

417. S. Hilpert, H. Hofmeier und A. Wolter: Über den Zustand des Chlorophylls in der Pflanze.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]
(Eingegangen am 29. August 1931.)

In der Literatur finden sich mehrfach Versuche, um den Zustand des Chlorophylls im lebenden Blatt aufzuklären. Willstätter¹⁾, der dieser Frage große Aufmerksamkeit gewidmet hat, kommt in der Zusammenfassung seiner Arbeiten zu der Ansicht, daß das Chlorophyll im Blatt „in kolloidaler Verteilung oder einem sehr ähnlichen Zustand vorhanden ist“. Der Gedanke an eine chemische Bindung wird von Willstätter nur kurz angedeutet und findet sich verstärkt wieder bei Lubimenko²⁾, der das Vorhandensein einer Chlorophyll-Eiweiß-Verbindung annimmt, welche gleichzeitig auch die anderen Pigmente in Form eines einheitlichen Komplexes enthält. Der Gedanke an eine Beziehung zu den Proteinen findet sich auch bei Noack³⁾, der den Zustand des Chlorophylls im Blatt als eine Adsorption des Farbstoffs an das Chloroplasten-Eiweiß in monomolekularer Schicht bezeichnet.

Zu ganz anderen Schlüssen kommt Stern⁴⁾, und zwar auf Grund der roten Fluoreszenz, welche das Chlorophyll nur in echter Lösung, d. h. in organischen Solvenzien, zeigt, nicht aber in wäßrig-kolloidaler Lösung. Eine ähnliche Fluoreszenz zeigen aber auch die Chloroplasten im Blatt, sobald man sie unter dem Mikroskop unter besonderen Versuchs-Bedingungen betrachtet. Stern, der diese Verhältnisse mit großer Sorgfalt studiert hat, kommt daher zu der Annahme, daß das Chlorophyll im lebenden Blatt echt, und zwar in der lipoiden Phase, gelöst sei. Da das extrahierte Chlorophyll seinem Verhalten nach zweifellos den Lipiden nahesteht, hat diese Ansicht in der botanischen Literatur Eingang⁵⁾ gefunden, trotzdem Willstätter wohlbegründete Bedenken dagegen geäußert hat⁶⁾.

Bei Untersuchung der Zellstoffe grüner Blattpflanzen fanden wir Hinweise, daß sich das Chlorophyll in der Blattsubstanz bei chemischen Umsetzungen anders verhält, als wenn es durch organische Lösungsmittel vorher von ihr abgetrennt war. Wir haben diese Frage verfolgt und berichten hier zunächst über die Einwirkung verdünnter Laugen. Diese wirken auf isoliertes und echt gelöstes Chlorophyll kaum ein. Wenn man aber Blätter — wir bedienten uns hauptsächlich der Gräser — mit $n/10$ -Natronlauge stehen läßt, so gehen während der ersten Tage nur gelb und braun gefärbte Körper in Lösung. Dann aber erhält man tiefgrüne Extrakte, bis nach längerer Einwirkung die Blätter erschöpft sind. Das auffälligste Merkmal dieser Lösungen ist ihre außerordentlich starke rote Fluoreszenz, so daß man selbst im diffusen Tageslicht oft glaubt, rote Lösungen vor sich zu haben, bis man bei der Durchsicht in dünner Schicht die grüne Farbe erkennt. (Abbild. I

¹⁾ Willstätter u. Stoll, Berlin 1913, S. 60.

²⁾ Lubimenko, Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 365 [1921]; C. **1926**, I 3161.

³⁾ Noack, Biochem. Ztschr. **183**, 135 [1927].

⁴⁾ Stern, Ztschr. Botanik **13**, 193 [1921].

⁵⁾ Handbuch d. Pflanzen-Anatomie, Bd. I*, Die Plastiden, S. 73 (Berlin 1924).

⁶⁾ Willstätter, B. **56**, 3604 Anmerk. [1922].

gibt die Absorptionsspektren in 20 verschiedenen Schichtdicken wieder. Infolge der mangelnden Rot-Empfindlichkeit der benutzten Platte tritt das

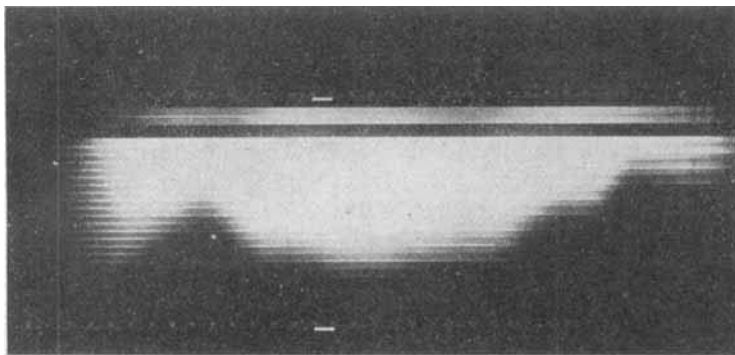


Fig. 1. Spektrogramm eines wäßrig-alkalischen Blatt-Auszuges.

zweite Absorptionsband im Rot bei $690 \mu\mu$ nicht so klar hervor wie bei der subjektiven Beobachtung. Die Mitte des Hauptbandes liegt bei $637 \mu\mu$.) Gleichzeitig geht in der Blattsubstanz eine starke Veränderung vor sich; die Farbe schlägt in blaugrün um, und in den Aceton-Auszügen tritt dieselbe starke Fluorescenz auf, wie in den wäßrig-alkalischen Auszügen. Nach dem ganzen Verhalten handelt es sich in den letzteren um Verseifungsprodukte des Chlorophylls, die wir aber noch nicht in reiner Form isoliert haben. Durch Verseifen von nach Willstätter hergestelltem reinem Chlorophyll a + b mit methylalkohol. Natronlauge in der Hitze erhielten wir wäßrige Lösungen, welche im Rot die gleichen charakteristischen Absorptionsbanden zeigten wie die alkalischen Blatt-Auszüge, ebenso starke Fluorescenz.

Durch Umsetzung mit Chlorcalcium werden die grünen Substanzen der Blatt-Auszüge mit den Pektaten ausgefällt. Während aber die alkalischen Lösungen an Äther nichts abgeben, obwohl sie keinen kolloidalen Charakter besitzen, geben die getrockneten Calciumsalze mit wasser-haltigem Methylalkohol oder Aceton eine tiefgelbe Lösung, deren färbende Substanz die Löslichkeits-Eigenschaften des Carotins besitzt, also beim Entmischen ihrer methylalkoholisch-petrolätherischen Lösung mit Wasser in Petroläther geht. Ebenso gibt sie die für Carotinoide charakteristische Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure. Da die färbende Substanz nach ihrer Abtrennung in Alkalien unlöslich ist, keine Asche enthält und vorher echt gelöst war, muß sie also irgendwie chemisch gebunden gewesen sein.

Aus ihren Salzen läßt sich die freie Säure durch primäres Phosphat und Essigsäure in Freiheit setzen. Von Äther wird sie mit blaugrüner Farbe und roter Fluorescenz aufgenommen, zersetzt sich aber beim Eindampfen. Es handelt sich also um eine Säure, deren Eigenschaften denen des Iso-chlorophyllins sehr ähnlich sind. Nur ist die Art der Entstehung grundverschieden: Während aus isoliertem Chlorophyll die Säure nur mit konz. alkohol. Kali in der Hitze erhalten werden kann, entsteht sie aus dem Blatt unter denkbar milden Bedingungen. Auch die kolloidale wäßrige Lösung des Chlorophylls gibt mit Alkalien unter denselben Bedingungen keine Produkte, die den eben

beschriebenen gleichen. Ebenso wenig ist das Chlorophyll aus einer Lösung in flüssigem Paraffin durch langes Schütteln mit $n/_{10}$ -Lauge bei Temperaturen bis 50° zu verseifen. Daher kann es im Blatt weder kolloidal, noch in Lipoiden echt gelöst sein.

Eine Möglichkeit bestand allerdings noch, welche die leichte Verseifung erklären konnte, nämlich die Wirkung der Chlorophyllase. Sie scheidet aber aus folgenden Gründen aus: Nach Willstätter wird das Enzym beim Erhitzen zerstört. Gekochte Blätter verhalten sich nach unseren Versuchen jedoch nicht anders als frische. Nach H. Mayer⁷⁾ hört die Wirkung der Chlorophyllase bei p_H 9 praktisch auf und wird vor allem durch Temperaturerhöhung auf 60° stark geschädigt, während die Verseifung bei unseren Versuchen durch Temperatur-Anstieg beschleunigt wird.

Da wir mehrfach beobachteten, daß in Blättern, die durch Natronlauge entfärbt waren, auch das Protein bis auf geringe Reste verschwunden war, ergab sich nun die Frage, ob das Chlorophyll chemisch an das Protein gebunden ist. Zu ihrer Klärung setzten wir Versuchsreihen an — zunächst mit jungen Weizen-Pflanzen und dann mit Wiesen-Gräsern — um festzustellen, ob zwischen dem Lösungsvorgang des Farbstoffs und dem der Proteine eine Beziehung besteht.

Es sei gleich vorweg bemerkt, daß wir eine ausgesprochene Parallelität nicht festgestellt haben. Verschiedene auffällige Beobachtungen veranlassen uns jedoch, über einige dieser Versuchsreihen zu berichten. Die Kurvenbilder zeigen den Verlauf der Extraktion. Auf der Abszisse ist die Einwirkungsdauer der Natronlauge in Tagen aufgetragen, auf der Ordinate Stickstoffgehalt und Farbwert der ausgelaugten Blätter, bezogen auf die entsprechenden Werte des Ausgangsmaterials = 100. Der Farbwert wurde durch möglichst erschöpfende Extraktion mit 80-proz. Aceton in der Kälte und colorimetrischen Vergleich der Lösungen festgestellt. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß in den ersten Tagen bis 30% der Blattsubstanz durch die Natronlauge in Lösung gehen, daß also die Abnahmen noch stärker sind, als in den Diagrammen zum Ausdruck kommt.

Abbild. 2 und 3 zeigen, daß der zurückbleibende Farbwert rascher abnimmt, als der Stickstoffgehalt, daß also die gesuchte Parallelität nicht be-

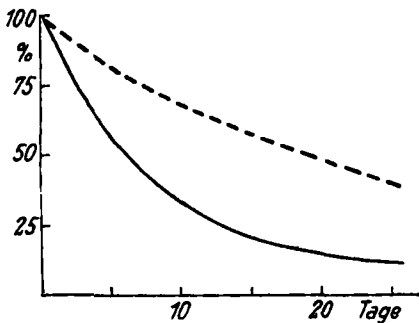


Fig. 2. Frisches Gras; Licht, Zimmer-Temperatur.

———— Farbwert

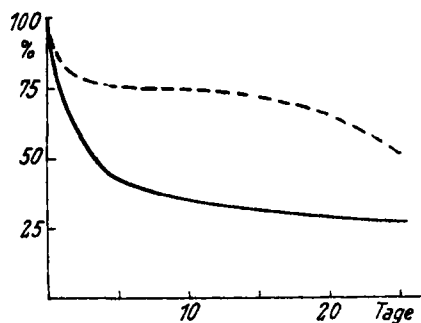


Fig. 3. Frisches Gras; Dunkelheit, Zimmer-Temperatur.

----- Stickstoff-Gehalt

⁷⁾ H. Mayer, *Planta* 11, 302 [1930].

steht. Dagegen geht aus ihnen deutlich die starke Wirkung selbst diffusen Lichtes hervor, und zwar nicht nur auf die Lösung, sondern auch besonders auf den noch im Blatt befindlichen Farbstoff. Diese Lichtwirkung, die zu großer Vorsicht zwingt, haben wir in allen Fällen beobachtet. Es soll noch untersucht werden, ob es sich lediglich um eine Bleichung des Farbstoffs im Material, oder aber auch um eine Beschleunigung des Lösungsvorganges durch Licht handelt, worauf einige Beobachtungen hindeuten.

Bei Steigerung der Extraktions-Temperatur auf 55° sanken Stickstoff und Farbwert gleichzeitig und rasch, während hier, wie in allen anderen Fällen, die Fett-Bestimmung eher eine Zunahme ergab. Da nach unseren Erfahrungen, wie oben erwähnt, in Fetten echt gelöstes Chlorophyll unter diesen Bedingungen mit Natronlauge nicht reagiert, kann es auch hier vorher nicht in den Fetten gelöst gewesen und vor allem auch nicht durch eine eventuelle gemeinsame Verseifung mitgenommen worden sein.

Wir versuchten nun, die Proteine chemisch zu verändern, um so Rückschlüsse auf eine etwaige Bindung des Chlorophylls ziehen zu können. Es ist bekannt, daß Formaldehyd die primären Aminogruppen unter Bildung von Methylenverbindungen kuppelt und auf Proteine gerbend bzw. stabilisierend wirkt. Insbesondere ist ihre Quellungs-Fähigkeit stark beeinflusst. Behandelt man die Blätter zuerst mit neutralisiertem Formaldehyd und dann mit Natronlauge, so wird die Hydrolyse der Proteine bei Zimmer-Temperatur stark verlangsamt; seine fixierende Wirkung verliert sich aber bei 55°. Der Farbstoff dagegen trennt sich viel rascher vom Blatt (vergl. Abbild. 5), so daß es für präparative Zwecke empfehlenswert ist, die Blätter mit Formaldehyd vorzubehandeln.

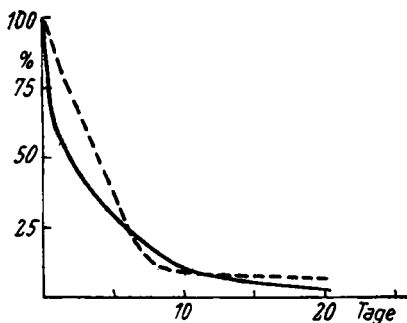


Fig. 4. Frisches Gras; Dunkelheit, 55°.

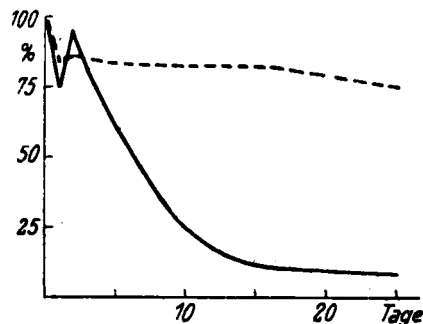


Fig. 5. Frisches Gras; Licht, Formaldehyd-Vorbehandlung, Zimmer-Temperatur.

————— Farbwert

----- Stickstoff-Gehalt

Sehr auffällig sind die Sprünge der Farbwerte. Der stets bei Behandlung mit Formaldehyd und auch mit Wasser eintretende Rückgang des Farbwertes kann auf die Eliminierung gelber und brauner Stoffe zurückgeführt werden. Dagegen ist die Zunahme nach eintägiger Wirkung von Natronlauge viel zu groß, als daß sie durch die Gewichts-Verminderung des Blattes allein bewirkt sein könnte. Abbild. 6 gibt ein Beispiel für frisches Gras und Abbild. 7 für getrocknetes. Im letzteren Falle stieg der Farbwert weit über das Doppelte

an. Jedenfalls war schon eine chemische Veränderung des Chlorophylls vor sich gegangen, die sich rein äußerlich durch die viel stärkere Fluoreszenz und die mehr bläustichige Farbe der Aceton-Lösung bemerkbar machte. Sie unterscheidet sich auch spektroskopisch durch das viel breitere Band im Rot (640—710 $\mu\mu$). Es hat den Anschein, als ob das Chlorophyll-Spektrum gleichzeitig mit dem des Verseifungsproduktes auftritt; denn bei längerer Einwirkung von Natronlauge verschwindet es, um dem letzteren allein Platz zu machen.

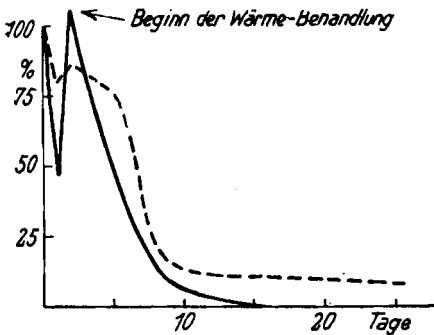


Fig. 6. Frisches Gras; Dunkelheit, Formaldehyd-Vorbehandlung, 55°.

————— Farbwert

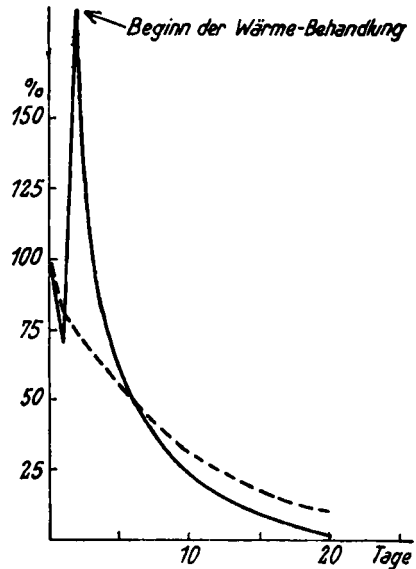


Fig. 7. Trockenes Gras; Dunkelheit, Formaldehyd-Vorbehandlung, 55°.

----- Stickstoff-Gehalt

Wir haben noch keinen Anhaltspunkt, um welche Substanzen es sich hierbei handelt. Da die Chlorophyllinsalze nach Willstätter annähernd den gleichen Farbwert wie Chlorophyll haben, und die Chlorophyllide davon auch wahrscheinlich nicht stark abweichen werden, so handelt es sich hier entweder um eine neue Gruppe mit stärkerer Farbintensität oder um Veränderungen der Blattsubstanz durch Formaldehyd, welche zu grün gefärbten Produkten führt.

Die einzelnen Pflanzen verhalten sich verschieden. Während in Gräsern die Umwandlung relativ rasch erfolgt, so daß nach kurzer Zeit kein unzersetztes Chlorophyll mehr nachzuweisen ist, dauert die Umwandlung beispielsweise bei der Brennessel länger und führt auch zu in Aceton unlöslichen grünen Produkten. Diese Vorgänge sollen noch genauer untersucht werden.

Eines geht aber aus unseren Ergebnissen schon jetzt mit Sicherheit hervor, daß das Chlorophyll in den Chloroplasten der Pflanze sich nicht nur in seinem Löslichkeits-Verhalten, sondern auch in seinen chemischen Eigenschaften von dem Chlorophyll unterscheidet, das man durch organische Lösungsmittel der Pflanze entzogen hat. Diese Verschiedenheit kann nicht allein auf den Verteilungsgrad zurückgeführt werden. Die Einwirkung des Formaldehyds läßt eine Beziehung

zu den Proteinen vermuten, und die ständige Anwesenheit eines carotinoiden Begleiters in den wäßrig-alkalischen Lösungen deutet darauf hin, daß der Chlorophyll-Komplex im Blatt größer ist als im chemischen Individuum. Die Ansicht, daß das Chlorophyll in der Pflanze in den Lipoiden echt gelöst sei, kann man als endgültig widerlegt betrachten.

Beschreibung der Versuche.

1. Die Behandlung von grünem Pflanzenmaterial mit Natronlauge.

Die Versuche wurden im wesentlichen zunächst durchgeführt mit gewöhnlichem Wiesengras, das an der von uns zur Ernte gewählten Stelle eine annähernd konstante Zusammensetzung zeigte. Beim Übergießen mit n_{10} -Natronlauge gehen am 1. und 2. Tage gelbe und braune Substanzen in Lösung, dann aber färbt sich die Flüssigkeit grün unter gleichzeitigem Auftreten einer tiefroten Fluoreszenz, die immer mehr zunimmt. Zweckmäßig wird von Zeit zu Zeit Natronlauge abgegossen und durch frische ersetzt.

Bei diesen wie bei allen grünen Blatt-Auszügen — geprüft wurden außerdem noch Ahorn, Brennessel, Kastanie, Wein und Haselnuß — ergaben sich die gleichen charakteristischen Absorptionsbanden, und zwar eins mit der Mitte $637 \mu\mu$, das in verschiedenen Fällen von 625 — $650 \mu\mu$ reichte und ein zweites, weniger ausgeprägtes Band, dessen Beginn bei 690 — $700 \mu\mu$ lag (Abbild. 1).

Iso-chlorophyllin-natrium, hergestellt durch Eintragen von Chlorophyll a + b in heißen, etwa 25 % Ätznatron enthaltenden, wäßrigen Methylalkohol, zeigte im Rot die gleichen Banden: Mitte $637 \mu\mu$, Beginn des oberen $690 \mu\mu$, ebenso starke Fluoreszenz.

Die grünen alkalischen Auszüge wurden mit Chlorcalcium umgesetzt, wobei ein tiefgrüner Niederschlag ausfiel, der, durch Dekantieren gewaschen, beim Trocknen ein tief grün gefärbtes Pulver ergab. Ausbeute: Auf 3 kg Gras (entsprechend 900 g Trockensubstanz) 130 g Fällung.

Wasser-freie organische Lösungsmittel sind ohne Einwirkung. Mit 80-proz. Aceton oder Alkohol gehen je nach der Konzentration gelbe bis orangegefärbte Körper in Lösung, die an der Luft sehr leicht zu farblosen Produkten oxydiert werden, die Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure geben und asche-frei sind. Verd. Mineralsäuren geben Farbumschlag in olivgrün; durch Bicarbonat, Kohlensäure, primäres Phosphat, verdünnte Essigsäure wird die Säure in Freiheit gesetzt und geht in Äther über, aus dem sie schon mit sek. Phosphat herausgelöst wird. Behandelt man die ätherische Lösung mit starker Salzsäure, so färbt sich letztere grün an, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in braun um und geht wieder in den Äther zurück. Durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht eine äther-lösliche, blaugrüne Substanz, die keine sauren Eigenschaften mehr besitzt.

2. Verseifungsversuche in Olen: Chlorophyll a + b wurde in Paraffinöl unter Erwärmen gelöst und 48 Stdn. mit n_{10} -Natronlauge im Dunkeln geschüttelt. Es trat keine Verseifung ein. Bei einem 2. Versuch wurde die gleiche Lösung 3 Tage bei 60° mit n_{10} -Natronlauge turbiniert. Auch hierbei trat keine Verseifung ein.

3. Vergleichende Extraktionsversuche.

100 g frisches Gras wurden 1 Tag mit einer vorher neutralisierten 1-proz. Formaldehyd-Lösung in der Kälte behandelt, die Flüssigkeit abgegossen

und durch $n/_{10}$ -Natronlauge ersetzt. Nach 1-tägigem Stehen wurde die Lösung erneuert. Ein Ansatz wurde im Licht (Reihe 5), der andere im Dunkeln (Reihe 8) und der dritte im Brutschrank bei 55–60° (Reihe 6) weiterbehandelt. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurde die Flüssigkeit erneuert und dabei jeweils eine Probe von dem ausgelaugten Grase entnommen, die, gut gewaschen und getrocknet, zur Stickstoff- und Farbstoff-Bestimmung verwandt wurde. Die einzelnen Werte finden sich in der Tabelle unter a_1 , a_2 , b, c, d, e, f.

Ganz analog wurden die Ansätze ohne vorherige Behandlung mit Formaldehyd angesetzt, indem sie nur 1 Tag mit $n/_{10}$ -Natronlauge behandelt wurden, dann aber in der gleichen Zeitfolge wie bei den mit Formaldehyd vorbehandelten. Auch wurden die 3 Versuche angesetzt, einmal im Licht (Reihe 2), im Dunkeln (Reihe 3) und im Brutschrank (Reihe 4).

100 g frisches Gras wurden ca. 3 Wochen im Dunkeln an der Luft getrocknet — das Gewicht betrug im Durchschnitt 32 g — und 1 Tag mit Formaldehyd-Lösung, dann mit $n/_{10}$ -Natronlauge 1 Tag behandelt. Die weitere Behandlung im Licht (Reihe 11), im Dunkeln (Reihe 13) und im Brutschrank (Reihe 7) geschah in denselben Zeit-Intervallen wie vorher.

Die Ansätze mit getrocknetem Material, ohne vorherige Behandlung mit Formaldehyd, wurden 1 Tag mit Wasser vorgequellert, dann mit $n/_{10}$ -Natronlauge 1 Tag behandelt und wie üblich weiterverarbeitet. Reihe 9 im Licht, Reihe 10 im Dunkeln und Reihe 12 im Brutschrank.

Tabelle I.

Stickstoff-Gehalt und Farbwert im ausgelaugten Material.

| Reihe | | Vorbehandlg. | | Behandlung mit $n/_{10}$ -Natronlauge | | | | | |
|-------|---------------|----------------|----------------|---------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--|
| | | 1 Tag a_1 | 1 Tag a_2 | 4 Tage b | 7 Tage c | 12 Tage d | 18 Tage e | 25 Tage f | |
| 2 | % N | — | — | 2.32 | 2.01 | 1.74 | 1.38 | 1.10 | |
| | % Farbwert .. | — | — | (30) | 44 | 27 | 15 | 12.5 | |
| 3 | % N | — | 2.21 | 2.13 | 2.03 | 2.00 | 1.83 | 1.39 | |
| | % Farbwert .. | — | 72 | 42 | 41 | 34 | 36 | 23.5 | |
| 4 | % N | — | 2.34 | *)1.34 | 0.40 | 0.23 | 0.18 | 0.25 | |
| | % Farbwert .. | — | 59 | *)35 | 17 | 5 | 2 | — | |
| 5 | % N | 2.28 | 2.34 | 2.27 | 2.26 | 2.26 | 2.14 | 1.99 | |
| | % Farbwert .. | 73.5 | 95 | 60 | 35 | 13 | 16 | 8 | |
| 6 | % N | 2.18 | 2.33 | *) 2.07 | 0.54 | 0.30 | 0.29 | 0.15 | |
| | % Farbwert .. | 46 | 106 | *)48 | 13.5 | 1.5 | — | — | |
| 7 | % N | 2.40 | 2.12 | *) 1.62 | 1.19 | 0.60 | 0.31 | — | |
| | % Farbwert .. | 70 | 188 | *)58 | 30 | 13.5 | 3 | — | |

*) Beginn der Behandlung bei 55°.

4. Fett-Bestimmungen: In einem Teil der ausgelaugten Proben wurden die Fette nach König bestimmt und der Gehalt mit dem des Ausgangsmaterials verglichen. Es ergab sich dabei für das Ausgangsmaterial der Wert 1.6%, nach 8-tägigem Behandeln betrug der Wert 2.72%. Während einer 3-wöchigen Behandlung mit Natronlauge wurden in den einzelnen Reihen folgende Werte gefunden: 2.81, 2.42, 2.92, 2.76 und 2.63%, also alles Werte, die um 2.7% schwanken. Es sind also keine wesentlichen Fettmengen

verseift worden. Ob die Steigerung nur durch den Substanz-Verlust bei der Extraktion mit Natronlauge hervorgerufen worden ist, soll weiter untersucht werden.

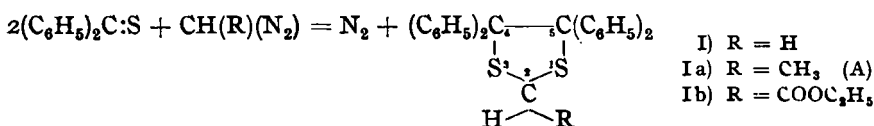
Produkte, welche durch Natronlauge von Chlorophyll soweit befreit waren, daß der Stickstoffgehalt nur noch etwa 0.1% betrug, ergaben bei der Extraktion mit Aceton gelb gefärbte Wachse, welche das Löslichkeits-Verhalten der Carotine zeigten. Das Xanthophyll haben wir bisher noch nicht gefunden.

**418. Alexander Schönberg, D. Černik und W. Urban:
Über schwefelhaltige Analoga des Hexaphenyl-äthans, II¹⁾
(20. Mitteil.²⁾ über organische Schwefelverbindungen).**

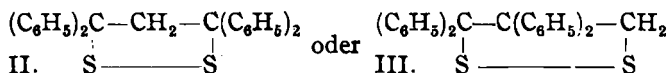
[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 28. August 1931.)

Während Benzophenon sich mit Diazo-methan nicht umsetzt, reagiert nach E. Bergmann³⁾ Thio-benzophenon mit Diazo-methan unter Bildung einer Verbindung vom Schmp. 166—167°. Auch der eine von uns (Schönberg) hat vor einer Reihe von Jahren im Anschluß an die erstmalige Beschreibung der Darstellung reinen Thio-benzophenons⁴⁾ dieses Thio-keton mit Diazo-methan umgesetzt; nach Abschluß dieser Versuche soll hier über sie berichtet werden.

Nach unseren Beobachtungen setzt sich Thio-benzophenon mit Diazo-methan unter Bildung einer farblosen Verbindung vom Schmp. 199—200° (unt. Zers.) um. Die von E. Bergmann³⁾ beschriebene Verbindung vom Schmp. 166—167° haben wir trotz aller Mühe nicht erhalten können und sehen daher davon ab, auf diese Verbindung und die für sie angenommene Konstitution einzugehen und zu diskutieren, ob genannter Forscher etwa dieselbe Verbindung wie wir, nur stark verunreinigt, in Händen hatte. Nach unseren Beobachtungen ist die Verbindung vom Schmp. 199—200° als 4.4.5.5-Tetraphenyl-trimethylen-disulfid-(1.3) (I) anzusehen:



Daß dem Einwirkungsprodukt die Formel I und nicht etwa II oder III zukommt, wird durch folgende Beobachtung sichergestellt: Durch Einwirkung



von Phenyl-lithium auf das Einwirkungsprodukt von Diazo-methan auf Thio-benzophenon erhält man in kurzer Zeit bei Zimmer-Temperatur unter den im Versuchs-Teil angegebenen Bedingungen Tetraphenyl-äthylen⁵⁾,

¹⁾ vergl. A. 483, 90 [1930]. ²⁾ 19. Mitteil.: B. 64, 1390 [1931].

³⁾ E. Bergmann u. Mitarbeiter, B. 63, 2576 [1930].

⁴⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. 61, 1375 [1928].

⁵⁾ Über den Chemismus dieser sehr eigentümlichen Reaktion wird a. a. O. berichtet werden. Vergl. A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2324 [1931].