Farbe auf. Bei der Aufarbeitung der Lösung ergab sich jedoch, daß das Ausgangsmaterial nicht unverändert zurückgewonnen wird, vielmehr ist bei dem Versuch selbst in der Eiskälte eine teilweise Verseifung des Esters neben einer geringen tiefergehenden Veränderung eingetreten. Zur analytischen Prüfung des Vorgangs wurde eine bestimmte Menge des Esters mit Kalium umgesetzt, die Lösung darauf unter Feuchtigkeits-Abschluß unter Verwendung eines Vorstoßes filtriert und im Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt. Die erhaltenen Werte wiesen ebenfalls auf eine teilweise Zersetzung des Ausgangsmaterials hin; immerhin läßt sich aus der Tatsache, daß dem zuviel in das Molekül eingetretenen Kalium etwa die Menge des bei der Reaktion aufgetretenen Wasserstoffs entspricht, wohl der Schluß ziehen, daß das Metall zum größten Teil additiv gebunden war.

Angew. Subst.	Kaliumsulfat		Gasmenge	
	gef.	ber.	beobachtete	zu erwartende
0.1778	70.8 mg	60.9 mg	4.2 ccm	7.6 ccm
0.1159	56.4 mg	38.5 mg	2.5 ccm	4.9 ccm

Die Analysenwerte und die zu erwartende Gasmenge sind auf die Formel $C_{33}H_{38}O_2N_4K$ berechnet.

Gewinnung des Rhodoporphyrins.

Die zweibasische Säure der Chlorophyllin-Reihe, das Rhodophyllin, wurde gewonnen entweder als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pyrrophyllins oder aber als Hauptprodukt beim alkalischen Abbau des Chlorophyllin-Kaliums, der in diesem Fall bereits bei tieferer Temperatur abgebrochen wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in entsprechender Weise, nur wurde in diesem Falle von einer Isolierung des unbeständigen Phyllins abgesehen. Das Rhodoporphyrin wurde vielmehr direkt aus der gereinigten ätherischen Lösung des Phyllins durch Zersetzung mit 20-proz. Salzsäure und Überführung in 3-proz. Salzsäure durch Abstumpfen der erhaltenen Lösung mit Ammoniak in krystalliner Form erhalten. Das Rohprodukt wurde in Pyridin gelöst und mit Eisessig in kleinen Nadeln gefällt. Ausbeute 0.7 g aus 10 g Chlorophyllin-Kalium.

Zur Darstellung des Rhodoporphyrin-esters wurden 0.4 g mit methylalkoholischer Salzsäure erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Das durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Produkt wurde aus Acetonitril umkrystallisiert. Ausbeute 0.34 g.

Von den Metallverbindungen des Rhodoporphyrins wurden die Kupfer- und die Zinkverbindung analysiert, die entstehen, wenn man eine heiße Lösung des Porphyrins in eine heiße Lösung des betreffenden Metallacetates in Eisessig eingießt. Die bald in langen Nadeln ausfallenden Komplexverbindungen enthalten in normaler Weise 1 Atom des Metalls auf 1 Mol. des Esters.

Kupferverbindung.

8.586 mg Sbst.: 1.139 mg CuO. — Ber. Cu 10.36. Gef. Cu 10.59.

Zinkverbindung.

6.730 mg Sbst.: 0.835 mg ZnO. — Ber. Zn 10.57. Gef. Zn 10.20.

Dagegen scheint auf demselben Wege bei der Einwirkung von Kupferacetat in der Kälte eine einheitlich krystallisierende Verbindung zu entstehen, die 1 Atom Kupfer auf 2 Mol. des Esters enthält.

13.003 mg Sbst.: 1.025 mg CuO. — Ber. Cu 5.44. Gef. Cu 6.29.

Rhodoporphyrin-ester und Eisenchlorid.

0.120 g des Esters wurden in 3 ccm trockenem Acetonitril suspendiert und in der Kälte und unter Feuchtigkeits-Abschluß eine klare Lösung von Eisenchlorid in wasserfreiem Acetonitril tropfenweise zugegeben, bis beim Schütteln gerade vollkommene Lösung eingetreten ist. Durch Zusatz von 100 ccm vollkommen trockenem Äther in der Eiskälte wird die FeCl_3 -Verbindung ausgefällt. Das Rohprodukt wird in viel Chloroform unter kurzem Erwärmen gelöst, von Verunreinigungen unter Feuchtigkeits-Abschluß abfiltriert und nach dem Einengen des Lösungsmittels im Vakuum ein in kleinen, braunroten Nadeln krystallisierender Körper erhalten, der mit Chloroform und Äther ausgewaschen wurde. Die Verbindung wird durch Wasser, Säuren und Pyridin zersetzt und ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Acetonitril leicht löslich.

11.244 mg Sbst.: 1.245 mg Fe_2O_3 . — $(\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4)$, FeCl_3 . Ber. Fe 7.53. Gef. Fe 7.74.

Dagegen führten alle Versuche, eine Eisenverbindung des Rhodoporphyrins auf dem von Willstätter angegebenen Wege aus Eisenchlorid in Eisessig-Pyridin-Lösung zu erhalten, zu dem Ergebnis, daß unter diesen Verhältnissen nur ein durch geringe Mengen Eisensalz verunreinigtes Ausgangsmaterial entsteht. Das ausgeschiedene krystallisierte Rohprodukt enthält nur 1.5—2% Fe und wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig-Pyridin aschefrei.

Einwirkung von Alkalimetall auf Äthioporphyrin.

Die carboxyl-freie Stammsubstanz des Blattgrüns, das Äthiophyllin, bzw. sein metall-freies Derivat, das Äthioporphyrin, wurde sowohl aus Pyrro- als auch aus Phylloporphyrin dargestellt. Die Darstellung der Verbindung durch Erhitzen jeweils sehr kleiner Mengen der Monocarbonsäuren mit Natronkalk erfolgte genau nach den Willstätterschen Angaben. Die Ausbeute betrug 4—6% der Theorie.

Die Einwirkung von fein zerstäubtem metallischem Kalium auf Äthioporphyrin in trockner Benzol-Lösung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie dies weiter oben beim Methylester des Pyrroporphyrins ausführlich beschrieben worden ist. Die gesamte für die Durchführung der Versuche zur Verfügung stehende Menge an Äthioporphyrin betrug nur 120 mg, so daß auf jede Probe 40—50 mg kamen. Die Dauer der Einwirkung bei Temperaturen von 50—60° betrug im allgemeinen 1½—2 Stunden. Im Verlaufe dieser Zeit ging die Farbe der Lösung allmählich von Gelbrot nach Rotviolett über. In den meisten Fällen verlief die Reaktion dann rasch über den gewünschten Endpunkt hinaus, und die Lösung wurde wieder braunrot. Eine Gasentwicklung konnte im Schlenkschen Gefäß in keinem Falle beobachtet werden.