

98. Otto Warburg: Phäophorbid-b-Eisen.

(Eingegangen am 21. Januar 1931.)

Wichtig wegen seines Absorptionsspektrums und wegen seiner biologischen Wirkung ist das komplexe Eisensalz des Phäophorbids b, dessen Darstellung im folgenden beschrieben wird.

Phäophorbide nennt R. Willstätter¹⁾ von ihm entdeckte krystallisierte Körper, die entstehen, wenn man aus Chlorophyll das Magnesium abspaltet und die Phytol-ester-Gruppe mit Salzsäure zur freien Carboxylgruppe verseift. Phäophorbid-Eisen ist also, wenn man von dem Phytol absieht, im wesentlichen Chlorophyll, dessen Magnesium durch Eisen substituiert ist. Ist das Eisen in dieser Verbindung 2-wertig, so absorbiert sie Kohlenoxyd, und zwar pro Atom Eisen 1 Mol. CO. Das Absorptionsspektrum der Kohlenoxyd-Verbindung stimmt hinsichtlich der Lage der Haupt-Absorptionsbande sehr nahe mit dem Absorptionsspektrum des Atmungsferments überein, unterscheidet sich aber durch Nebenbanden von dem Ferment-Spektrum.

H. Fischer und R. Bäumlner²⁾ haben das Phäophorbid-a-Eisen (dessen Absorptionsspektrum weniger interessant ist) durch Behandeln von Phäophorbid-a mit Eisessig-Eisenacetat (Methode von Zaleski) gewonnen. Die Krystallisation dieses Eisensalzes aus Eisessig macht Schwierigkeiten, sowohl nach der Angabe von Fischer und Bäumlner, als auch nach unsern Erfahrungen. Ich fand, daß die Eisensalze sowohl des a- wie des b-Phäophorbids leicht krystallisieren, wenn man sie in heißer Propionsäure löst, in der Hitze Salzsäure hinzufügt und dann erkalten läßt. Das so gewonnene Eisensalz des Phäophorbids a krystallisiert in 4-eckigen Plättchen, das Eisensalz der b-Verbindung in feinen Nadeln. Das Verfahren hat sich allgemein bewährt, um schwer krystallisierbare „Hämине“ zur Krystallisation zu bringen.

Beschreibung der Versuche.

1 g Eisenpulver + 1 g Kochsalz + 60 ccm Eisessig wurden im Kohlensäure-Strom gekocht, im Kohlensäure-Strom erkalten gelassen und filtriert. 1 g Phäophorbid b, nach Willstätter dargestellt, wurde hinzugefügt. Zunächst wurde in der Kälte Kohlensäure durchgeleitet und dann 10 Min. im Wasserbade erhitzt (Prüfung der Umsetzung durch das Spektrum in Eisessig, 640–670 $\mu\mu$ muß verschwinden, 600–620 $\mu\mu$ muß erscheinen). Beim Abkühlen fiel das Eisensalz. Es wurde auf der Zentrifuge abgeschleudert, zunächst mit 50-proz. Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 520 mg.

100 mg des Rohproduktes wurden in 15 ccm Propionsäure heiß gelöst, heiß filtriert und mit 7.5 ccm heißer 0.5-proz. Salzsäure versetzt. Beim langsamen Abkühlen auf Zimmer-Temperatur fällt das Eisensalz in feinen grünen Nadeln. Es wurde auf der Zentrifuge abgeschleudert und mit 50-proz. Propionsäure und Wasser gewaschen.

Die Substanz, die in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist, ist hygroskopisch. Sie wurde im Hochvakuum 14 Stdn. zur Konstanz getrocknet.

¹⁾ R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchung über das Chlorophyll, Berlin 1913.

²⁾ H. Fischer u. R. Bäumlner, A. 474, 65 [1929].

Dabei verloren 34.859 mg 1.086 mg. Dann wurden an der Luft wieder 0.97 mg Wasser aufgenommen und diese luft-trockne Substanz, die also 2.8% Wasser enthielt, wurde analysiert.

3.522 mg Sbst.: 7.648 mg CO₂, 1.635 mg Wasser. — 3.831 mg Sbst.: 8.284 mg CO₂, 1.745 mg H₂O. — 4.280 mg Sbst.: 0.276 ccm N (20.6°, 755 mm). — 4.223 mg Sbst.: 0.273 ccm N (19.4°, 755 mm). — 4.308 mg Sbst.: 0.450 mg Fe₂O₃. — 4.744 mg Sbst.: 0.501 mg Fe₂O₃. — 4.493 mg Sbst.: 0.784 mg AgCl. — 3.836 mg Sbst.: 0.679 mg AgCl.

		C	H	N	Fe	Cl	O
Gefunden in der luft-trocknen Sbst.	1)	59.22	5.19	7.45	7.31	4.32	
	2)	58.98	5.10	7.50	7.39	4.38	
Ber. (CH ₃ , CH ₂ , CO)C ₃₈ H ₃₃ N ₄ O ₈ FeCl =							
C ₃₈ H ₃₃ N ₄ O ₇ FeCl (M = 754)		60.7	5.08	7.43	7.41	4.72	14.90
Gefunden in der wasser-freien Sbst.		60.8	4.98	7.70	7.57	4.48	14.47

Die Analyse stimmt am besten auf Propionyl-Phäophorbid-Eisensalz, die Unsicherheit bei der Analyse beträgt ± 1 C, ± 2 H.

In ähnlicher Weise wurde das Eisensalz des Phäophorbids a erhalten.

99. Clemens Schöpf, Erich Schmidt und Willy Braun: Zur Kenntnis des Lupinins (Bemerkungen zu der Arbeit von K. Winterfeld und F. W. Holschneider: Über die Konstitution des Lupinins, I. Mittel.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayrisch. Akademie d. Wissenschaften zu München u. d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 19. Januar 1931.)

Im Januar-Heft dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlichten K. Winterfeld und F. W. Holschneider eine Arbeit, in der sie auf Grund von Abbauversuchen zu neuen Folgerungen für die Chemie des Lupinins kommen. Sie nehmen an, daß das Lupinin, das man bisher für einheitlich hielt, ein Gemisch zweier strukturisomerer Verbindungen der Formel I und II ist. Ferner deuten sie die Isomerie zwischen Lupinin und dem von ihnen aufgefundenen Iso-lupinin durch die Annahme einer Stereoisomerie am dreiwertigen Stickstoff, obwohl viel einfachere Erklärungs-Möglichkeiten vorhanden sind. Da die Ausführungen der Autoren geeignet sind, Verwirrung in die schon weitgehend geklärte Frage nach der Konstitution des Lupinins zu bringen, und da insbesondere ihre stereochemischen Betrachtungen zu beanstanden sind, so darf ihre Arbeit nicht unwidersprochen bleiben.

I. Konstitution und Einheitlichkeit des Lupinins.

Durch eine Arbeit von P. Karrer²⁾ ist das Kohlenstoffgerüst des Lupinins im Sinne der Formel III festgelegt worden. Für die Bindung des Stickstoffs war dagegen Karrer noch auf Vermutungen angewiesen. Er nahm an, daß der Stickstoff gemäß Formel I gebunden ist. Daß dabei die Haftstelle des Stickstoffs an C₅ richtig gewählt worden ist, dafür haben wir inzwischen einen Beweis beibringen können. Lupinin läßt sich über den Ester der Lupininsäure mit Phenyl-magnesiumbromid in ein Keton überführen, dem bei Annahme der Karrerschen Lupinin-Formel

¹⁾ Bezügl. der Methode der Analyse vergl. Biochem. Ztschr. **227**, 171 [1930].

²⁾ B. **64**, 137 [1931].

²⁾ Helv. chim. Acta **11**, 1062 [1928].