

:: Ueber den Abbau von :: Chlorophyll durch Alkalien.

▽▽▽

Von der
Eidgenössischen polytechnischen Schule
in Zürich

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
:: der technischen Wissenschaften ::

genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

Hermann Fritzsche,

diplom. Chemiker,
aus ZÜRICH.

Referent: Herr Prof. Dr. *R. Willstätter.*
Korreferent: Herr Prof. Dr. *F. P. Treadwell.*



ZÜRICH 1909.

DRUCK VON J. LEEMANN VORM. J. SCHABELITZ.

Leer - Vide - Empty

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle
meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Richard Willstätter,

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die lebens-
würdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung
der vorliegenden Arbeit jederzeit in vollem Masse zuteil
werden liess.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Das in den meisten assimilierenden Pflanzen vorhandene Chlorophyll konnte bis heute noch nicht in reinem Zustande, frei von farblosen Begleitstoffen, isoliert werden infolge seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit gegen chemische Reagentien, seines indifferenten Verhaltens und nicht zuletzt seiner leichten Löslichkeit und Krystallisationsunfähigkeit wegen. Dennoch gelang es *Richard Willstätter* und seinen Schülern, die wichtigsten Merkmale des Chlorophylls selbst festzustellen. Sie behandelten Chlorophyll einerseits mit schwachen Säuren, anderseits mit Lauge und erhielten so zwei ganz verschiedene Reihen von einfachen Umwandlungsprodukten, deren analytische Untersuchung die Veränderung des Chlorophylls durch Säuren und Alkalien erkennen liess und Rückschlüsse auf das Chlorophyll selbst erlaubte.

Lässt man auf eine rohe Lösung von Chlorophyll, d. i. ein alkoholischer Auszug aus getrocknetem und gepulvertem Pflanzenmaterial, in der Kälte Alkalien einwirken, so wird das indifferente Chlorophyll verseift, und es scheiden sich beim Stehen wasserlösliche, chlorophyllgrüne Alkalisalze ab. Die Analyse dieser zwar noch nicht in reinem Zustande vorliegenden Chlorophyllinkaliumsalze, resp. der ihnen zugrunde liegenden Säure, ergab, dass komplex gebundenes Magnesium einen integrierenden Bestandteil

des Chlorophyllmoleküls ausmacht.¹⁾ Chlorophyllin konnte auf Grund seiner sauren Eigenschaften gereinigt werden und lieferte dann 2,5—3,5 % Asche aus reinem Magnesiumoxyd.

Völlig sichergestellt wurde dieser Befund, als bei weiterer Einwirkung des Alkalis bei einer Temperatur von 200° der Magnesiumkomplex erhalten blieb, und aus dem Reaktionsprodukte eine einheitliche, schön kristallisierte Verbindung, das Rhodophyllin, mit einem Magnesiumgehalte von 4,24 % isoliert werden konnte.²⁾ Derselbe Körper wurde erhalten aus einer Reihe von Pflanzen ganz verschiedener Gruppen.

Ganz anders wirkt Säure auf Chlorophyll. Sie spaltet äusserst leicht das bei 200° gegen Alkali beständige Magnesium ab, lässt aber den Teil des Moleküls intakt, den Alkalien zuallererst angreifen, nämlich die Estergruppen. Fügt man zu einem alkoholischen Blätterextrakt bei gewöhnlicher Temperatur eine verdünnte alkoholische Oxalsäurelösung, so schlägt die Chlorophyllfarbe in olivbraun um, und das magnesiumfreie Derivat, das Phäophytin, fällt quantitativ aus.³⁾ Es ist ein Wachs und liefert bei der Verseifung mit Alkalien in einer Ausbeute von fast 30 % einen merkwürdigen neuen Alkohol, Phytol, von der Formel $C_{20}H_{40}O$, den *R. Willstätter* und *F. Hocheder*⁴⁾ und *R. Willstätter* und *E. Mayer*⁵⁾ näher studiert haben.

¹⁾ *R. Willstätter*. Liebigs Annalen 350, 48 (1906). II. Abhandlung über Chlorophyll.

²⁾ *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*. Liebigs Annalen 358, 205 (1908). V. Abhandlung über Chlorophyll.

³⁾ *R. Willstätter* und *F. Hocheder*. Liebigs Annalen 354, 205 (1907). III. Abhandlung über Chlorophyll.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ *E. Mayer*, Zur Kenntnis des Phytols. Inauguraldissertation, Zürich 1908.

Der saure Bestandteil, den die alkalische Hydrolyse des Phäophytins liefert, ist nicht einheitlich. Es entstehen zwei Gruppen von stickstoffhaltigen Säuren: Phytchlorine und Phytorhodine. Chlorine sind in neutraler Lösung olivgrün, in saurer Lösung blaugrün, Rhodine in neutraler Lösung prächtig rot, in saurer Lösung blaugrün bis grün gefärbt. Verschiedene Vertreter dieser zwei Reihen konnten nach der „Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten“ von *R. Willstätter* und *W. Mieg*¹⁾ auf Grund ihrer verschiedenen Basicität aus den Gemischen herausfraktioniert und kristallisiert erhalten werden.

In neuester Zeit ist es nun *R. Willstätter* und *M. Benz*²⁾ gelungen, aus *Galeopsis tetrahit* einen Chlorophyllfarbstoff in reinem kristallisiertem Zustande zu isolieren. Folgerungen, die aus der Zusammensetzung der Abbauprodukte des amorphen Chlorophylls über dessen Natur gezogen waren, fanden ihre Bestätigung. Das kristallisierte Chlorophyll ist indifferent und enthält 3,53 % Magnesium. Phosphor und Glycerin sind darin nicht in Spuren vorhanden, und damit ist die Chlorolecithinhypothese von *Hoppe-Seyler* endgültig widerlegt. Kristallisiertes Chlorophyll wird mit Alkali in normaler Weise zu Chlorophyllin und Rhodophyllin abgebaut, mit Säure jedoch erhält man ein Spaltungsprodukt (Phäophorbin), das bei der Verseifung mit Alkali kein Phytol liefert. Kristallisiertes Chlorophyll ist also kein Phytolester, sondern ein Methyl-ester. Somit kennen wir bis jetzt zwei verschiedene, chemisch wohlcharakterisierte Chlorophylle.

¹⁾ *R. Willstätter* und *W. Mieg*. Liebigs Annalen 350, 1 (1906). I. Abhandlung über Chlorophyll.

²⁾ *R. Willstätter* und *M. Benz*. Liebigs Annalen 358, 267 (1908). VI. Abhandlung über Chlorophyll.

Theoretischer Teil.

Ueberblick.

In den Hauptzügen ist die Umwandlung von Chlorophyll mit Alkalien von *R. Willstätter* schon in der II. und besonders in der V. Abhandlung über Chlorophyll ¹⁾ behandelt worden. Rhodophyllin wurde als Vertreter der Phyllinreihe genau untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden die Stufen des Abbaues mit Alkali von dem ersten Produkt der Verseifung an, dem Chlorophyllin, bis zur letzten alkalibeständigen Magnesiumverbindung vollständiger beschrieben. Das Chlorophyllin verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zunächst in das blaue Glaukophyllin, dann in Rhodophyllin und schliesslich in zwei weitere rote Verbindungen, für welche die Namen Pyrrophyllin ²⁾ und Phyllophyllin ³⁾ vorgeschlagen werden.

Durch Zersetzen des Rodophyllin mit Säure wurde von *Willstätter* und *Pfannenstiel* ein Glied einer zweiten Reihe von sauren Verbindungen erhalten, die wegen ihrer Aehnlichkeit mit den eisenfreien Derivaten des Blutfarbstoffes Porphyrine genannt worden sind. Glaukophyllin und Pyrrophyllin lieferten durch Abspaltung des Mag-

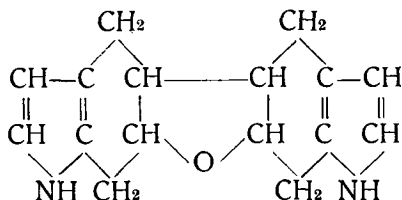
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Der Name Pyrrophyllin leitet sich ab von *πυρός* = feuerrot.

³⁾ Phyllophyllin soll das dem Pnylloporphyrin entsprechende Phyllin genannt werden.

nesiums zwei weitere Glieder der Reihe: Glaukoporphyrin und Pyrroporphyrin.

Die Untersuchung von Derivaten der Phylline und Porphyrine gab Aufschluss über die Natur der sauren Gruppen in den Chlorophyllderivaten, worüber früher noch keine Annahme ausgesprochen wurde, und über die Art, wie das Metallatom im Molekül gebunden ist. Die Phylline und Porphyrine, auch das Phylloporphyrin, für das die Formel von *Nencki* und *Zaleski*:



keine sauren Gruppen anzeigt, erweisen sich als Carbonsäuren, natürlich auch die andern Chlorophyllderivate. Sie sind stärker sauer als irgend ein Phenol; denn sie werden aus ihrer ätherischen Lösung von sehr verdünnten Alkalien quantitativ entzogen. Bei der Salzbildung trifft auf je zwei Atome Sauerstoff ein einwertiges Metallatom. Die Porphyrine, Phytochlorine und Rhodine werden von Alkohol und Salzsäure esterifiziert, die säureempfindlichen Phylline mit Hilfe von Dimethylsulfat. Die entstehenden Alkylverbindungen sind keine Phenoläther, sie sind leicht verseifbar wie Chlorophyll selbst, also Carbonsäureester. Aus den zweibasischen Porphyrinen entstehen mit Essigsäureanhydrid intramolekular Säureanhydride. Das einbasische Pyrroporphyrin gibt ein gemischtes Anhydrid von Carbonsäure und Essigsäure. Diese Reaktion bietet Interesse im Hinblick auf die alte Frage der Existenz von Acethaemin. Die Möglichkeit der Acetylierung sogar in der Carboxylgruppe ist festgestellt.

Die Phylline.

Die Chlorophylle leiten sich von einer Tricarbonsäure

ab. Im kristallisierten Chlorophyll wurden zwei $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}_3$

Gruppen gefunden ¹⁾, die Funktion des dritten Carboxyls ist noch nicht aufgeklärt. Das amorphe Chlorophyll enthält nur eine Methyl estergruppe, während ein zweites Carboxyl mit dem Phytol verestert ist. Bei der Verseifung von kristallisiertem Chlorophyll entsteht eine dreibasische Säure (Chlorophyllin); denn die Methylierung von Chlorophyllinkalium liefert Chlorophyllintrimethylester, der zur Untersuchung geeigneter ist als die sehr zersetzliche freie Säure. Dieser Ester steht dem kristallisierten Chlorophyll nahe, aber er ist viel leichter löslich. Sehr ähnlich ist er in Eigenschaften und Zusammensetzung einem Methylierungsprodukt, das aus kristallisiertem Chlorophyll bei längerer Einwirkung von Methylalkohol gebildet wird. Es verliert dabei sein Krystallisationsvermögen und wird sehr leicht löslich.

Da das amorphe Phytolesterchlorophyll bisher nur gemischt mit farblosen Begleitern dargestellt werden kann, so liefert es auch sehr unreines Chlorophyllinsalz. Durch die Esterbildung mittels Dimethylsulfat lässt sich indessen auch daraus reiner Trimethylester gewinnen, der identisch ist mit dem Trimethylester aus kristallisiertem Chlorophyll. Nun führt die Verseifung zu reinem Chlorophyllinsalz, das vollkommen mit dem Kaliumsalz aus kristallisiertem Chlorophyll übereinstimmt. Die Analyse ergibt nämlich für dieses auf dem Wege über den Trimethylester aus amorphem Chlorophyll erhaltenen Kaliumsalz das Atomverhältnis:

¹⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung von Herrn Prof. *Willstätter* und *E. Hug*.

1 Mg : 2,89 K

und für das Chlorophyllinsalz aus kristallisiertem Chlorophyll das Verhältnis:

1 Mg : 2,83 K.

Die verschiedenen Präparate des Chlorophyllintrimethylsters und auch das leicht lösliche Derivat des kristallisierten Chlorophylls sind nicht einheitlich; fraktionierte Umfällung scheidet sie in einen schwerer löslichen grünen und einen viel mehr blauen Ester, die einander in der Zusammensetzung sehr nahe stehen.

Mit diesen Salzen und Estern werden die ersten noch grün gefärbten Produkte der Verseifung von Chlorophyll beschrieben. *L. Marchlewski*¹⁾ vertritt die Meinung, Chlorophyllin sei identisch mit dem Alkachlorophyll der Literatur. Aus den unten angeführten Analysen der Chlorophyllinderivate berechnet sich ungefähr folgende Zusammensetzung für Chlorophyllin:

66 % C,
5¹/₂ % H,
9 % N,
4 % Mg,

während die Analysen von *E. Schunk* und *L. Marchlewski*²⁾ ergeben haben:

69,97 % C,
6,37 % H,
11,27 % N.

Im Alkachlorophyll fehlt das Magnesium. Sein Stickstoffgehalt, noch höher als selbst der vom Phylloporphyrin,

¹⁾ *L. Marchlewski*, Die Chemie der Chlorophylle, Braunschweig 1909; siehe auch *L. Marchlewski* und *T. Kozniewski*, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907. 1616.

²⁾ Liebigs Annalen 284, 86 (1894).

zeigt an, dass es viel weiter abgebaut ist, als die sämtlichen Phylline. Die Verschiedenheit des Alkachlorophylls vom Chlorophyllin ist darauf zurückzuführen, dass zu seiner Darstellung frisches Gras heiss extrahiert wurde. Solche Extrakte enthalten hauptsächlich zersetztes Chlorophyll.

Bei weiterer Einwirkung von Alkalien auf Chlorophyllin, nämlich bei 100—200°, entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure als erste Umwandlungsprodukte Glauko- und Rhodophyllin, zwei Dicarbonsäuren. Die blaue und die rote Verbindung haben intensiv rote Fluorescenz gemein; sie kristallisieren prächtig und sie sind in den physikalischen Eigenschaften, von der Farbe abgesehen, und im Verhalten einander sehr ähnlich. Die Isolierung in reinem Zustand ist besonders bei dem Glaukophyllin schwierig gewesen, weil es in Aether leichter löslich ist als Rhodophyllin. Die auf der Differenzierung der basischen Eigenschaften beruhende Methode des Fraktionierens von *Willstätter* und *Mieg*¹⁾, die sich für die Trennung aller erheblich basischen magnesiumfreien Chlorophyll-derivate als unentbehrlich erwiesen hat, ist bei den säureempfindlichen Phyllinen nicht anwendbar. Hier lässt sich eine Fraktionierung auf die charakteristische Abstufung der sauren Eigenschaften bei den Chlorophyllderivaten gründen. Glaukophyllin z. B. geht aus Aether in $\frac{n}{500}$ Ammoniak vollständig über, in $\frac{n}{5000}$ Ammoniak nur spurenweise und gar nicht in verdünntes Dinatriumphosphat. Die Beimischungen in der rohen Phyllinlösung sind zum Teil stärker, zum Teil schwächer sauer. Beim Ausziehen des Glaukophyllins aus der ätherischen Lösung mit sehr

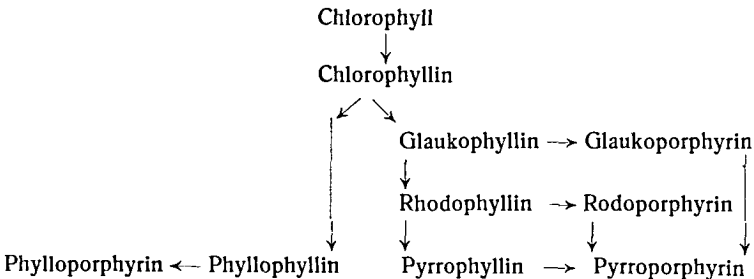
¹⁾ Liebigs Annalen 350, 1 (1906).

verdünntem Ammoniak werden die schwächeren Säuren zurückgelassen und die stärkeren werden dem Glaukophyllin mit Hilfe von Dinatriumphosphat entzogen.

Neben dem Rhodophyllin tritt bei 200° schon ein einbasisches Phyllin auf und ein zweites bei weiterem Erhitzen auf 225—240°; höhere Temperatur vertragen die magnesiumhaltigen Farbstoffe nicht bei der Einwirkung von Alkalien.

Die beiden eincarboxyligen Phylline, Pyrro- und Phyllophyllin, sind einander optisch und chemisch sehr ähnlich, aber sie weisen charakteristische Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze auf; das Phyllophyllin ist durch die Bildung von ätherlöslichen Alkali- und Erdalkalisalzen ausgezeichnet. Das Phyllophyllin tritt zuerst auf und zwar gewöhnlich allein neben den zweibasischen und, da es leichter zersetzt wird, verschwindet es aus dem Reaktionsprodukt bei etwas höherer Temperatur, so dass dann ausschliesslich Pyrrophyllin erhalten wird.

Die genetischen Beziehungen zwischen diesen Phyllinen stellt die folgende Tabelle dar:



Von den Dicarbonsäuren sind Pyrro- und Phyllophyllin durch ihren schwächer sauren Charakter unterschieden; Rhodophyllin kann von ihnen z. B. mit verdünntem Ammoniak abgetrennt werden, womit diese einbasischen Verbindungen nicht reagieren. Die Monocarbonsäuren sind

viel leichter zersetzlich als Rhodophyllin. Besonders leicht verliert Phyllophyllin sein Magnesium, es wirkt auf den eigenen Komplex ansäuernd, sobald seine Lösungen eine gewisse Konzentration überschreiten. Es wurde deshalb hauptsächlich in der Form seiner schönen Alkali- und Erdalkalisalze analysiert. Der Aschengehalt erreicht bei diesen einfachsten Phyllinen 7,5 % Magnesiumoxyd.

Die Hauptmerkmale der magnesiumhaltigen Carbon-säuren soll die folgende Tabelle anschaulich machen:

	Chlorophyllin	Glauko- phyllin	Rhodophyllin	Pyrrrophyllin	Phyllophyllin
Farbe in Aether	grün	blau	blaurot	blaustichig rot	blaustichig rot
In Chloroform	—	unlöslich	unlöslich	leicht löslich	ziemlich leicht löslich
Acidität	3-basisch	2-basisch	2-basisch	1-basisch	1-basisch
In $\frac{n}{10}$ Ammoniak	vollständig löslich				
Verhalten geg. Dinatriumphosphat	selbst in sehr verdünntem Phosphat leicht löslich	von 0,5 % Phosphat aufgenommen, in 0,1 % unlöslich			unlöslich
Ammonsalz in Aether	unlöslich				
Salzsäurezahl d. Porphyrins	—	$3\frac{1}{2}$	3	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$
Löslichkeit d. Porphyrin-Chlorhydrates in Salzsäure	—	leicht löslich	unlöslich	unlöslich	leicht löslich

Die Porphyrine.

Die Untersuchung von *Willstätter* und *Pfannenstiel* hat zu einem neuen Porphyrin geführt, nämlich durch die Abspaltung von Magnesium aus Rhodophyllin. Die Bezeichnung mit dem Präfixum „Allo“, die für dieses Porphyrin vorgeschlagen worden ist, erscheint heute bei der weitern Ausgestaltung der Gruppe nicht mehr zweckmässig. Der Name des Porphyrins soll nämlich den Zusammenhang mit den Phyllinen zum Ausdruck bringen, Alloporphyrin sei deshalb durch „Rhodoporphyrin“ ersetzt.

Das Rhodoporphyrin ist als verschieden vom Phylloporphyrin und ähnlich dem Mesoporphyrin aus Haemin beschrieben worden. Mit Unrecht erklärt *L. Marchlewski*¹⁾, dass Rhodoporphyrin identisch mit der Phylloporpurinsäure von *A. Tschirch* sei²⁾. Diese Verbindung hat *Tschirch* dargestellt durch Erhitzen einer alkalischen Alkachlorophylllösung auf 210°. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt. Ihrem Spektrum nach, das starke Absorption im Rot zeigt, ist sie gänzlich verschieden von allen hier beschriebenen Verbindungen, zweifellos verschieden namentlich von den Porphyrinen. Vielleicht hat bei der Darstellung der Phylloporpurinsäure die Chlorophyllsubstanz etwas von einem fremden Metallcomplex aufgenommen.³⁾

Die zweicarboxyligen und eincarboxyligen Phylline führen zu den entsprechenden beiden Gruppen der Por-

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 849 (1908) und die Chemie der Chlorophylle z. B. Seite 122, 127, 176.

²⁾ Untersuchung über das Chlorophyll. Berlin 1884. S. 84 und Berichte d. Deutsch. botan. Ges. 14, 86 (1896) und Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 29, 1766 (1898).

³⁾ Vergleiche z. B. die Aufnahme von Zink aus dem Glase beim Erhitzen von Chlorophyllin mit Alkali. *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*. *Liebigs Annalen* 358, 249 (1908).

phyrine, den zweibasischen und einbasischen. Die Dicarbonsäuren Glauko- und Rhodoporphyrin sind äusserst schwierig lösliche, gut kristallisierende Verbindungen, im Vergleich mit andern Chlorophyllderivaten erweisen sie sich als mittelstarke Basen. Die Monocarbonsäuren sind stärker basisch und sie sind in vielen Solventien, z. B. in Eisessig und Chloroform, reichlich löslich. Wir kennzeichnen diese Verbindungen nach der Methode von *Willstätter* und *Mieg* mit dem Prozentgehalt der Salzsäure, durch welche sie aus ätherischer Lösung bei einmaligem Durchschütteln mit dem gleichen Volumen der Säure reichlich, nämlich etwa zur Hälfte, extrahiert werden. Diese Salzsäurezahlen sind 3 und $3\frac{1}{2}$ für die zweibasischen, $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ für die einbasischen Porphyrine.

Wie Glauko- und Rhodoporphyrin einander sehr ähnlich sind, so stimmen auch die zwei Monocarbonsäuren in der Zusammensetzung überein und stehen einander in den Eigenschaften derart nahe, dass es schwer zu entscheiden ist, ob die eine oder die andere dem Phylloporphyrin der Literatur entspricht. Dennoch zeigen sie neben den vielen gemeinsamen Merkmalen auch charakteristische Unterschiede, die eine eindeutige Beschreibung möglich machen, wie die Tabelle auf Seite 17 lehrt.

Das stärker basische von den beiden eincarboxyligen Porphyrinen ist augenscheinlich identisch mit dem Phylloporphyrin der Literatur.

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Aëtzkali auf Chlorophyllan bei hoher Temperatur ist *F. Hoppe-Seyler*¹⁾ einer Verbindung begegnet, die seinem Haemotoporphyrin optisch sehr ähnlich war, er führte den Namen

¹⁾ Zeitschr. f. Physiol. Chem. 4, 193 (1880).

	Pyrroporphyrin	Phylloporphyrin
Salzsäurezahl	1 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$
Löslichkeit des Chlorhydrates in Salzsäure mittlerer Verdünnung	unlöslich	sehr leicht löslich
Farbe einer konzentr. Lösung in verdünnter Salzsäure	blaurot, blau tingierend	braunstichig rot, grünlich tingierend
Ausfärbung auf Seide	kupfrig rot	dichroitisch, grünlich, bronzebraun und kupfrig
In Eisessig	kalt schwer löslich	sehr leicht löslich

Phylloporphyrin ein. *E. Schunck*¹⁾ sowie *L. Marchlewski*²⁾ haben zum erstenmal ein Abbauprodukt beim Erhitzen von Chlorophyllderivaten mit Alkali rein isoliert und untersucht, sie übertragen darauf die Bezeichnung von *Hoppe-Seyler*. Vor kurzem hat *L. Marchlewski*³⁾ eine neue Darstellungsmethode mitgeteilt, deren Fortschritte in der Verarbeitung getrockneten Pflanzenmaterials, im Erhitzen im Autoklaven und in der Fraktionierung nach *Willstätter* und *Mieg* bestehen.

Nach den Angaben von *Schunck* und *Marchlewski*⁴⁾ ist das Phylloporphyrin in Mineralsäure und Eisessig sehr leicht löslich und „diese Lösungen geben beim Schütteln

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 50, 302 (1891).

²⁾ *Liebigs Annalen*. 284, 81 (1894) und Proc. Roy. Soc. 57, 314 (1895).

³⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 41, 847 (1908).

⁴⁾ *Liebigs Annalen* 284, 96 (1894).

mit Aether an letztern nichts ab, auch nicht in dem Falle, wenn man die Lösung stark mit Wasser verdünnt“. Diese Beschreibung würde für Pyrroporphyrin nicht zutreffen. Auch verwendet *Marchlewski* in jüngster Zeit bei der Reinigung des Phylloporphyrins einprozentige Salzsäure zum Extrahieren aus Aether, was wohl für das stärker basische von unsern Porphyrinen, aber nicht für Pyrroporphyrin geeignet ist.

Es muss freilich dahingestellt bleiben, ob das Phylloporphyrin der frühern Autoren nicht mehr oder weniger von andern Porphyrinen begleitet war. Mit der Reinigung durch das Zinksalz nach *Schunck* und *Marchlewski* lässt sich die Abtrennung der andern Porphyrine nicht erzielen, weil sie alle schwer lösliche Zinkverbindungen liefern. Auch bei der Isolierung mit Hilfe von Salzsäure ist eine wiederholte scharfe Fraktionierung mit verdünnterer als einprozentiger Salzsäure nötig, wenn das Phylloporphyrin von ähnlichen Verbindungen abgetrennt werden soll.

Zu den Eigentümlichkeiten der hier beschriebenen Porphyrine gehört ihre Fähigkeit, gleich andern Chlorophyllderivaten komplexe Verbindungen mit Metallen zu liefern. Dieses Verhalten ist bisher nicht genügend berücksichtigt worden. Das Zinksalz des Phylloporphyrins z. B. ist kein Salz, sondern eine freie Carbonsäure mit einem zinkhaltigen Komplex.

Auch die Salze des Mesoporphyrinesters von *J. Zaleski*¹⁾ werden durch Substitution des Wasserstoffs am Stickstoff erklärt.

¹⁾ Zeitschrift für physiol. Chem. 37, 70 (1902).

Ueber die Zusammensetzung der Abbauprodukte.

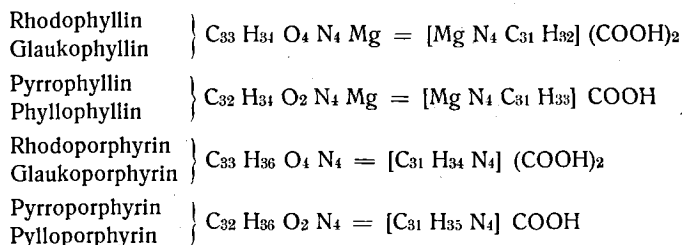
Die Analyse der neuen komplexen Substanzen bietet Schwierigkeiten, die namentlich auf der festen Bindung des Aethers beruhen. Die Aetherate der Phylline verhalten sich bei der Trocknung den Grignardschen Magnesiumverbindungen¹⁾ ähnlich. Die Rohprodukte der Phylline halten allerdings den Aether nicht besonders hartnäckig zurück, so dass sie bei 100° im Vakuum gut davon befreit werden können. Für die Analyse bieten aber die Rohprodukte nicht immer die Gewähr der vollkommenen Reinheit wie die der umkristallisierten Präparate. Diese, wenigstens die aus trockenem Aether umkristallisierten oder damit in der Kälte geschüttelten, halten den Aether so festgebunden, dass man zwei bis vier Monate im Vakuum auf 100—140° erhitzen muss, um ihn zu verjagen. Dabei können aber die empfindlichen Substanzen Zersetzung erleiden. Auch die Anwendung des vollkommenen Vakuums einer Quecksilberluftpumpe bot hier keinen grossen Vorteil; nach etwa 16stündigem Erhitzen auf 100° war in den Phyllinen noch ein Molekül Aether zurückgeblieben. Manche Unstimmigkeiten in den zahlreichen Analysen von Rhodophyllin²⁾ haben ihre Erklärung darin gefunden, dass ein Teil der Präparate in ätherhaltigem, ein Teil in ätherfreiem Zustande Verwendung gefunden hat. Für den Kohlenstoff wird dadurch keine erhebliche Differenz verursacht, aber der Stickstoff und das Magnesium werden durch den Gehalt an Lösungsmitteln herabgedrückt.

¹⁾ Vergleiche z. B. *E. E. Blaire*, *Compt. rend.* 132, 839 (1901).

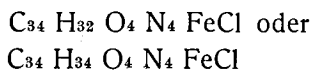
²⁾ *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*, *Liebigs Annalen* 358, 205 (1908).

Der Aether ist oftmals direkt nachgewiesen worden, entweder durch Auffangen in stark abgekühlten Vorlagen beim Erhitzen der Phyllinpräparate im Vakuum oder nach der Methode der Aethoxilbestimmung von *Zeisel* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Absorption des gebildeten Jodaethyls mit Silbernitrat.

Die Analysen führen uns zu folgenden wahrscheinlichsten Formeln der Chlorophyllderivate:



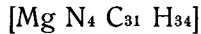
Allerdings sind hierin noch Unsicherheiten. Ein Plus von einem Kohlenstoffatom, das die Analogie mit dem Haemin:



erwarten liesse, ist nicht unmöglich, freilich auch nicht wahrscheinlich. Ein Kohlenstoffatom weniger in den Formeln ist beinahe ausgeschlossen auf Grund der Porphyrinanalysen. In den Wasserstoffzahlen erscheint eine Aenderung nur für die Glaukoverbindungen möglich, sie könnten nämlich zwei Wasserstoffatome weniger als die Rhodoverbindungen besitzen. Die einkarboxyiligen Verbindungen sind mit grosser Wahrscheinlichkeit isomer, und zwar müssen sie sich durch den Ort der Carboxylgruppe unterscheiden.

Wenn von diesen geringen Unsicherheiten abgesehen und die Formel $C_{33} H_{34} O_4 N_4 Mg$ für Rhodophyllin zu-

grunde gelegt wird, dann ist den beschriebenen Phyllinen der Komplex gemeinsam:



Hierin sind ersetzt:

- 3 H-Atome durch Carboxyle im Chlorophyll und den Chlorophyllinen,
- 2 H-Atome „ „ in Glauko- und Rhodophyllin,
- 1 H-Atom „ „ in Pyrro- und Pyllophyllin.

Ebenso leiten sich die hier beschriebenen Porphyrine von dem gemeinsamen Kern $[\text{N}_4 \text{ C}_{31} \text{ H}_{36}]$ durch Eintritt der Carboxylgruppen ab.

R. Willstätter hat in den frühern Arbeiten

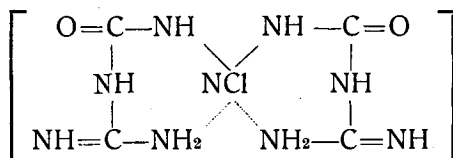
1. durch die Beständigkeit der Magnesiumverbindung gegen Alkalien selbst bei sehr hoher Temperatur und
2. durch den Umschlag der Farbe beim Austritt des Magnesiums und beim Wiedereintritt von Schwermetall in die Spaltungsprodukte bewiesen, dass das Metall komplex gebunden ist, und zwar hat er das Magnesium auf Grund der Existenz von Metallsalzen der Chlorophylline und des Rhodophyllins an den Stickstoff gebunden angenommen mit den Worten: ¹⁾ „Das Rhodophyllin betrachten wir als ein Alloporphyrin, worin zwei Wasserstoffatome, wahrscheinlich am Stickstoff, durch Magnesium ersetzt sind, und das Metallatom denken wir uns in komplexer Bindung mit basischen Gruppen des Moleküls. Diese Annahme erklärt die Farbenerscheinungen in der Chlorophyll- und der Haemingruppe, welche durch den Eintritt der Metalle bedingt werden.“

Durch die weitere Untersuchung von Phyllinsalzen und auch von Phyllinestern, namentlich aber von ein-carboxyligen Phyllinen und ihren Derivaten wird nun sichergestellt, dass der Sauerstoff, d. i. die Carboxylgruppe,

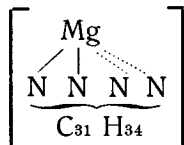
¹⁾ Liebigs Annalen 358, 215 (1908).

an der Komplexbildung keinen Anteil hat und *dass nur die stickstoffhaltigen Gruppen des Moleküls zur Verfügung stehen, um das Magnesium mit Haupt- und Nebervalenzen zu binden.*

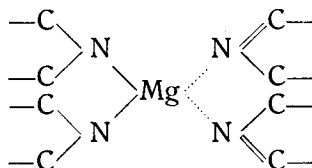
Diese Vorstellung wird in Uebereinstimmung mit den Anschauungen von *A. Werner*¹⁾ über die Konstitution von komplexen Metallverbindungen und in Analogie mit den von *H. Ley*²⁾ und von *L. Tschugaeff*³⁾ erforschten Metallderivaten der Säureimide, des Biurets und des Dicyandiamidins



folgendermassen ausgedrückt:



oder ausführlicher:



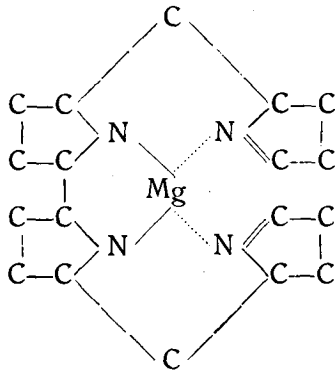
Da beim Austritt vom Magnesium Monocarbonsäure mit C_{32} erhalten werden, da also bei der Auflösung des

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. II. Auflage. Braunschweig 1909.

²⁾ *H. Ley* und *F. Werner*. Ber. der deutschen chem. Ges. 40 705 (1907).

³⁾ Ber. der deutschen chem. Ges. 40, 1973 (1907).

Komplexes der Kern weder in vier noch in zwei Stücke zerfällt, so müssen zwischen den vier stickstoffhaltigen Resten mindestens drei Verbindungen angenommen werden. Fussend auf den ausgezeichneten Untersuchungen von *W. Küster*¹⁾ über die Bildung der Haematinsäuren können wir etwa folgendes Bild für das Zentrum des Komplexes entwerfen:



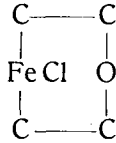
Diese Formel lässt die Beständigkeit der komplexen Verbindungen unserer Gruppe in Uebereinstimmung mit vielen bekannten Tatsachen²⁾ als eine Folge der mit dem Metallatom gebildeten fünf- und sechsgliedrigen Ringe erscheinen.

Was für die Bindung des Magnesiums bei den Chlorophyllderivaten gilt, lässt sich auf die Konstitution des Haemins übertragen. *M. Nencki* und *J. Zaleski*³⁾ hatten die Auffassung, das Eisen im Haemin sei an den Kohlenstoff gebunden:

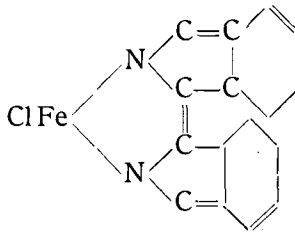
¹⁾ Beiträge zur Kenntnis des Haematins, Tübingen 1896. Liebigs Annalen 315, 174 (1901), 345, 1 (1906), 346, 1 (1906), Zeitschrift für physiol. Chem. 55, 505 (1908).

²⁾ *A. Werner*, loc. cit. Seite 245.

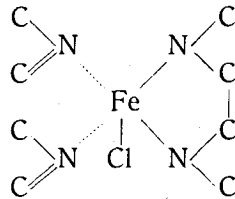
³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 997 (1901).



W. Küster und F. Lacour¹⁾ nehmen hingegen die Chlorferrigruppe als Substituenten der Iminogruppen von zwei Isoindolkernen an, ähnlich gebunden wie das Metall in Pyrrolsalzen:



Die Beständigkeit der Bindung des Eisens und die Unterschiede in den Spektren zwischen eisenhaltigen und eisenfreien Verbindungen der Haemingruppe zeigen aber, dass auch das Haemin kein einfaches Metallsalz ist, sondern dass es das Eisenatom folgendermassen komplex gebunden enthält:



¹⁾ F. Lacour, Beiträge zur Kenntnis des Haematins, Inauguraldiss. 1907, Seite 6. In der Haeminformel von Lacour sind die Valenzstriche des Eisens gewiss durch Druckfehler an den Kohlenstoff gekommen. Ferner W. Küster u. K. Fuchs. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2021 (1907).

Auch im Haemin sind zur Betätigung der Nebervalenzen keine andern als stickstoffhaltige Gruppen zur Verfügung; denn das Molekül enthält den Sauerstoff nur in Form zweier Carboxyle, die ohne erhebliche Aenderung in den Eigenschaften der Haeminderivate esterifiziert werden können. ¹⁾

Die Annahme von Carboxyl im Haemin hat *Nencki* stets vermieden; die von ihm gemeinsam mit *Zaleski* ²⁾ erörterten Formeln für Haemin und seine Derivate weisen den Sauerstoff in der Form alkoholischer Hydroxylgruppen oder von Enolgruppen auf. *W. Küster* und *Lacour* formulieren Carboxyle im Haemin, aber *Küster* ³⁾ selbst äussert sich in seiner letzten Abhandlung vielleicht zu vorsichtig betreffs dieser Annahme. Es existieren wohl schon viele Belege für die Annahme freier Carboxylgruppen im Haemin und seinen Derivaten. Die zahlreichen Alkylverbindungen — alle als Aether bezeichnet — sind ihrer Bildung und dem Verhalten nach wahre Carbonsäureester; auch die sauren Eigenschaften des Haemins und seiner Derivate — das Umkristallisieren von Haemin beruht einfach auf der Bildung von löslichen Salzen mit organischen Basen — stehen nur mit dieser Auffassung im Einklang.

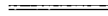
Die Porphyrine aus Haemin sind Dicarbonsäure. Das Mesoporphyrin steht zwar dem Glauko- und Rhodoporphyrin nahe, allein es bestehen doch zwischen den Porphyrinen der beiden Gruppen erhebliche Unterschiede, z. B. in den basischen Eigenschaften, welche stärker sind

¹⁾ *M. Nencki* und *J. Zaleski*, Zeitschr. für physiol. Chem. 30, 384 (1900).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 997 (1901).

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chemie (61, 164, 174; 1909).

bei den Haeminderivaten. Es erscheint daher noch nicht möglich¹⁾, von einem der Porphyrine aus dem Chlorophyll zu einer dem Haemin so ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie sie *Zaleski*²⁾ aus Mesoporphyrin durch Einführung des Eisens hergestellt hat.



¹⁾ Ueber die Bildung des sog. Phyllohaemins siehe *L. Marchlewski*, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907, 57.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 43, 11 (1904).

Experimenteller Teil.

A. Phylline.

I. Tricarbonsäuren.

Chlorophyllinkalium aus kristallisiertem Chlorophyll.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf kristallisiertes Chlorophyll erfolgt augenblicklich ein vollständiger Umschlag der Farbe in braungelb; dann kehrt im Laufe einiger Minuten die ursprüngliche Chlorophyllfarbe allmählich zurück und die Substanz ist wasserlöslich geworden. Wie man an dem eigentümlichen Farbwechsel sieht, ist diese Verseifung keine einfache Reaktion; ihr Verlauf und die Eigenschaften der gebildeten Chlorophyllinsalze sind von den Versuchsbedingungen abhängig, namentlich von der Verdünnung der Chlorophylllösung.

12 g kristallisiertes Chlorophyll wurden in 700 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit methylalkoholischer Kalilauge (6 Mol. KOH) versetzt; im Laufe einiger Tage schieden sich 7,5 g und nochmals 2,2 g Chlorophyllinsalz aus und weitere 4,4 g liessen sich aus der Mutterlauge mit wasserfreiem Aether fällen. Das freiwillig ausgefallene Salz (Analysenpräparat A von zwei Darstellungen) war feinpulverig und nicht hygroskopisch, bald mehr dunkelgrün oder blaugrün, in Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich mit Chlorophyllfarbe, aber ohne Fluorescenz; der

ausgefällte Teil bildete nach dem Trocknen eine blauschwarz glänzende, nicht hygroskopische, harte Masse.

Beim Ansäuern des Salzes mit Mononatriumphosphat wird Chlorophyllin frei, das aus Aether vollständig von verdünntem Dinatriumphosphat aufgenommen wird; es ist leicht zersetzlich, beim Einengen seiner Lösung bleibt es nicht unverändert. Auch das Kaliumsalz vertrug nicht gut langes Aufbewahren; ich fand dann, dass von primärem Phosphat nur ein Teil der Carbonsäure entbunden wurde, während viel gelbgrüne Substanz gebunden blieb; und auch das freigemachte Chlorophyllin war schon der Farbe nach teilweise verdorben. Durch Ausziehen mit sekundärem Phosphat konnte ich solches Chlorophyllin reinigen, darauf ist durch Ansäuern und Fällern aus Aether mit methylalkoholischem Kali das Analysenpräparat B hergestellt worden.

Die reinsten Präparate von Chlorophyllinkalium (Analysensubstanz C), die zur Gewinnung des Trimethylesters dienten, habe ich aus verdünnter Lösung von Chlorophyll mit Alkali abgeschieden. 5 g kristallisiertes Chlorophyll wurden mit 1 Liter Alkohol aufgenommen und mit 6 Mol. Kaliumhydroxyd verseift; die Abscheidung des Kalisalzes (3,5 g) erforderte einige Tage, durch Konzentration des Filtrates im Vakuum und Fällern mit Aether erhielt ich weitere 2,3 g.

Die erste Ausscheidung von Chlorophyllinkalium war ein luftbeständiges, blaugrünes Pulver, das unter dem Mikroskop geradezu kristallinische Struktur zeigte; es war frei von Pottasche. In Wasser löste es sich sehr leicht mit brillanter Farbe; in Holzgeist war es leicht und auch in Alkohol beträchtlich löslich, während ich sehr schwer lösliches Chlorophyllinsalz aus stark verdünnter Chlorophylllösung erhalten habe. Die Reinheit des Kaliumsalzes

prüfte ich durch fraktioniertes Isolieren mit wenig Phosphat und Aether; das erhaltene Salz gab schon beim Ansäuern mit wenig primärem Phosphat den grössten Teil des Chlorophyllins mit reiner Farbe an Aether ab; aus diesem Aether lässt sich durch Wasser immer ein kleiner Teil mit gelbgrüner Farbe herauswaschen. Das Chlorophyllin zeigt in Aether rote Fluorescenz und blaugrüne Farbe. Beim Versetzen mit Alkohol verliert die Lösung ganz ihren stark blauen Ton.

Alle Präparate von Chlorophyllinkalium sind für die Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet worden. Zum Beispiel verlor Präparat C im Exsikkator 8,75 % und kehrte an der Luft zum ursprünglichen Gewicht zurück; weiter betrug die Abnahme bei 100° 3,30 % der exsikkatoren Substanz.

Präp. A. I. 0,2761 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1111 g Sulfate; diese gaben 0,0348 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,3052 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1307 g Sulfate; diese gaben 0,0408 g $Mg_2P_2O_7$.

Präp. B. III. 0,2369 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,0927 g Sulfate; diese gaben 0,0265 g $Mg_2P_2O_7$.

Präp. C. IV. 0,3355 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1400 g Sulfate; diese gaben 0,0425 g $Mg_2P_2O_7$.

V. 0,2692 g gaben 14,05 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3 (nach Kjeldahl).

VI. 0,2212 g gaben 11,76 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3 (nach Kjeldahl).

VII. 0,2435 g (im absoluten Vakuum getrocknet)
gaben bei der Methoxylbestimmung nach
Zeisel 0,0537 g AgJ.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Mg	2,76	2,92	2,44	2,77	—	—	—
K	11,96	12,79	12,12	12,57	—	—	—
N	—	—	—	—	7,26	7,39	—
OCH ₃	—	—	—	—	—	—	2,91

Die vier Aschenanalysen ergeben das Atomverhältnis:

1 Mg : 2,70, 2,71, 3,08, 2,83 K.

Das Ergebnis der Methoxylbestimmung ist am besten auszudrücken, indem man die gefundenen Werte auf N₄ bezieht:

N₄ : 0,87 Mg : 2,46 K : 0,72 OCH₃.

Demnach ist bei dieser Abscheidung von Chlorophyllinsalz die Verseifung des Methylesters unvollständig¹⁾ und es sind nicht ganz drei Atome Kalium eingetreten. Die niedern Zahlen für Magnesium machen es wahrscheinlich, dass dem Chlorophyllin etwas magnesiumfreie Substanz beigemischt ist.

Chlorophyllinkalium aus Rohlösungen von amorphem Chlorophyll.

Das Chlorophyllinsalz, welches Ausgangsmaterial für die meisten Versuche war, gewann ich im wesentlichen aus alkoholischen Auszügen von Brennesselblättern nach der Angabe der V. Abhandlung.²⁾ Ich bewirkte die Verseifung mit 20 ccm 28-prozentiger methylalkoholischer

¹⁾ Ein durch unvollständige Verseifung gebildetes Esterkaliumsalz ist das von *R. Willstätter* beschriebene Chlorophyllinkalium aus Fichtennadeln (*Liebigs Annalen* 350, 78 [1906]).

²⁾ *Liebigs Annalen* 358, 215 (1908).

Kalilauge pro Kilogramm Pflanzenmaterial und liess nach dem Dekantieren von dem zuerst entstehenden harzigen Niederschlag die Abscheidung des Kaliumsalzes aus den Doppelextrakten oder Perkolaten in grossen Steinzeugtöpfen mit gut aufgeschliffenen Deckeln vor sich gehen. Die innere Wand der Zylinder ist glatt gearbeitet; 10 cm über dem Boden besitzt das Gefäss einen Tubus. Man kann nach dem Ablassen von Mutterlauge aus diesen Töpfen das Kaliumsalz mit kräftigen Silberspateln bequem abschaben, während es zu mühsam ist, die zähe Masse aus Glasflaschen herauszuholen.

Bei kleineren Versuchen erhielt ich aus 1 kg Brennesseln 3,75 g rohes Chlorophyllkalium. Solches Kaliumsalz ist stets unrein; ich drücke seinen Wert mit der Menge kristallisierten Chlorophylls aus, der es kolorimetrisch äquivalent ist.¹⁾ Das Präparat meines Beispiels war 44-prozentig.

Beim Arbeiten im grossen Masstab betrug der in Form von Kaliumsalz ausgeschiedene Anteil etwa 35—40% vom Chlorophyllgehalt des Extraktes. Ein Perkolat von 100 kg Brennesseln lieferte 306 g, ein Doppelextrakt aus 100 kg Brennesseln 321 g Kaliumsalz (meist 42—50-prozentig). Die Mutterlauge des Kaliumsalzes wurde gewöhnlich auf Kalksalz weiter verarbeitet; z. B. lieferte die Lauge aus 66 kg Brennesseln weitere 36,5% des ursprünglichen Chlorophyllgehalts in der Form von Chlorophyllcalcium. Das mit Alkohol aus ätherischer Lösung gefällte Kalksalz war 15,6-prozentig, bei andern Versuchen 14—20-prozentig.

¹⁾ Ueber die Methode der Bestimmung siehe im Kapitel: „Chlorophyll und seine wichtigsten Abbauprodukte“, von R. Willstätter in *Abderhaldens „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“*, II. Bd., 2. Hälfte, 1909.

Dem geringen kolorimetrischen Aequivalent entsprechend besitzt das rohe Chlorophyllinkalium (Analysepräparat A) einen niedrigen Magnesiumgehalt. Beim Reinigen mit Lösungsmitteln wird das Salz magnesiumreicher, indessen ohne dass der Farbwert in gleichem Masse ansteigt.

Das Kaliumsalz ist in Holzgeist leicht löslich, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur 1 g in 30–50 ccm, in der Wärme noch leichter oder auch in Pyridin leicht, unlöslich ist es in Alkohol. Für die Analyse wurde es (Präparat B) zunächst aus methylalkoholischer Lösung mit Alkohol, dann ein zweites Mal mit Aether gefällt und schliesslich durch Konzentrieren seiner methylalkoholischen Lösung im Vakuum umgeschieden. Es bildet ein schönes, dunkelblaues, nicht hygroskopisches Pulver.

Es ist auch nicht möglich, das Salz mittels einer Fraktionierung des freien Chlorophyllins gut zu reinigen. Wenn man das rohe oder das umgefällte Chlorophyllinkalium fraktioniert ansäuert, so wird zuerst schön blau-grünes, dann gelbgrünes Chlorophyllin und schliesslich olivbraune Substanz in Freiheit gesetzt. Ich führte mit wenig primärem Phosphat das Chlorophyllin in Aether über und extrahierte es mit verdünntem Dinatriumphosphat.¹⁾ Diese Operation wiederholte ich noch zweimal und fällte schliesslich aus dem Aether das Chlorophyllinsalz wieder aus. Es enthielt nichts mehr von olivfarbiger Substanz, aber stets ein blau- und ein gelbstichig grünes Chlorophyllin.

Das Präparat C ist auf diese Weise aus Rohprodukt D aus dreimal umgeschiedenem Salz gewonnen. Beide

¹⁾ Nach dem von *R. Willstätter* (Liebig's Annalen 350, 58, 1906) angegebenen Verfahren.

Präparate besaßen einen kolorimetrischen Wert von 55 bis 60 % kristallisierten Chlorophylls.

Präp. A. 1,4731 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,6056 g Sulfate; die Hälfte davon gab 0,2810 g Pt, die andere Hälfte 0,0007 g CaO und 0,0432 g $Mg_2P_2O_7$.

Präp. B. I. 0,4086 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1379 g Sulfate; diese gaben 0,0363 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,2757 g gaben 9,75 ccm $\frac{n}{10} NH_3$ (nach Kjeldahl).

Präp. C. 0,3122 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1503 g Sulfate; diese gaben 0,0290 g $Mg_2P_2O_7$.

Präp. D. 0,2368 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1198 g Sulfate; diese gaben 0,0201 g $Mg_2P_2O_7$.

	A.	B.		C.	D.
		I.	II.		
Mg	1,28	1,95	—	2,03	1,86
K	15,33	10,85	—	17,12	18,60
Ca	0,007	—	—	—	—
N	—	—	4,92	—	—

Die in diesen Versuchen angestrebte Reinigung des Chlorophyllinkaliums aus rohem amorphem Chlorophyll ist auf einem Umwege erzielt worden: durch Ueberführen in den Methylester und erneute Verseifung.

Chlorophyllinkalium aus Chlorophyllinester.

Der Methylester, den das rohe Chlorophyllinsalz aus Brennesselextrakt geliefert hat, ist in alkoholischer Lösung verseift worden; dabei tritt der für die Verseifung des Chlorophylls so charakteristische Farbenumschlag in Gelb und zurück in Grün nicht ein. Für diesen Versuch hat die mittlere Fraktion der Umfällung des Esters ge-

dient, die im wesentlichen aus dem grünen Chlorophyllinderivate bestand. 0,9 g wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm methylalkoholischem Kali versetzt; in einem Tage waren 0,7 g freiwillig abgeschieden als blaugrünes, nicht hygroskopisches Pulver, das in allen Eigenschaften, auch in der Zusammensetzung mit dem reinsten Kaliumsalz (Präparat C) aus kristallisiertem Chlorophyll übereinstimmt.

Bei vorsichtigem Ansäuern mit primärem Phosphat geht der grösste Teil des Chlorophyllins mit wenig bläulichiger, grüner Farbe in Aether, während in der wässrigen Schicht etwas gelbliche Substanz zurückbleibt; auch färbt sich das Waschwasser der ätherischen Lösung wieder stark grünlichgelb an. Das Chlorophyllin war löslich in sekundärem Phosphat.

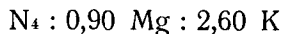
Das Salz verlor im Exsikkator 7,25 % und bei 100° im vollkommenen Vakuum noch 5,53 %, bezogen auf exsikkatortrockene Substanz.

I. 0,2209 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,0890 g Sulfate; diese gaben 0,0266 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,3287 g gaben 15,96 ccm $\frac{n}{10} NH_3$ (nach *Kjeldahl*).

	I.	II.
Mg	2,63	—
K	12,24	—
N	—	6,75

Das Atomverhältnis ist das gleiche wie bei dem Präparat C von Chlorophyllinkalium aus kristallisiertem Chlorophyll, nämlich:



Kolorimetrisch ist das Salz gut vergleichbar mit kristallisiertem Chlorophyll und im Farbäquivalent stimmt es mit

Kaliumsalz aus kristallisiertem Chlorophyll überein. Letzteres, und zwar Präparat C, war, bezogen auf kristallisiertes Chlorophyll, 81,3 prozentig, das Kaliumsalz aus dem Ester war 82,1 %; die Zahlen beziehen sich auf vollkommen trockene Substanz.

*Chlorophyllintrimethylester aus krySTALLISIERTEM
Chlorophyll.*

Man verreibt das reine Chlorophyllinkalium (2,4 g) mit völlig neutralem Dimethylsulfat (3 g) und lässt den Brei gut verschlossen einen Tag lang stehen; den Ueberschuss des Sulfates entferne ich dann durch wiederholtes Ausziehen mit einer Mischung von 1 Volumen Aether und 5 Volumen Petroläther. Das Reaktionsprodukt enthält kein wasserlösliches Chlorophyllinsalz, nur in kleiner Menge ein in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliches Zwischenprodukt der Esterbildung. Die Hauptmenge aber geht leicht in Aether und wird daraus mit Petroläther flockig gefällt (1,3 g). In den andern gebräuchlichen Solventien ist die Substanz sehr leicht löslich. Das Chlorophyllinderivat ist optisch nicht einheitlich, es besteht aus einem grünen und einem blauen Ester, die in der Reaktion und in der Zusammensetzung einander sehr ähnlich sind. Der blaue Ester ist leichter löslich. Bei der fraktionierten Ausfällung mit Petroläther ist nämlich die I. Fraktion die grünste, sie gibt gelbstichig grüne Lösungen. Manchmal hinterlässt sie beim Auflösen in Alkohol oder Aether magnesiumfreies Zersetzungsprodukt von olivbrauner Farbe. (Analysenpräparat A.) Auf eine mittlere Abscheidung folgt nach starkem Einengen eine II. Fraktion, die weit blauere Farbe besitzt (Präparat B).

Nur die grüne Fraktion lässt sich kolorimetrisch mit kristallisiertem Chlorophyll vergleichen, ich fand sie nach dem Trocknen 96,7 prozentig.

Die Präparate sind an der Quecksilberluftpumpe bei 100° getrocknet worden.

- Präp. A. I. 0,1305 g gaben 0,3141 g CO₂, 0,0689 g H₂O und 0,0066 g Asche.
 II. 0,2438 g gaben 14,37 ccm $\frac{n}{10}$ NH₃ (nach Kjeldahl).
 III. 0,1871 g gaben beim Veraschen 0,0097 g MgO; diese gaben 0,0251 g Mg₂P₂O₇.
 IV. Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0,1793 g gaben 0,1675 g AgJ.
- Präp. B. V. 0,1494 g gaben 0,3585 g CO₂, 0,0810 g H₂O und 0,0080 g Asche.
 VI. 0,2138 g gaben 12,16 ccm $\frac{n}{10}$ NH₃ (nach Kjeldahl).
 VII. 0,1637 g gaben beim Veraschen 0,0080 g MgO.
 VIII. Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0,2305 g gaben 0,2292 g AgJ.

	A.				B.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	65,64	—	—	—	65,47	—	—	—
H	5,91	—	—	—	6,06	—	—	—
N	—	8,19	—	—	—	7,91	—	—
Mg	(3,05)	—	{ 3,09 2,91 }	—	(3,23)	—	2,95	—
OCH ₃	—	—	—	12,34	—	—	—	13,13

Die Estrifizierung von drei Carboxylgruppen ergibt sich aus den Atomverhältnissen:

A. 4 N : 0,87 Mg : 2,72 OCH₃

B. 4 N : 0,86 Mg : 3,00 OCH₃.

Die Methylester stehen dem kristallisierten Chlorophyll nahe. Dieses verwandelt sich nämlich beim Stehen

in methylalkoholischer Lösung in einen in Alkohol und Aether äusserst leicht löslichen, aus einer grünen und einer blauen Fraktion bestehenden Ester, für den folgende Zusammensetzung gefunden wird: ¹⁾

C = 66,55

H = 5,98

N = 8,38

Mg = 3,16

Chlorophyllintrimethylester aus amorphem Chlorophyll.

Die Methylierung des unreinen Kaliumsalzes aus Brennesselextrakt gab ein Reaktionsprodukt von den nämlichen Eigenschaften und sehr ähnlicher Zusammensetzung wie die Verarbeitung des kristallisierten Chlorophylls.

Das fein gepulverte Kaliumsalz wurde mit dem gleichen Gewicht Dimethylsulfat angeteigt und zusammen mit Glasperlen einige Stunden an der Maschine geschüttelt. Nach eintägigem Stehen war kein wasserlösliches Chlorophyllinsalz mehr vorhanden. Das übrig gebliebene Methylsulfat entfernte man durch dreimaliges Extrahieren mit Aether-Petroläther und zog dann den gebildeten Ester mit Aether aus; im Rückstand blieb alkohollösliche grüne und farblose Substanz. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 11,35 g aus 82,5 g rohem Chlorophyllinkalium, d. i. etwa ein Drittel der nach dem Chlorophyllingehalt möglichen Ausbeute. Auch dies Esterpräparat erwies sich als ein Gemisch von grüner und blauer Chlorophyllinsubstanz. Durch wiederholtes, fraktioniertes Umfällen mit Petroläther aus Aether ist in der ersten Abscheidung die grüne (Präparat A), in der erst bei starkem Einengen gebildeten letzten Fällung die blaue Verbindung (Präpa-

¹⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung von R. Willstätter und M. Utzinger.

rat B) angereichert und dann annähernd einheitlich erhalten worden.

Das grüne Präparat war kolorimetrisch beinahe gleichwertig mit kristallisiertem Chlorophyll (nämlich 97,3 prozentig), demnach sind die vielen farblosen Beimischungen des rohen Kaliumsalzes bei der Esterifizierung gut abgetrennt worden.

- Präp. A. I. 0,1919 g gaben 0,4538 g CO₂, 0,1022 g H₂O und 0,0114 g Asche.
 II. 0,2574 g gaben 0,6085 g CO₂, 0,1368 g H₂O und 0,140 g Asche.
 III. 0,1713 g gaben 9,66 ccm $\frac{n}{10}$ NH₃ (nach *Kjeldahl*).
 IV. Methoxylbestimmung nach *Zeisel*: 0,2305 g gaben 0,2214 g AgJ.
- Präp. B. V. 0,1768 g gaben 0,4312 g CO₂, 0,1002 g H₂O und 0,0095 g Asche.
 VI. 0,2506 g gaben 14,37 ccm $\frac{n}{10}$ NH₃ (nach *Kjeldahl*).
 VII. 0,1680 g gaben beim Veraschen 0,082 g MgO.
 VIII. Methoxylbestimmung nach *Zeisel*: 0,1659 g gaben 0,1775 AgJ.

	A.				B.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	64,50	64,47	—	—	66,52	—	—	—
H	5,96	5,95	—	—	6,34	—	—	—
N	—	—	7,84	—	—	7,97	—	—
Mg	(3,58)	(3,28)	—	—	(3,24)	—	2,94	—
OCH ₃	—	—	—	12,69	—	—	—	14,13

Aus den gefundenen Atomverhältnissen:

A. 4 N : 1,01 Mg : 2,92 OCH₃,

B. 4 N : 0,85 Mg : 3,20 OCH₃,

lässt sich der Eintritt von 3 Methoxylgruppen folgern.

Der Methylester zeigt, wie Chlorophyll, weder basische noch saure Eigenschaften. In allen Lösungsmitteln ausser Petroläther löst er sich sehr leicht, und zwar die blaue leichter als die grüne Fraktion. Die letztere stellt ein eigentümlich helles, grünes, der blaue Esther ein blauschwarzes mikrokristallinisches Pulver dar.

In der Farbe der gelösten Ester beobachtet man, wie bei Chlorophyll und den Chlorophyllinen, einen ausserordentlichen Unterschied zwischen ätherischer und alkoholischer Lösung. Der sog. blaue Ester zeigt nämlich in Aether eine wenig grünstichig blaue, in Alkohol eine blaustichig grüne Farbe.

Die Methylester reagieren in alkoholischer Lösung leicht mit Oxalsäure unter Austritt von Magnesium. Dabei schlägt die Farbe des grünen Esters in Olivgrün um, die des blauen Esters wird violettblau; beim Stehen kristallisieren zusammen mit Oxalat die magnesiumfreien Verbindungen aus, besonders schön aus dem blauen Ester. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform, und zwar das Derivat des grünen Esters mit olivbrauner, das des blauen mit olivgrüner Farbe. Bei der Hydrolyse mit alkoholischem Kali bilden sie überwiegend schöne Phytorhodine.

II. Dicarbonsäuren.

Glaukophyllin.

Darstellung.

I. Aus ätherlöslichem Chlorophyllincalcium. Chlorophyllin liefert bei 140° mit konzentriertem methyl-

alkoholischem Kali Glaukophyllin; höhere Temperatur ist zu vermeiden, damit noch kein Rhodophyllin gebildet wird. Ich verwende, wie bei der Darstellung von Rodophyllin beschrieben wurde,¹⁾ einen Pfungst-Autoklaven mit silbernem Einsatzgefäß und erhitze fünf Stunden lang im Oelbad. Die Charge besteht aus 40—50 g rohem Calciumsalz, das gepulvert und mit der Kalilauge (240—250 ccm) verrührt wird.

Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt, worin das Reaktionsprodukt fast ganz in grünen Flocken abgeschieden ist, mit 200 ccm Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die Beimischungen im angewandten Chlorophyllin bewirken, dass das entstandene Kaliumsalz mit samt vielen Begleitstoffen z. B. Carotin, in den Aether geht; viel farblose Substanz bleibt ungelöst. Der grünen Aetherlösung werden durch einmaliges Ausschütteln mit 2—3 Liter Wasser die Chlorophyllderivate entzogen, sie bleibt gelb gefärbt. Durch diese Abtrennung des Reaktionsproduktes aus der starken Lauge vermeidet man es, die ganze Masse von Alkali anzusäuern, wobei die Magnesiumverbindung leicht angegriffen würde. Die wässrige Lösung habe ich auf zwei Scheidetrichter verteilt, mit je 3 Liter Aether und einem Viertelliter Alkohol versetzt und mit je 30—50 ccm konzentrierter Mononatriumphosphatlösung angesäuert. Beim Durchschütteln geht alles Glaukophyllin schon aufs erste Mal in den Aether, während die wässrige Mutterlauge schmutziggrün wird; sie hält Chlorophyllinsubstanz zurück, die erst durch viel mehr Säure freigemacht würde. Die erhaltene Rohlösung des Glaukophyllins ist intensiv grünblau gefärbt und stark rot fluoreszierend.

¹⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel loc. cit.

II. Aus Chlorophyllinkalium. Das Kaliumsalz wurde in Portionen von 30 g mit 250 ccm konzentrierter holzgeistiger Kalilauge $6\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist zum grössten Teil in der erkalteten Lauge gelöst; sie ist am Glasstab tief grünlichblau, aber schon in mässiger Schicht rot gefärbt. Durch Verdünnung mit 350 ccm Wasser fälle ich das rohe Kaliumsalz in grünen Flocken aus und sauge es auf Hartfiltern ab. In der Mutterlauge bleibt chlorophyllinartige Substanz gelöst. Das noch feuchte Salz wird in der Reibschale mit Alkohol zu einem Brei angeteigt, mit $\frac{1}{2}$ Liter Alkohol verdünnt und in 3 Liter Aether eingetragen. Die feine Suspension säuert man mit etwa 30 ccm Monophosphatlösung an; das Glaukophyllin geht leicht in den alkoholhaltigen Aether über. Dann wird der Alkohol mit Wasser ausgewaschen; dabei färbt sich die wässrige Schicht grün an und zugleich scheidet der Aether, indem er ärmer an Alkohol wird, eine voluminöse farblose Verunreinigung aus. Gutes Chlorophyllinmaterial liefert schöne blaue Rohlösungen von Glaukophyllin, die blutrot fluoreszieren.

Reinigung. Die weitere Behandlung der Glaukophyllinlösung ist in allen Fällen dieselbe, sie besteht zunächst in der Abtrennung von schwächer sauren, sodann von stärker sauren chlorophyllinartigen Begleitern. Zu diesem Zweck extrahiert man fürs erste mit sehr verdünntem Ammoniak; beim Rhodophyllin ist 0,03-prozentiges angewendet worden, hier empfiehlt es sich, mit noch verdünnterem zu arbeiten. Glauko- und Rhodophyllin gehen aus verdünnter ätherischer Lösung leicht und vollständig in $\frac{1}{500}$ n Ammoniak, dagegen nur spurenweise in $\frac{1}{5000}$ n Ammoniak. Man schüttelt mit je $1\frac{1}{2}$ bis 2 l ca. 0,004 % Ammoniak erschöpfend aus, d. i. 5 bis 6 Male; der Aether bleibt, wenn reines Chlorophyllin-

salz verarbeitet worden, bläulich, hingegen bei der Verwendung von Chlorophyllincalcium grün gefärbt. Die ammoniakalische Lösung ist blau und fluoresziert sehr stark rot, beim Stehen wird sie trübe olivfarbig, indem das Salz in äusserst feiner Verteilung ausfällt. Aus dem Ammoniak wird das Glaukophyllin durch Ansäuern mit sehr wenig primärem Phosphat wieder unter Zusatz von etwas Alkohol in Aether (2 Liter) gebracht und diese Lösung wird öfter mit verdünntem Dinatriumphosphat (0,02—0,05 %) durchgeschüttelt. Das Reagens beseitigt eine Beimischung, indem es sich 3—4 mal blaugrün anfärbt. Glaukophyllin geht nämlich schon in 0,1-prozentiges Dinatriumphosphat nur noch spurenweise. Jetzt ist die ätherische Lösung rein und prächtig blau gefärbt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat dampft man sie auf 25—30 ccm ein, da das neue Phyllin viel schwerer auskristallisiert als Rhodophyllin. Erst aus der sehr konzentrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten und kurzen Stehen das Glaukophyllin in glänzenden kleinen Prismen von blauer Oberflächenfarbe, ähnlich dem Rhodophyllin. Die ätherische Mutterlauge gibt für gewöhnlich keine reine Kristallisation mehr.

Ausbeute. 830 g Chlorophyllincalcium, das nach kolorimetrischem Vergleich ca. 15 % kristallisiertem Chlorophyll entsprach, lieferten nach der beschriebenen Reinigung in 17 Chargen 14,8 g auskristallisiertes Rohprodukt, d. i. durchschnittlich 0,9 g aus einer Charge von 50 g; die besten Ausbeuten waren 1,2 g aus 40 g Calciumsalz.

Aus 90 g Chlorophyllinkalium, 40 % kristallisiertem Chlorophyll farbäquivalent, gewann ich in drei Chargen 5,1 g Glaukophyllin.

Umkristallisation. Glaukophyllin lässt sich am besten aus wasserfreiem Aether umkristallisieren, wobei

es in eine ätherunlösliche Modifikation übergeht. Weniger schön kristallisiert es aus feuchtem Aether und zwar hieraus in derselben leichtlöslichen Form, wie sie im Rohprodukt vorliegt. Ich habe 2 g in 2 Portionen fein gepulvert mit je $\frac{3}{4}$ Liter absolutem Aether 5 Minuten lang gekocht. Dabei wurde ein Teil des Pulvers (0,45 g) grobkristallinisch und blieb ungelöst; aus dem Aether schied sich schon während des Einengens auf dem Wasserbade das Glaukophyllin aus in einer schönen einheitlichen Kristallisation (1,2 g) regelmässiger Prismen von der Form länglicher Rhomben; die Oberflächenfarbe des umkristallisierten Präparates ist graublau.

Analyse. Für die Analysen hat nur umkristallisiertes Glaukophyllin gedient. Es enthält gebundenen Aether, den ich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der Methode der Aethoxylbestimmung von *Zeisel* leicht nachweisen konnte. Der Aether wird auch in der Hitze und im Vakuum nur sehr langsam abgegeben. Zwei Präparate sind nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator 3—5 Monate lang bis zur völligen Konstanz im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 150° erhitzt worden. Die Gewichtsabnahme war in 24 Stunden anfangs einige Milligramme, dann einige Zehntelmilligramme. Die Trocknung und Analyse habe ich gemäss den beim Rhodophyllin mitgeteilten Erfahrungen ausgeführt.

Der Trockenverlust im Exsikkator betrug 0,62 und 0,12, bei 150° 13,71 und 13,85 %.

Präp. A. I. 0,1868 g gaben 0,4684 g CO_2 , 0,0891 g H_2O und 0,0134 g Asche.

II. 0,1632 g gaben 0,4088 g CO_2 , 0,0812 g H_2O und 0,0117 g Asche.

III. 0,2392 g gaben 16,68 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).

Präp. B. IV. 0,1891 g gaben 0,4669 g CO₂, 0,0924 g H₂O
und 0,0133 g Asche.

V. 0,2004 g gaben 0,4934 g CO₂, 0,1012 g H₂O
und 0,0137 g Asche.

VI. 0,3207 g gaben 23,27 ccm $\frac{1}{10}$ n° NH₃ (nach
Kjeldahl).

VII. 0,1708 g gaben 15,85 ccm Stickgas bei 19°
und 725 mm Druck (nach *Dumas*).

Berechnet für		Gefunden:						
C ₃₃	H ₃₄ O ₄ N ₄ Mg:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	68,90	68,39	68,32	—	67,34	67,06	—	—
H	5,96	5,34	5,56	—	5,47	5,64	—	—
N	9,77	—	—	9,69	—	—	10,09	10,12
Mg	4,24	(4,33)	(4,33)	—	(4,25)	(4,12)	—	—

Da bei dem langen, hohen Erhitzen neben der Abgabe des gebundenen Lösungsmittels möglicherweise eine Aenderung der Substanz einherging (die Differenzen bei den zwei Präparaten und die niedern Wasserstoffzahlen deuten darauf hin), habe ich ein anderes Präparat im Vakuum einer Quecksilberpumpe (0,01—0,03 mm) nur bei 100° und nur 15 Stunden lang getrocknet, ohne dass Gewichtskonstanz erreicht wurde. Unter diesen Umständen betrug die Gewichtsabnahme bei den exsikkatortrockenen Präparaten in der Hitze nur 3,0% (davon 2,6 in den 4½ Stunden); wie nach diesem geringen Trockenverlust zu erwarten war, zeigt die Analyse mit den niedern Werten für Stickstoff und Magnesium, dass noch etwa ein Molekül Aether in der Substanz zurückgeblieben war.

Präp. C. I. 0,1909 g gaben 0,4764 g CO₂, 0,1126 g H₂O
und 0,0122 g Asche.

II. 0,2041 g gaben 0,5095 g CO₂, 0,1211 g H₂O
und 0,0112 g Asche.

III. 0,2050 g gaben 13,16 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).

IV. 0,2156 g gaben 13,91 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).

V. 0,2494 g gaben beim Veraschen 0,0151 g MgO und dann 0,0419 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für		Gefunden:				
$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{Mg} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ = $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$:		I.	II.	III.	IV.	V.
C	68,43	68,06	68,08	—	—	—
H	6,83	6,60	6,63	—	—	—
N	8,66	—	—	8,92	8,97	—
Mg	3,75	(3,85)	(3,31)	—	—	$\left. \begin{array}{l} 3,65 \\ 3,67 \end{array} \right\}$

Eigenschaften und Reaktionen. Glaukophyllin kristallisiert in Prismen, die in der Durchsicht unter dem Mikroskop grün erscheinen; das Pulver ist dunkel blaugrau. Das aus der Rohlösung auskristallisierte Präparat löst sich in Aceton leicht, in Alkohol beträchtlich, aber nicht leicht, in trockenem Aether (siehe oben) beträchtlich, wenn auch langsam, und zwar viel reichlicher als Rhodophyllin, in feuchtem Aether noch leichter, in Pyridin sehr leicht. Es ist unlöslich in Wasser, sowie in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Das umkristallisierte Glaukophyllin ist in absolutem Aether unlöslich; es färbt ihn nicht an, dagegen löst es sich beim Zufügen von Wasser wieder erheblich. Bei längerem Schütteln mit wasserfreiem Aether erfährt das gepulverte Rohprodukt von Glaukophyllin ähnlich wie Rhodophyllin Umwandlung in neue Kristalle, rhombenförmige Täfelchen, die in Aether unlöslich sind.

Die gereinigte Rohlösung des Glaukophyllins hat die intensiv rote Fluoreszenz mit der Rhodophyllinlösung

gemein; sie unterscheidet sich von der letztern durch ihre rein blaue Farbe. Auch das auskristallisierte Präparat liefert wieder schön blaue Lösungen, aber schon von etwas violetter Nuance. Umkristallisiertes Glaukophyllin löst sich violett. Wenn der Ton nach der Behandlung mit Lösungsmitteln auch viel mehr rotstichig erscheint, so ist die Farbe doch im Vergleich zum Rhodophyllin eine blaue geblieben.

In chemischer Hinsicht verhält sich Glaukophyllin übereinstimmend mit Rhodophyllin. Es ist eine zwei-basische Carbonsäure und zeigt geradezu stark saure Eigenschaften. Durch einprozentige Natronlauge wird Glaukophyllin in dunkel olivbraunen Flocken gefällt, durch 0,01 prozentige Natronlauge wird es quantitativ aus Aether extrahiert mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz; bei längerem Stehen wird die alkalische Lösung rotbraun. Rhodophyllin gibt unter gleichen Bedingungen eine haltbare rote Lösung. 0,005 prozentige Natronlauge nimmt Glaukophyllin nur noch schlecht auf, 0,001 prozentige Natronlauge entzieht die Substanz nicht mehr ihrer ätherischen Lösung.

Konzentriertes Dinatriumphosphat fällt wie Lauge das Glaukophyllin aus; 0,5prozentiges Phosphat extrahiert mit anfangs violetter, aber bald schmutzig roter und bei längerem Stehen brauner Farbe. Rhodophyllin wird von diesem Reagens zuerst rotviolett aufgenommen, die Flüssigkeit wird bald rot.

Basische Eigenschaften fehlen den Phyllinen. Durch Säure wird Glaukophyllin schon in der Kälte spielend leicht zersetzt unter Austritt von Magnesium und Bildung des Porphyrins. So gibt das Glaukophyllin dieselbe schöne Reaktion wie Rhodophyllin mit Eisessig; es löst sich im ersten Augenblick mit violetter Farbe, und dann

trübt sich die Flüssigkeit schnell unter quantitativer Ausscheidung von flimmernden Kristallblättchen der magnesiumfreien Verbindung.

Ganz anders erscheint die Reaktion von Glaukophyllin und von Rhodophyllin mit Ameisensäure; das Verhalten ist so verschieden, dass man mit einem Stäubchen dieser Chlorophyllderivate (oder der Porphyrine) die beiden Säuren sofort unterscheiden kann. Die Phylline (und die Porphyrine) geben mit wasserfreier Ameisensäure sehr leicht eine beständige Lösung von intensiv blautichiger roter Farbe; auch beim Erhitzen erfolgt keine Abscheidung. Der Unterschied beruht auf der Stärke der Ameisensäure; sie verhält sich gegen Chlorophyllderivate wie Eisessig mit Chlorwasserstoff.

Die Umwandlung in Rhodophyllin lässt sich durch höheres Erhitzen der Glaukoverbindung mit methyloalkoholischem Kali bewirken. Ich erhitzte 0,5 g Rohprodukt mit 20 ccm konzentrierter Lauge im Einschlußrohr mit silbernem Einsatz 3¹/₂ Stunden lang auf 195—200°. Dann wurde das Kaliumsalz mit Wasser gefällt und daraus nach dem gewöhnlichen Verfahren mittels 0,03 prozentigem Ammoniak das Reaktionsprodukt (0,3 g) isoliert, das sich nach seinen Eigenschaften, nach Farbe und Löslichkeit, als Rhodophyllin erwies.

Kaliumsalz ($C_{31}H_{32}N_4Mg$) (COOK)₂. Die Farbe der alkoholischen Lösung von Glaukophyllin schlägt auf Zusatz von alkoholischem Kali in Rot um, das Kaliumsalz kristallisiert aus, manchmal langsam, beim Reiben rascher. Ich löste 0,85 g Rohkristallisation von Glaukophyllin in 250 ccm Alkohol mit 2 ccm alkoholischer Kalilauge auf; aus der filtrierten violettroten Flüssigkeit schied sich das Salz (0,6 g) als mattviolette Pulver ab, das aus mikro-

skopisch feinen Prismen bestand; die Mutterlauge wurde beim Stehen braun.

Das Salz ist in Alkohol auch heiss unlöslich; beim Versetzen der alkoholischen Suspension mit wenig Wasser geht es in Lösung.

Das lufttrockene Präparat nahm im Vakuum über Phosphorpentoxyd 17,6 %, bei 105° noch 1,9 % ab.

Die Analyse ergab das Atomverhältnis 1 Mg : 2,03 K. 0,3339 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1473 g Sulfate; diese gaben 0,0552 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{33} H_{32} O_4 N_4 Mg K_2$:	
Mg	3,74	3,61
K	12,03	11,77

Rhodophyllin

Zur Bildung und Analyse.

Aus Chlorophyllincalcium: Das präparativ wichtige Calciumsalz des Chlorophyllins verdankt seine grosse Löslichkeit in Aether anscheinend der bedeutenden Menge von chemisch indifferenten Stoffen, die sich ihm bei der Gewinnung aus den Chlorophyllinmutterlauge beimischen. Er teilt sein Verhalten gegen Solventien den Reaktionsprodukten mit, für deren Gewinnung es dient, so auch dem Rhodophyllinkalium.

Ich erhitzte je 50 g Calciumsalz mit 250 ccm methylalkoholischem Kali und ätherte den Tiegelinhalt aus nach Verdünnen mit 200 ccm Wasser. Alle Chlorophyllsubstanz geht als Kaliumsalz noch sehr verunreinigt in den Aether über, wobei aber schon viel Farbloses abfällt; Waschen verträgt die ätherische Lösung nicht, sie gibt nämlich an Wasser alles Gefärbte ab. Durch Versetzen mit 200 ccm Alkohol und Abdampfen des Aethers wird dann ein

Kaliumsalz des Rhodophyllins gefällt, meistens in recht reinem Zustand (24,9 g aus 889 g, also durchschnittlich 1,4 g aus der Charge von 50 g). Diese Ausscheidung ist nicht das gewöhnliche Salz, das früher beschrieben worden ist, sondern eine Kaliumverbindung, die auf 1 Atom Magnesium 3 Aequivalente Kalium aufweist; ich vermute gemäss der Formel $C_{33} H_{32} O_4 N_4 MgK_2 + KOC_2 H_5$.

Das Kaliumsalz liefert beim Ansäuern Rhodophyllin.

Aus kristallisiertem Chlorophyll: Rhodophyllin entsteht auch beim Erhitzen von kristallisiertem Chlorophyll mit alkoholischem Kali, begleitet von denselben Nebenprodukten, die bei der Verarbeitung von Chlorophyllinkalium aus Brennesseln entstehen und in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Ich erhitzte z. B. 2,5 g Kaliumsalz aus kristallisiertem Chlorophyll mit 100 ccm alkoholischem Kali zwei Stunden auf 140° , zwei Stunden auf $140-200^\circ$ und dreieinhalb Stunden auf 200° . Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser das ausgeflockte Kaliumsalz abfiltriert. Zur Abtrennung der begleitenden Magnesiumverbindungen habe ich die Salzmasse mit Alkohol angerieben und eine halbe Stunde lang ausgekocht; dann lieferte das gewöhnliche Isolierungsverfahren 0,7 g kristallisiertes Rhodophyllin, das ich auf Grund der bekannten Eigenschaften, und durch die Magnesiumbestimmung identifizierte. 0,2548 g (im Vakuum bei 105° zur Konstanz getrocknet) gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,0538 g $Mg SO_4$, sodann 0,0493 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:

Gefunden:

Mg 4,24

{ 4,08
4,04

Analysen. Mit schönen Rohprodukten aus Brennesseln habe ich die Zusammensetzung des Rhodophyl-

lins nochmals geprüft und die früher mitgeteilten Werte bestätigt gefunden.

Präp. A. Im Vakuumexsikkator getrocknet; Gewichtsverlust 3,77 %.

- I. 0,1862 g gaben 0,4670 g CO₂, 0,1150 g H₂O und 0,0127 g Asche.
- II. 0,2164 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.
- III. 0,1982 g gaben beim Veraschen 0,0130 g MgO.

	Berechnet für C ₃₇ H ₄₄ O ₅ N ₄ Mg:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	68,43	68,40	—	—
H	6,83	6,91	—	—
N	8,66	—	9,25	—
Mg	3,75	(4,12)	—	3,96

Präp. B. Nach dem Trocknen im Exsikkator (Abnahme 3,57 %) auf 140° im Vakuum während 14 Tagen zur Konstanz erhitzt (Gewichtsverlust 13,48 % der kaltgetrockneten Substanz).

- I. 0,1577 g gaben 0,3962 g CO₂, 0,0888 g H₂O und 0,0113 g Asche.
- II. 0,2044 g gaben 0,5148 g CO₂ und 0,1138 g H₂O.
- III. 0,1835 g gaben 16,95 ccm Stickgas bei 17° und 721 mm Druck.

	Berechnet für C ₃₃ H ₃₄ O ₄ N ₄ Mg:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	68,90	68,52	68,69	—
H	5,96	6,30	6,23	—
N	9,77	—	—	10,11
Mg	4,24	(4,32)	—	—

Rhodophyllindimethylester.

Reines Rhodophyllinkalium (1,2) wurde in einem dickwandigen Reagensglas mit neutralem Dimethylsulfat (1,5 g) zu einem gleichmässigen Brei verrieben; die Masse erwärmte sich etwas und wurde kristallinisch. Nach zwölfstündigem Stehen in verschlossenem Gefäss habe ich im absoluten Vakuum den Ueberschuss von Dimethylsulfat verdampft und den Ester durch Schütteln mit Aether und etwas Wasser in Lösung gebracht. Die bläulichrote ätherische Lösung des Esters gibt an verdünntes Ammoniak nichts ab. Beim Abdampfen des Aethers bis auf etwa 100 ccm kristallisiert der Ester schön aus, ähnlich dem Rhodophyllin in gut ausgebildeten, glänzenden Prismen von violetter Oberflächenfarbe.

Der Rhodophyllinester löst sich sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol und lässt sich daraus vortrefflich umkristallisieren. In Aether und in warmem Holzgeist ist er ziemlich schwer, in Chloroform und Essigester in der Wärme leicht löslich, in Petroläther unlöslich.

Einen Schmelzpunkt zeigt die Substanz nicht; bei 310° beginnt sie zu sintern. Alkalien verseifen zu Rhodophyllin, Säuren bewirken Umwandlung in den unten beschriebenen Porphyrinester.

Für die Analyse und Methoxylbestimmung ist die Substanz im vollkommenen Vakuum bei 105° zur Konstanz getrocknet worden (Abnahme der Kristalle aus Aether ca. 4 %).

- I. 0,2205 g gaben 0,5588 g CO₂, 0,1224 g H₂O und 0,0154 g Asche.
- II. 0,2456 g gaben 16,22 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).
- III. Methoxylbestimmung nach *Zeisel*: 0,2193 g gaben 0,1725 AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:		
	C ₃₅	H ₃₈ O ₄ N ₄ Mg:	I.	II.	III.
C	69,69		69,12	—	—
H	6,35		6,21	—	—
N	9,30		—	9,18	—
Mg	4,04		(3,97)	—	—
2 OCH ₃	10,30		—	—	10,38

III. Monocarbonsäuren.

Pyrophyllin.

Darstellung.

Wenn man zur Gewinnung von Porophyllin direkt rohes Chlorophyllinkalium mit alkoholischer Lauge über die Temperatur des Rhodophyllins hinaus erhitzt, dann erhält man schwer das gebildete Pyrophyllin in kristallisiertem Zustand. Dagegen verläuft ganz glatt die Umwandlung von Rhodophyllin in Pyrophyllin, und man geht daher zur Darstellung des letztern am besten von reinem isoliertem Rhodophyllin aus.

Die Trennung der einbasischen Phylline von den zweibasischen wird durch die folgenden, sehr charakteristischen Unterschiede ermöglicht:

Pyro- und Pyllophyllin geben alkohollösliche Kaliumsalze, Rhodo- und Glaukophyllinkalium sind alkoholunlöslich.

Kalium- und Natriumsalz des Pyro- und Pyllophyllins sind unter bestimmten Bedingungen leicht löslich in Aether.

Die Alkalisalze dieser eincarboxyligen Verbindungen werden durch Wasser leicht hydrolitisch gespalten.

Aus Aether gehen Pyrro- und Phyllophyllin nicht in verdünntes Ammoniak.

Die einbasischen Phylline lassen sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Ammonsalze in Aether trennen, aber unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen erhalte ich sie niemals nebeneinander, sondern jedes von ihnen neben Rhodophyllin. Uebrigens liessen sich die Bedingungen der Umwandlung von Rhodophyllin in die Pyrroverbindung auch so ausprobieren, dass letzteres sogleich fast frei von Rhodophyllin erhalten wird.

5 g Rhodophyllin (rohe Kristallisation) werden mit 200 ccm konzentriertem methylalkoholischem Kali $3\frac{1}{2}$ Stunden lang im Silbertiegel mittels des Pfungst-Autoklaven auf $225-230^{\circ}$ erhitzt. Die alkalische Flüssigkeit, die basischen Geruch zeigt, ist tief rot gefärbt und tingiert stark violett. Sie liefert beim Verdünnen mit 300 ccm Wasser eine vollständige Fällung von rotvioletten Flocken des Kaliumsalses, die abfiltrierte Lauge enthält fast nichts Gefärbtes. Getrocknet hat das Salz (4,1 g) das Aussehen von rotem Phosphor.

Isolierung durch hydrolytische Spaltung. Das Kaliumsalz suspendierte ich in 6—7 Liter Wasser (noch mehr benötigt man, wenn das Alkali nicht gründlich daraus gewegewaschen worden ist) und extrahierte durch dreimaliges Ausschütteln mit je zwei Liter Aether das freie Phyllin, während in Wasser gewöhnlich eine sehr kleine Menge von Rhodophyllin zurückblieb.

Isolierung mit Alkohol. Das Kaliumsals wird mit $\frac{3}{4}$ Liter Alkohol zwei Stunden lang geschüttelt und von etwa ungelöst bleibendem Rhodophyllinsals abfiltriert. Durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Aether und Ansäuren mit wenig Mononatriumphosphat führt man das freie

Phyllin in Aether über und wäscht den Alkohol gründlich heraus. Die Lösung ist rhodophyllinähnlich blaurot und besitzt intensiv rote Fluoreszenz.

Das Pyrrophyllin verträgt das Abdampfen auf dem Wasserbad schlecht. Um es kristallisiert zu gewinnen, vereinigt man zweckmässig die Ausbeute von 2 Chargen und dampft die getrocknete ätherische Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf etwa 30 ccm ein. Aus der leuchtend roten Flüssigkeit kristallisiert die Verbindung sehr rein in Drusen von stahlblau glänzenden oder rötlich graublauen, grossen, flächenreichen, spitzwinkligen Tafeln. Die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Einengen noch eine brauchbare Kristallisation; dann wird sie braunrot und enthält Porphyrin. Solche zersetzte Lösung färbt zweiprozentige Salzsäure sofort an.

Die Ausbeute belief sich auf 14,5 g aus 30 g Rhodophyllin in sechs Chargen.

Umkristallisation. Das so auskristallisierte Pyrrophyllin („Rohprodukt“) diente ohne weitere Reinigung zur analytischen Untersuchung. Andererseits ist die Substanz für einen Teil der Analysen aus Aether umkristallisiert worden. Bei dieser Behandlung, und zwar gerade mit absolutem Aether, erfährt indessen das Pyrrophyllin (ähnlich wie Glaukophyllin) eine Aenderung, die zwar nicht am chemischen Verhalten, aber an der Farbe und Löslichkeit kenntlich ist. Die Farbe wird bei der Verarbeitung des Pyrrophyllins mit Solventien immer weniger blautichig. Die Rohlösung der Substanz ist blauer als Rhodophyllin, aber schon beim Wiederauflösen des Rohproduktes ist Pyrrophyllin weniger blau, namentlich in dünner Schicht, im Tingieren, als Rhodophyllin; es tingiert schön violett. Und besonders umkristallisiertes Pyrrophyllin gibt eine fuchsinähnliche, rein rote, gelbrote fluores-

zierende Aetherlösung, welcher der stark blaue Ton fehlt. Mit dieser Aenderung geht die Abnahme der Löslichkeit im trockenen Aether Hand in Hand.

Das feingepulverte Rohprodukt löst sich sehr leicht und schnell in trockenem Aether; es ist auch nötig, die Lösung rasch herzustellen und zu filtrieren, damit die Wiederabscheidung nicht zu schnell erfolgt. Ich nahm 3 g Substanz in wenigen Minuten in 150 ccm absolutem Aether auf und engte auf die Hälfte ein. Dann kristallisierte das Pyrrophyllin schnell aus (1,7 g und bei etwas weiterem Einengen noch 0,35 g) in wunderschönen, rotvioioletten, stark glänzenden Prismen, die unter dem Mikroskop sechsseitigen Umriss zeigten und in der Durchsicht rubinrot erschienen. Das feine Pulver der umkristallisierten Substanz ist ziegelrot, während das Rohprodukt ein bräunlich- oder violett-dunkelrotes Pulver gibt. Wendet man hingegen feuchten Aether zum Umkristallisieren an, so behält das Pyrrophyllin die Leichtlöslichkeit des Rohproduktes und verhält sich auch wie dieses bei der Trocknung.

Analyse. Das Rohprodukt von Pyrrophyllin (Präparat A) verliert in 1—2 Tagen seinen Kristalläther im Vakuum von 12 mm bei 105°; hingegen sind unter gleichen Bedingungen mehrere Monate erforderlich bei dem aus wasserfreiem Aether umkristallisierten Pyrrophyllin (Präparat B).

Im Vakuum einer guten Quecksilberpumpe gab die rohe Substanz (C) bei 100° den Aether schnell ab; die umkristallisierte aber enthielt ebenso wie das Glaukophyllin auch ihren gebundenen Aether nach 16 stündigem Erhitzen auf 100° bei 0,01 mm (Präparat D). Die Anwendung des Hochvakuums war hier also ohne Nutzen. Der Gehalt an Aether zeigt sich deutlich an den niedrigen

Zahlen für Magnesium und Stickstoff und den hohen Werten für Wasserstoff.

Die ausserordentlich lang erhitzten Präparate von Pyrrophyllin gaben namentlich in der Kohlenstoffbestimmung schwankende, weniger sichere Werte, als die nur kurz im vollkommenen Vakuum erhitzten; ich führe die Analysen der ersteren daher nicht an.

Die Gewichtsverluste bei der Trocknung im Exsikator sind in der folgenden Tabelle in Prozenten der luftkonstanten, bei der Trocknung in der Wärme in Prozenten der exsikkatortrockenen Substanz angegeben.

	Im Exikator	Bei 100° unter 12 mm	Bei 100° unter 0,01—0,03 mm
Präp. A	4,03, 5,35, 4,73	12,44, 8,99, 12,36	—
Präp. B	0,49	{ 11,08 (3 ¹ / ₂ Mon.) Tag und Nacht)	—
Präp. C	5,13	—	{ 10,50 (15 Stunden in den ersten 4 ¹ / ₂ Stunden 9,75)
Präp. D	0,49	—	{ 2,76 (15 ¹ / ₂ Stunden in den ersten 4 ¹ / ₂ Stunden 2,3)

Präp. A. I. 0,1988 g gaben beim Veraschen 0,149 g MgO.

Präp. B. II. 0,1595 g gaben 15,70 ccm Stickgas bei 19,0° und 729 mm Druck.

III. 0,2019 g gaben 15,55 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach Kjeldahl).

IV. 0,2179 g gaben 16,62 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach Kjeldahl).

Präp. C. V. 0,1833 g gaben 0,4812 g CO₂, 0,1075 g H₂O und 0,0138 g Asche.

VI. 0,1517 g gaben 0,4125 g CO₂, 0,0933 g H₂O und 0,0115 g Asche.

- VII. 0,1724 g gaben 13,06 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).
- Präp. D. VIII. 0,1791 g gaben 0,4655 g CO_2 , 0,1151 g H_2O und 0,0119 g Asche.
- IX. 0,1992 g gaben 0,5174 g CO_2 , 0,1277 g H_2O und 0,0138 g Asche.
- X. 0,1964 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 18° und 729 mm Druck.
- XI. 0,2051 g gaben 13,16 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).
- XII. 0,2380 g gaben beim Veraschen 0,0164 g MgO und dann 0,0438 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für		Gefunden:						
$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4\text{Mg}$: I.		II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	72,35	—	—	—	71,60	71,61	—	
H	6,45	—	—	—	6,56	6,64	—	
N	10,58	—	10,79	10,69	10,60	—	10,53	
Mg	4,59	4,52	—	—	—	(4,54)	(4,42)	

Berechnet für		Gefunden:				
$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4\text{Mg} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	71,44	70,88	70,84	—	—	—
H	7,33	7,19	7,17	—	—	—
N	9,27	—	—	9,80	9,64	—
Mg	4,02	(4,01)	(4,27)	—	—	$\left. \begin{array}{l} 4,16 \\ 4,03 \end{array} \right\}$

Eigenschaften.

Das Pyrrophyllin ist nach dem Umkristallisieren nur in Aether auffallend weniger löslich als das Rohprodukt, nämlich in absolutem Aether sehr schwer und auch in feuchtem Aether sehr träge. In Alkohol, warmem Holzgeist, Aceton, sowie in Chloroform und Schwefelkohlen-

stoff ist es leicht löslich; gerade das Verhalten gegen die beiden letztgenannten Lösungsmittel bedeutet einen wesentlichen Unterschied gegenüber den zweibasischen Phyllinen. Während diese sich in den Benzolkohlenwasserstoffen nicht lösen, ist Pyrrophyllin heiss sehr leicht, in der Kälte nur schwer löslich in Benzol und Toluol. Unlöslich ist es in Petroläther und Ligroin. Gegen Pyridin verhalten sich Pyrro- und Rhodophyllin gleichartig; sie lösen sich darin sehr leicht.¹⁾ Das Pyridinsalz des Pyrrophyllins kristallisiert beim Verdunsten der Pyridinlösung in Tafeln und es lässt sich besonders schön durch Eingiessen der konzentrierten Pyridinlösung in Petroläther erhalten; nach einer ersten öligen Abscheidung, von der man dekantiert, kristallisieren oft violett glänzende Blättchen aus.

Pyrrophyllin ändert in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Alkali im Gegensatz zu Rhodophyllin seine Farbe nicht: die ätherische Lösung aber verliert ihren blauen Ton, wenn sie mit 2 n Natron- oder Kalilauge durchgeschüttelt wird. Dabei bilden sich die ätherlöslichen Alkalisalze, die Lauge wird gar nicht angefärbt. An wenig Wasser wird Alkalisalz aus dem Aether abgegeben, mit mehr Wasser erfolgt einfach hydrolytische Dissoziation. Verdünntere, etwa 0,1 prozentige Natronlauge löst hingegen das Pyrrophyllin mit intensiv roter Farbe auf und entfärbt die ätherische Lösung; ohne Aether färbt sich aber die Lauge mit Pyrrophyllin gar nicht an. Wiederum anders verhält sich noch schwächere (0,01 prozentige Natronlauge); sie färbt sich mit der Aetherlösung nur äusserst wenig an, beim Stehen bildet sich zwischen Lauge

¹⁾ Rhodophyllin ist in der Hitze sehr leicht löslich, kalt viel schwerer, so dass das Pyridinsalz in kugligen Aggregaten von Prismen auskristallisiert; es ist dann in kaltem Pyridin nur mässig löslich.

und Aether eine geringe Abscheidung von hellvioletten Nadeln des Salzes. Rhodophyllin wird noch durch so verdünntes Alkali quantitativ ausgezogen.

Dinatriumphosphat reagiert selbst in konzentrierter Lösung gar nicht mit Pyrrophyllin.

Beim Schütteln mit n Ammoniak bildet sich in der ätherischen Lösung des Pyrrophyllins zuerst das Ammonsalz, in einigen Minuten kristallisiert es in roten Nadelchen vollständig aus (Unterschied von Phyllophyllin). Sofort erfolgt die Abscheidung mit konzentriertem Ammoniak. Durch verdünntes, z. B. 0,1 prozentiges Ammoniak wird die Substanz nicht dem Aether entzogen.

Aehnlich scheidet sich aus der ätherischen Lösung das Calciumsalz in rosafarbigem Nadelchen aus, wenn man z. B. auf das löslichere Kaliumsalz Chlorcalcium einwirken lässt.

Zweiprozentige Salzsäure färbt sich beim Durchschütteln mit der ätherischen Lösung des Pyrrophyllins nur schwach an, sechsprozentige stark und bei längerem Stehen nimmt sie, ohne Fällung zu bewirken, allen Farbstoff auf; mit achtprozentiger erfolgt diese Zersetzung schon rasch.

Konzentrierte Oxalsäurelösung entfärbt die ätherische Lösung des Pyrrophyllins und nimmt das entstandene Porphyrin mit violetter Farbe auf, während beim Rhodophyllin quantitative Ausfällung der magnesiumfreien Verbindung erfolgt.

In Eisessig löst sich Pyrrophyllin natürlich unter Eliminierung des Magnesiums sehr leicht, namentlich beim Erwärmen, ungleich leichter als Rodophyllin, weil eben dem Pyrroporphyrin grössere Löslichkeit eigen ist; beim Erkalten kristallisiert das Umwandlungsprodukt prächtig aus in lebhaft glänzenden Blättchen.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine stark blaustichig dunkelrote Lösung. Hierin und bei der Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure bemerkt man keinen Unterschied gegenüber den zweibasischen Phyllinen.

Pyrrophyllin gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali kein Phyllophyllin; geht man mit der Temperatur auf 255°, so erfolgt Zersetzung unter Austritt des Magnesiums.

Kaliumsalz, ($C_{31} H_{33} N_4 Mg$) COOK. Rohkristallisation von Pyrrophyllin (1 g) würde in Alkohol (100 ccm) gelöst und mit einem Ueberschuss von methylalkoholischem Kali (3 ccm) versetzt. Das Salz schied sich in schweren, kurzen, dunkelroten Prismen aus (0,65 g) (Präparat A). Reicher war die Kristallisation beim Verarbeiten von umkristallisiertem Pyrrophyllin (0,7 g aus 0,9 g Substanz; Präparat B), weil beim Kaliumsalz ähnliche Unterschiede in der Löslichkeit auftreten wie bei den verschiedenen Präparaten der freien Säure. Das Kaliumsalz aus umkristallisiertem Phyllin ist in Alkohol schwer löslich und am leichtesten löst sich das bei der Gewinnung des Pyrrophyllins erhaltene rohe Kaliumsalz (Präparat C). Das in absolutem Alkohol nur spärlich lösliche Salz geht in Lösung, wenn man wenig Wasser zum Alkohol zugießt.

Präp. A. Gewichtsverlust im Exikkator 1,27, dann im Vakuum bei 100° 3,45 %.

I. 0,2977 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,1066 g Sulfate; diese gaben 0,0542 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Präp. B. Gewichtsverlust im Exsikkator 2,51, dann im Vakuum bei 100° 7,19 %.

II. 0,2625 g gaben beim Veraschen mit H_2SO_4 0,0976 g Sulfate; diese gaben 0,0499 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Präp. C. Gewichtsverlust im Exsikkator 4,63, dann im Vakuum bei 100° 1,19 %.

III. 0,2172 g gaben beim Veraschen mit H₂SO₄ 0,0790 g Sulfate; diese gaben 0,0416 g Mg₂P₂O₇.

	Berechnet für				Gefunden:		
	C ₃₂	H ₃₃	O ₂	N ₄ Mg K:	I.	II.	III.
Mg			4,28		3,98	4,16	4,19
K			6,88		7,24	7,47	7,03

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Atomverhältnis:
1 Mg : 1,13, 1,11 und 1,04 K.

Calciumsalz. Das aus ätherischer Kaliumverbindung ausgefällte Calciumsalz (hellrote Nadelchen) ist in Aether zwar löslich, aber viel schwerer als das Phyllophyllincalcium und in Alkohol leichter als dieses, namentlich in der Wärme leicht. Zum Unterschied von Phyllophyllinsalz wird es durch Kochen mit Alkohol nicht unlöslich gemacht. Ich löste 0,3 g in 100 ccm siedendem Alkohol und fällte das Salz mit Petroläther in Form roter Flocken aus. In Chloroform löst sich das Kalksalz leicht.

0,0846 g (getrocknet im Vakuum bei 100°) gaben beim Veraschen 0,0103 g Oxyde.

Berechnet für		Gefunden:
(C ₃₂ H ₃₃ O ₂ N ₄ Mg) ₂ Ca		
2 Mg O + CaO:		
12,44		12,18

Phyllophyllin.

Darstellung.

Wenn man rohes amorphes Chlorophyll, wie es durch Fällen eines alkoholischen Blätterauszuges mit Wasser leicht gewonnen werden kann, mit methylalkoholischem Kali auf 225—230° erhitzt, entsteht reichlich Phyllophyllin,

ferner beim Erhitzen von rohem Chlorophyllcalcium mit dem Alkali auf 200° zur Darstellung des Rhodophyllins. Aber in diesen Fällen wird die Isolierung in reinem Zustand durch die vielen Beimischungen ausserordentlich erschwert. Deshalb ist es vorzuziehen, für die Gewinnung von Phyllophyllin ein reineres Ausgangsmaterial, Chlorophyllkalium anzuwenden. Und da Phyllophyllin schon bei 200° neben dem Rhodophyllin auftritt, noch ehe dieses unter Verlust eines Carboxyls in Pyrrophyllin übergeht, so kann man die Mutterlaugen von der Rhodophyllingewinnung gut auf Phyllophyllin verarbeiten; denn die Isolierung desselben vereinfacht sich dadurch, dass die so ähnliche Pyrroverbindung nicht daneben in der Rhodophyllinlauge vorkommt.

Die Abtrennung des einbasischen vom zweibasischen Phyllin beruht wiederum auf der Aetherlöslichkeit der Salze der einbasischen Säure und ihrer leicht erfolgenden hydrolytischen Dissoziation.

a) Direkt aus dem Reaktionsprodukt vom Erhitzen des Chlorophyllkaliums (30 g) mit methylalkoholischem Kali auf 200° lässt sich ein Teil des vorhandenen Phyllins (etwas mehr als die Hälfte) isolieren, indem man die alkalische Masse mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 200 ccm Alkohol verdünnt und mit 1,5 Liter Aether ausschüttelt. Der Aether färbt sich stark blaurot an, nimmt aber nicht allein die Phylloverbindung auf, sondern zugleich nicht wenig von den andern Phyllinen. Die Auszüge von fünf Chargen sind gemeinsam verarbeitet worden. Beim Durchschütteln mit 2 Liter Wasser ging aus dem Aether, indem dieser einen Teil der farblosen Verunreinigung behielt, fast alles Gefärbte in die wässrige Lösung. Nun führte man aus der Alkalisalzlösung das Phyllophyllin durch Freimachen mit Chlorammon (200 ccm konzentrierter Lösung)

wieder in Aether über, während diesmal die beigemischten Farbstoffe zum grossen Teil in der wässrigen Schicht zurückblieben. Allerdings kann man nur den ersten ätherischen Extrakt gut verwenden, ein zweiter Auszug wird bereits weniger rein. Die Aetherlösung ist dann zur weitem Reinigung mehrmals mit kleinen Mengen von 0,03 procentigem Ammoniak gewaschen worden, so lang sich dieses anfärbte.

b) Vorteilhaft gewinnt man die ganze Menge des Phyllophyllins auf einmal aus der alkoholischen Mutterlauge des rohen Rhodophyllinkaliums.¹⁾ Ich habe diese Lauge mit Aether versetzt; dabei schied sich eine kleine wässrige Schicht ab, in welcher nur einwenig von dem stärker sauren Phyllin und viel braune Körper enthalten waren. Die alkoholisch-ätherische Lösung ist mit primärem Phosphat angesäuert und mit Wasser gewaschen worden. Dann entfernte ich durch oftmaliges Ausschütteln mit 0,03 procentigem Ammoniak die ganze Menge noch beigemischten zweibasischen Phyllins. In Aether bleibt von den Farbstoffen nur Phyllophyllin zurück, aber es ist noch mit farblosen Substanzen verunreinigt. Da das leichtzersetzliche Phyllophyllin durch Einengen nicht kristallisiert abgeschieden werden kann, verarbeitet man zur völligen Reinigung diese ätherische Lösung auf die ätherlöslichen Salze.

Ich erhielt z. B. bei der Verarbeitung von 200 g Chlorophyllinkalium, nachdem ich schon einen Teil des Phyllophyllins nach a) ausgeäthert hatte, noch aus den Rhodophyllinlaugen mit dem Verfahren b) 1,95 g reines Calciumsalz.

¹⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Liebigs Annalen 358, 221 (1908).

Beschreibung.

Phyllophyllin ist in den physikalischen Eigenschaften und im chemischen Verhalten dem Pyrrophyllin sehr ähnlich. Die ätherische Lösung besitzt also blaustichig rote Farbe und rote Fluoreszenz; die Spektra der beiden Phyllyne unterscheiden sich gut durch die Lage des ersten Absorptionsbandes im Orange, das bei Pyrrophyllin weiter gegen das rote Ende des Spektrums gerückt ist.¹⁾

Das Phyllophyllin verliert sein Magnesium viel leichter als die Pyrroverbindungen. Nur in Verdünnung ist die Lösung der freien Säure existenzfähig, und die Zersetzung zeigt sich schon in geringem Masse bei kurzem Stehen in einer frisch bereiteten ätherischen Lösung, indem der schmale Doppelstreifen im Orange auftritt, der charakteristisch für Phylloporphyrin ist.²⁾ Bei längerem Stehen der ätherischen Lösung und namentlich beim Abdampfen, sogar bei vorsichtigstem Einengen im Vakuum bei tiefer Temperatur, unterliegt die gesamte Substanz dieser Spaltung: in der stärkeren Konzentration der Lösung von Phyllophyllin wirkt diese Säure auf den eigenen Komplex ansäuernd und infolgedessen rasch zersetzend. Beim Eindampfen der Phyllophyllinlösung erhält man eine Krystallisation von Phylloporphyrin, während das abgespaltene Magnesium einen Teil des Phyllophyllins neutralisiert zu ätherlöslichem Magnesiumsalz; dieses findet man im Filtrat vom Porphyrin. Dem Magnesiumsalz fehlt das Tingenieren des freien Phyllins; säuert man seine Aetherlösung an, so wird die alte Farbe wieder hergestellt.

Um Phyllo- und Pyrrophyllin zu unterscheiden, kann man die Basizität der beim Durchschütteln mit Säure ge-

¹⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. *Willstätter*.

²⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. *Willstätter*.

bildeten Porphyrine prüfen: das Phylloporphyrin ist viel stärker basisch als die Pyrroverbindung. Ersteres geht gut in 0,5prozentige Salzsäure, während diese vom Pyrroporphyrin nur wenig angefärbt wird.

Im übrigen entspricht das Verhalten des Phyllophyllins etwa der bei dem Pyrrophyllin gegebenen Beschreibung: sechsprozentige Salzsäure zersetzt rasch den grössten Teil des Farbstoffes und nimmt ihn auf.

Charakteristisch unterscheiden sich die zwei einbasischen Phylline in ihren Salzen.

Mit Dinatriumphosphat und mit sehr verdünntem Ammoniak reagiert Phyllophyllin nicht, aber mit *n* Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz, das sich zwischen wässriger und ätherischer Schicht verteilt; die Hauptmenge ist im wässrigen Ammoniak klar gelöst; Aussalzen mit Ammonsalzen unterstützt die Ueberführung des Salzes in die ätherische Schicht. Bei dem Pyrrophyllin hingegen kristallisiert das Ammonsalz aus dem Aether aus.

Natronlauge von 0,01 % nimmt das Phyllin nicht auf, 0,1prozentige extrahiert dasselbe vollständig, 2 *n* Natronlauge wieder färbt sich nicht an, aber sie bildet das ätherlösliche Alkalisalz, wobei der Aether seinen blauen Ton verliert.

Beim Erhitzen von Phyllophyllinsalz mit methylalkoholischem Kali auf 225 ° entstand ein braunes Produkt, also kein Pyrrophyllin.

Salze des Phyllophyllins.

Caesiumsalz ($C_{31}H_{33}N_4Mg$)COOCs. Die von andern Farbstoffen tunlichst befreite Aetherlösung des Phyllophyllins wurde mit *n* Caesiumlauge geschüttelt; aus der roten, nicht blau tingierenden ätherischen Lösung kristal-

lisierte das gebildete Caesiumsalz nach starkem Einengen ¹⁾ schön aus. In grösserer Menge erhielt ich das Salz am besten durch Versetzen einer auf dem Wege über das ätherlösliche Kaliumsalz konzentrierten ätherischen Phyllophyllinlösung mit mehr als dem gleichen Volumen Alkohol, in dem etwas Caesiumhydroxyd gelöst war. Ein grosser Teil des Caesiumsalzes schied sich prächtig ab in blauviolett glänzenden, derben, oft vierseitigen Säulen.

Das Caesiumsalz ist nicht löslich in Wasser; einmal auskristallisiert, löst es sich auch nicht mehr in Aether. In Alkohol und Chloroform ist es beim Kochen ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich.

Gewichtsabnahme im Exsikkator 5,31 %, dann bei 100° im vollkommenen Vakuum 0,92 %.

0,3354 g gaben beim Veraschen mit H₂SO₂ 0,1468 g Sulfate; die Hälfte davon gab 0,0274 g Mg₂P₂O₇, die andere Hälfte gab 0,0440 g Cs Cl.

	Berechnet für C ₃₂ H ₃₃ O ₂ N ₄ Mg Cs :	Gefunden :
Mg	3,67	3,57
Cs	20,05	20,71

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis: 1 Mg : 1,06 Cs.

Kaliumsalz (C₃₁ H₃₃ N₄ Mg) COOK + H₂O. Aetherische Lösung von Phyllophyllin wird durch Schütteln mit 2 n Kalilauge neutralisiert und eingeeengt. Nach Versetzen mit absolutem Alkohol kristallisiert das Salz in glänzenden violetten Prismen aus; unter dem Mikroskop zeigen sie die Form sechseckiger Blättchen, in der Durchsicht sind sie schön rot, das Pulver ist dunkelrot. Das Salz löst sich in Wasser, wenn man es mit Aether und

¹⁾ Wenn die Lösung etwas Pyrrophyllin enthält, so kristallisierte dessen Caesiumsalz schon bei ziemlich grosser Verdünnung aus.

wenig Wasser aufnimmt. Bei der Einwirkung von Aether und viel Wasser gibt es das freie Phyllin an den Aether ab. In kaltem Alkohol ist das Phyllophyllinkalium beträchtlich, in Chloroform sehr leicht löslich.

Das Salz gab im Vakuum ein Mol. Kristallwasser ab und nahm dies beim Stehen an der Luft wieder auf (Gewichtsverlust 3,35%, berechnet für 1 H₂O : 3,07%); dann verlor die Substanz in der Hitze im Vakuum noch 1,1%.

0,1799 g gaben beim Veraschen mit H₂SO₄ 0,0612 g Sulfate; diese gaben 0,0330 g Mg₂ P₂ O₇.

	Berechnet für C ₃₂ H ₃₃ O ₂ N ₄ Mg K:	Gefunden:
Mg	4,28	4,01
K	6,88	6,34

Calciumsalz (C₃₁ H₃₃ N₄ Mg COO)₂ Ca. Besonders geeignet zur Isolierung von reinem Phyllophyllin ist das Kalksalz, das in Aether dargestellt wird durch Schütteln des Phyllophyllins mit Kalkwasser oder durch Einwirkung von Chlorcalcium auf die Aetherlösung des Kaliumsalzes. Dabei tritt eine Farbänderung ein, da auffallenderweise das Calciumsalz beinahe wie freies Phyllin gefärbt ist und tingiert. Das Calciumsalz verträgt Waschen seiner ätherischen Lösung mit etwas Wasser. Die Lösung wurde mässig eingengt und mit einem Viertel ihres Volumens Alkohol vermischt. Das Salz (Präparat A) schied sich dann in mattvioletten Flocken und endlich kristallinisch ab.

Das Phyllophyllincalcium löst sich spielend leicht in Chloroform (das Phylloporphyrinsalz viel schwerer); 1 g nahm ich mit überschüssigem Chloroform (30 ccm) auf und verdünnte die Lösung mit 20 ccm Alkohol. In einer Stunde kristallisierte das Salz fast quantitativ in hellroten

Nadeln aus (Präparat B). Gepulvert zeigte dieses Präparat karminrote Farbe.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des rohen Calciumsalzes (A) gegen Alkohol. Es lässt sich bei raschem Arbeiten mit kleinen Portionen in wenig absolutem Alkohol auflösen; dann scheidet es sich in etwa einer Minute prächtig ab in Nadeln, besonders rasch bei Erwärmung und ist in dem neuen Zustand unlöslich in Alkohol.

Auch in trockenem oder feuchtem Aether ist das Salz, wenn es einmal ausgeschieden vorliegt, nicht mehr löslich. Auf eigentümliche Weise lässt es sich dann wieder in Aether bringen: Man schüttelt es mit viel Aether, sowie etwas Wasser und Alkohol, und kann den Alkohol dann aus der ätherischen Lösung herauswaschen. Leicht löslich ist das Salz in Pyridin.

Präp. A. Trockenverlust im Exsikkator 2,48, bei 100° im Vakuum 3,99 %.

I. 0,1005 g gaben beim Veraschen 0,0120 g Oxyde.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{64} H_{66} O_4 N_8 Mg_2 Ca$	
2 MgO + CaO:	
12,44	11,94

Präp. B. Trockenverlust im Exsikkator 7,08, bei 100° im absoluten Vakuum 6,79 % der kalt getrockneten Substanz. Diese Abnahme entspricht etwa dem wiederholten Verlust von je 1 Mol. Kristallalkohol. (Berechnet für das erste Mol. $C_2 H_6 O$: 7,17, für das zweite Mol. 7,72 %.)

I. 0,2093 g gaben 0,5284 g CO_2 , 0,1166 g H_2O und 0,0266 g Asche. (D. i. 12,71 %.)

II. 0,2046 g gaben 0,5196 g CO_2 , 0,1158 g H_2O und 0,0260 g Asche. (D. i. 12,71 %.)

III. 0,2268 g gaben 16,29 ccm $\frac{1}{10} n NH_3$ (nach Kjeldahl).

IV. 0,1952 g gaben beim Veraschen 0,0244 g Oxyde (d. i. 12,50 %); diese gaben 0,0101 g CaO und 0,0375 g $Mg_2 P_2 O_7$.

	Berechnet für	Gefunden:			
	($C_{32} H_{33} O_2 N_4 Mg$) ₂ Ca:	I.	II.	III.	IV.
C	69,86	68,85	69,26	—	—
H	6,05	6,23	6,33	—	—
N	10,20	—	—	9,98	—
Mg	4,42	—	—	—	4,42
Ca	3,64	—	—	—	3,70

Magnesiumsalz ($C_{31} H_{33} N_4 Mg COO$)₂ Mg. Das ätherlösliche Kaliumsalz setzt sich mit wässrigem Magnesiumchlorid um; dies erkennt man, obwohl keine Farbänderung erfolgt, daran, dass nach der Einwirkung die ätherische Lösung an wenig Wasser den Farbstoff nicht mehr abgibt. Die ätherische Lösung von Phyllophyllinmagnesium wurde nach dem Trocknen konzentriert und mit Alkohol das Salz in Flocken gefällt. Für die Analyse ist es nochmals aus Aether mit Alkohol umgefällt worden. Man kann es aus einer Mischung von Alkohol und Pyridin umkristallisieren, es bildet dann flimmernde feine Prismen.

Das Magnesiumsalz ist unlöslich in Alkohol, in Chloroform und in trockenem Aether. In Aether und ein wenig Wasser löst es sich zum Unterschied vom Calciumsalz leicht und zwar ohne blaues Tingieren; mit Aether und viel Wasser entsteht durch Hydrolyse die stark blau tingierende Lösung der freien Säure.

0,1266 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben bei Veraschen 0,0110 g MgO.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{64} H_{66} O_4 N_8 Mg_3$:	
Mg	6,73	6,60

B. Porphyrine.

I. Dicarbonsäuren.

Glaukoporphyrin.

Völlig gereinigte Rohlösungen von Glaukophyllin wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt oder auskristallisiertes Phyllin mit 15prozentiger Salzsäure und etwas Aether geschüttelt. Das Porphyrin ging mit violetter Farbe in die Säure, während der Aether sich nicht anfärbte. Als Nebenprodukt entstand dabei ein wenig Phytchlorin, mehr hingegen, wenn Mutterlaugen von Glaukophyllin auf Porphyrin verarbeitet wurden. Da dieses Chlorin schwachbasisch war — aus Aether ging es erst in achtprozentige Salzsäure reichlich — wurde die saure Flüssigkeit, um es zu beseitigen, auf einen Gehalt von etwa 7% Chlorwasserstoff verdünnt und mit Aether gründlich extrahiert. Bei annäherndem Neutralisieren der salzsauren Lösung mit Ammoniak fiel das Glaukoporphyrin aus, und zwar infolge der Gegenwart von Aether kristallisiert, in feinen, hellroten Nadeln.

Zum Umkristallisieren löst man es am besten in Pyridin auf und lässt die Lösung in viel heissem Eisessig eintropfen. Das Porphyrin kristallisiert rasch in rotvioletten mikroskopischen Nadeln aus. Es ist in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung dem beschriebenen Derivat des Rhodophyllins sehr ähnlich.

Die Analysensubstanz war aschenfrei; der Trockenverlust (100° Vakuum) war geringfügig.

- I. 0,1856 g gaben 0,4868 g CO₂ und 0,1072 H₂O.
- II. 0,1929 g gaben 14,35 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).
- III. 0,2084 g haben 15,42 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

	Berechnet für C ₃₂ H ₃₆ O ₄ N ₄ :	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	71,68	71,53	—	—
H	6,57	6,31	—	—
N	10,17	—	10,34	10,26

Das Glaukoporphyrin ist in Aether sehr wenig löslich, in auskristallisierter Form unlöslich. Die Lösung, die durch Ausäthern aus sehr verdünnter Salzsäure dargestellt werden kann, ist blaustichig rot. Aehnlich kleine Unterschiede wie zwischen rohem und umkristallisiertem Glaukophyllin treten auch bei dem magnesiumfreien Derivat auf; am blaustichigsten ist das Produkt aus der Rohlösung des Phyllins. Weniger blaustichig als Glauko- ist Rhodoporphyrin, noch weniger Phyllo- und Pyrroporphyrin, das letztere ist das braunste.

In Alkohol ist das Porphyrin heiss äusserst wenig löslich, kalt unlöslich, in Chloroform und den andern gebräuchlichen Solventien unlöslich. In Pyridin löst es sich leicht, aus konzentrierter Lösung scheidet sich das Pyridinsalz schön ab. In Eisessig löst sich das Porphyrin beim Kochen ein wenig, es krystallisiert daraus. In Ameisensäure löst es sich sehr leicht, dunkelviolett, verdünnt blau; durch Aether wird die Lösung gefällt.

Aus ätherischer Lösung krystallisiert Glaukoporphyrin prismatisch, in gerade abgeschnittenen spindelähnlichen Formen; je nach der Dicke sind die Kristalle in der Durchsicht braun bis braunrot. Das Pulver ist violettbraun.

Beim Erhitzen sintert die Substanz unter allmählicher Zersetzung, die bei zirka 270° beginnt und bei 290 bis 295° vollständig wird; die beim Ueberhitzen auftretenden Dämpfe röthen den salzsäuregetränkten Fichtenspan ein wenig.

Die verdünnte Salzsäurelösung des Porphyrins ist blauviolett, die konzentrierte dunkelrotviolett; besonders diese tingiert grünlich. Vierprozentige Salzsäure löst die isolierte Substanz nicht, zehnprozentige färbt sich nur schwach an, 15 prozentige Säure löst träge, 20 prozentige leicht. Während Rhodoporphyrin aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure leicht als Chlorhydrat ausfällt, tritt beim Glaukoporphyrin keine Ausscheidung ein. Ich löste die beiden Porphyrine in heisser, konzentrierter Salzsäure und verdünnte mit einem Drittel Volumen heissem Wasser; die Glaukolösung blieb wochenlang klar, aus der Rhodoporphyrinlösung kristallisierte beim Erkalten das Chlorhydrat vollständig.

Die freilich sehr verdünnte ätherische Lösung des Glaukoporphyrins gibt an dreiprozentige Salzsäure ziemlich viel, an vierprozentige sehr viel ab; die charakteristische Basizitätszahl ist etwa $3\frac{1}{2}$. Die so erhaltene verdünnte Lösung in dreiprozentiger Salzsäure gibt an das gleiche Volumen Aether reichlich die Hälfte, die Lösung in 4 prozentiger Salzsäure etwa $\frac{1}{3}$ der Substanz ab.

0,1 prozentige Natronlauge löst die feste Substanz teilweise auf mit gelbstichig roter Farbe und verwandelt sie in Flocken. Beim Erwärmen wird die Lösung vollständiger, beim Erkalten fällt das Natronsalz in feinen Kristallen aus. Seiner ätherischen Lösung wird das Porphyrin durch 0,1 prozentige Natronlauge und durch sehr verdünntes Ammoniak entzogen.

Die rotviolette Eisessiglösung wird auf Zusatz von Zinkacetat violettrot, die Zinkverbindung kristallisiert in violett glänzenden, gerade abgeschnittenen Prismen aus.

Kaliumsalz ($C_{31} H_{34} N_4$) $(COOK)_2$. Wird Glaukoporphyrin in viel heissem Alkohol suspendiert und mit

etwas alkoholischem Kali versetzt, so entsteht einen Augenblick eine klare Lösung, dann fällt das Salz in dünnen, hellbraunen Blättchen mit unregelmässigen Umrissen aus. Durch Wasser wird das Salz in braune Flocken verwandelt, in Alkohol löst es sich selbst in der Hitze sehr wenig, auf Zusatz von wenig Wasser entsteht eine klare, rote Lösung. In Pyridin ist das Kaliumsalz schwer löslich.

Das Salz enthält 4 Moleküle Wasser; im Exsikkator gibt es nur 3 Moleküle ab und nimmt diese an der Luft wieder auf.

0,2768 g verloren im Exsikkator 0,0225 g und bei 100° im Vakuum wieder 0,0065 g.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{33} H_{34} O_4 N_4 K_2 + 4 H_2O$:	
3 H ₂ O	7,72	8,13
1 H ₂ O	2,57	2,35

0,2368 g gaben beim Veraschen mit H₂SO₄ 0,0673 g K₂SO₄:

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{33} H_{34} O_4 N_4 K_2$:	
K	12,44	12,75

Rhodoporphyrin.

Bequemer als nach den für die Darstellung vom Alloporphyrin beschriebenen Methoden lässt sich das Porphyrin gewinnen, indem man Rhodophyllin unter gelindem Erwärmen in Pyridin auflöst und langsam in viel Eisessig einträgt: das Porphyrin fällt rasch in glänzenden, rotbraunen, feinen Stäbchen aus.

Die frühere Angabe ¹⁾ über die Basizität der Verbin-

¹⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Liebigs Annalen 358, 245 (1908).

dung ist zu berichtigen. Aus der klaren ätherischen Lösung des Porphyrins, die man allerdings nur sehr verdünnt erhält, kann nämlich schon mit 3prozentiger Salzsäure reichlich die Hälfte und mit 4prozentiger sehr viel ausgezogen werden; die so entstehende Lösung in vierprozentiger Salzsäure gibt nicht viel, die in 3prozentiger weniger als die Hälfte an das gleiche Volumen Aether ab. Ich halte 3 für die charakteristische Salzsäurezahl des Rhodoporphyrins.

Der Basizitätsunterschied zwischen Rhodo- und Glaukoporphyrin ergibt sich aus folgendem Vergleich:

Aetherische Lösungen der Porphyrine stellte ich dar durch Eintragen der alkoholischen Auflösungen in kleinen Portionen in etwas Salzsäure und viel Aether, bis dieser gerade gesättigt war und die Ausscheidung in Kristallen begann. Von der filtrierten ätherischen Lösung wurden zwei Liter fünf Minuten lang mit dem gleichen Volumen 3prozentiger Salzsäure geschüttelt. Für den kolorimetrischen Vergleich des übrigbleibenden Aethers und der erhaltenen Salzsäure wurden beide Anteile in eine stärkere, gut vergleichbare Konzentration gebracht, nämlich die saure Flüssigkeit durch Neutralisation und erschöpfendes Ausäthern, sodann die zwei ätherischen Lösungen durch Abdampfen und Aufnehmen mit alkoholisch-wässriger Lauge. Die ätherische Rhodoporphyrinlösung hat an die 3prozentige Salzsäure im Mittel von drei Versuchen 58 % des Gelösten abzugeben, die Glaukoporphyrinlösung nur 32 %.

Die zweibasischen Porphyrine bilden mit Schwermetallen komplexe Verbindungen. Gießt man eine konzentrierte Pyridinlösung von Rhodoporphyrin in eine Lösung von Zinkacetat in Eisessig ein, so fällt in kurzer Zeit die Zinkverbindung in roten Nadeln aus. Die dunkel-

rotviolette Substanz hat die Eigenschaften einer Carbonsäure. Verdünnte Lauge und Ammoniak entziehen sie der in der Farbe dem Rhodophyllin sehr ähnlichen Aetherlösung.

Auf die nämliche Weise entsteht mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig eine komplexe Eisenverbindung, die in feinen, braunen glitzernden Blättchen ausfällt und ein grauschwarzes kristallinisches Pulver bildet. Sie löst sich leicht mit brauner Farbe in 0,1prozentiger Natronlauge, dagegen nur sehr schwer in Aether.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 195 bis 200° verlieren die zweicarboxyigen Porphyrine ebenso wie die entsprechenden Phylline eine Carboxylgruppe. Beim Fraktionieren der Reaktionsprodukte mit verdünnter Salzsäure wurde zum grossen Teil Pyrroporphyrin erhalten und ein kleiner Teil unverändert wieder gewonnen.

Kaliumsalz ($C_{31} H_{34} N_4$) (COOK)₂. 0,5 g Rhodoporphyrin geben mit $\frac{1}{2}$ Liter Alkohol und 3 ccm alkoholischer Lauge eine Lösung, die man rasch filtrieren kann, ehe das Kaliumsalz in glänzenden, kleinen Prismen ausfällt. In Alkohol ist es unlöslich, die auf Zusatz von etwas Wasser entstehende blutrote Lösung scheidet beim Erwärmen das Salz wieder flimmernd ab.

0,3401 g (lufttrocken) verloren im Exsikkator 0,0418 g und bei 100° wieder 0,0111 g.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{33} H_{34} O_4 N_4 K_2 + 6 H_2 O$:	
5 H ₂ O	12,23	12,28
1 H ₂ O	2,45	3,26 ¹⁾

¹⁾ Vor dem Erhitzen ist die Substanz umgefüllt worden.

Das exsikkatortrockene Salz gab an der Luft das Hydrat mit nur 4 Mól. Wasser.

I. 0,2741 g gaben 0,0828 g K_2SO_4 .

II. (Andere Darstellung.) 0,2153 g gaben 0,0616 g K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{33} H_{34} O_4 N_4 K_2$:	I.	II.
K	12,44	13,57	12,84

Dimethylester ($C_{31} H_{34} N_4$) $(COOCH_3)_2$. Rhodophyllinester löst sich in viel Eisessig in der Hitze auf; die etwas bläulich dunkelrote Lösung scheidet beim Erkalten den Ester des Porphyrins vollständig ab in kupferig glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen, die in der mikroskopischen Durchsicht schwach rotbraune Farbe zeigen. Für die Analyse ist die Substanz, um vom Magnesium ganz befreit zu werden, noch aus Eisessig umkristallisiert worden. Darin ist sie in der Wärme leicht löslich, kalt unlöslich. Ueberhaupt ist die Löslichkeit des Esters viel grösser als die der Säure. Er löst sich nämlich auch in Benzol heiss leicht, kalt schwer, und in Chloroform schon kalt sehr leicht. In Alkohol und Aether ist er unlöslich.

Das Chlorhydrat des Esters fällt vollständig aus, wenn man die Lösung in konzentrierter Salzsäure durch Wasser verdünnt; es ist in Alkohol leicht löslich.

Die charakteristische Salzsäurezahl des Rhodophyllinesters ist 6,5. Die mit Hilfe von warmer Eisessiglösung erhaltene ätherische Lösung des Esters gibt an das gleiche Volumen 6prozentiger Salzsäure etwa $\frac{1}{3}$, an 7prozentige Salzsäure zirka $\frac{2}{3}$ der Substanz ab.

Von warmer alkoholischer Lauge wird der Ester verseift.

0,2060 g gaben 14,08 ccm $\frac{1}{10}$ n NH_3 (nach *Kjeldahl*).

Berechnet für $\text{C}_{35} \text{H}_{40} \text{O}_4 \text{N}_4$:	Gefunden:
N 9,66	9,50

II. Monocarbonsäuren.

Pyrroporphyrin.

Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure wird die Zersetzung der Rohlösung von Pyrrophyllin ausgeführt, das für diesen Zweck aus Rhodophyllin oder ebenso gut aus Chlorophyllinkalium durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali dargestellt sein kann. Der saure Auszug wird annähernd neutralisiert und mit Aether extrahiert.

Dass das gebildete Porphyrin einheitlich ist, ergibt sich aus folgender Prüfung mit der Methode von *Willstätter* und *Mieg*. Ich extrahiere eine Probe der Aetherlösung sechs Male mit $\frac{1}{2}$ prozentiger Salzsäure, die für eine zweckmässige Isolierung der Substanz viel zu schwach ist, und dann einige weitere Male mit einprozentiger Säure. Aus beiden Säuren wird die Substanz wieder in Aether übergeführt; die zwei Lösungen färben dann unter gleichen Bedingungen $\frac{1}{2}$ prozentige Salzsäure ganz gleichmässig an.

Eine Reinigung der ätherischen Lösung des Porphyrins ist unnötig, wenn das als Ausgangsmaterial verwendete Phyllin mit Hilfe von sehr verdünntem Ammoniak von Rhodophyllin befreit worden ist. Es gelingt indessen auch gut, das Porphyrin nach der Salzsäuremethode von den schwächer basischen Dicarbonsäuren abzutrennen, in-

dem man es mit anderthalb bis zweiprozentiger Salzsäure extrahiert, die saure Lösung mit Aether wäscht und sie nach dem Verdünnen auf das drei- bis vierfache Volumen wieder ausäthert.

Gemische von Phyllo- und Pyrroporphyrin lassen sich dadurch praktisch fraktionieren, dass man wiederholt mit $\frac{1}{2}$ - und zum Schlusse mit einprozentiger Salzsäure extrahiert. Der zurückbleibende Aether enthält nur noch die Pyrroverbindung; die salzsaure Lösung muss oft mit Aether gewaschen werden, um reines Phylloporphyrin zu liefern.

Das Spaltungsprodukt des Pyrrophyllins kristallisiert aus dem Aether in bläulich glänzenden grossen, gerade abgeschnittenen Prismen.

Aus isoliertem Pyrrophyllin erhält man das Porphyrin am besten durch Zersetzung mit Eisessig, da es in diesem zwar in der Wärme leicht, aber zum charakteristischen Unterschied von Phylloporphyrin in der Kälte schwer löslich ist. Ich löste z. B. 1,5 g Pyrrophyllin (reichlich 15% gebundenen Aether enthaltend) bei gewöhnlicher Temperatur in 80 ccm Eisessig; sobald die Lösung filtriert ist, beginnt das Porphyrin in Blättchen von blaugrauem Oberflächenglanz auszukristallisieren. Die Ausbeute war fast quantitativ (1,25) g. Die so dargestellten Präparate sind aus Eisessig umkristallisiert und dadurch aschenfrei erhalten worden. Weitere Bildungsweisen des Pyrroporphyrins sind schon oben erwähnt worden: sowohl Glaukowie Rhodoporphyrin liefern nur dieses einbasische Porphyrin beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 195—200°.

Zwischen den verschiedenen Präparaten des Pyrroporphyrins bestehen Differenzen in den Löslichkeitsverhältnissen. Wenn man Chlorophyllinkalium direkt auf Pyrrophyllin verarbeitet und deren Rohlösung mit Säure

zersetzt, oder wenn man Pyrroporphyrin aus den zwei-basischen Porphyrinen herstellt, so entsteht es in einer in Alkohol und Aether beträchtlich löslichen Form, die leicht aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Hingegen bildet die Substanz eine sehr schwer lösliche Modifikation bei der Spaltung von Pyrrophyllin, das aus isoliertem Rhodophyllin her stammt.

Präp. A. Von der Salzsäurezersetzung aus Aether kry stallisiert, Trockenverlust sehr gering.

Präp. B. Von der Eisessigmethode im Exsikkator keine Abnahme, Verlust bei 100° im Vakuum 6,44%.

Präp. A. I. 0,2257 g gaben 0,6265 g CO₂ und 0,1448 g H₂ O.

II. 0,2453 g gaben 24,40 ccm Stickgas bei 17,8° und 729,5 mm Druck.

III. 0,1662 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei 18° und 725 mm Druck.

IV. 0,2119 g gaben 16,96 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

V. 0,3312 g gaben 26,02 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

Präp. B. VI. 0,2059 g gaben 0,5689 g CO₂ und 0,1303 g H₂ O.

	Berechnet für C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₄ :	Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	75,55	75,70	—	—	—	—	75,36
H	7,14	7,18	—	—	—	—	7,08
N	11,02	—	10,98	11,31	11,12	10,92	—

Phylloporphyrin.

Darstellung.

1. Da bei der Darstellung von Rhodophyllin als Nebenprodukt hauptsächlich Phyllophyllin gebildet wird, liefert die Aufarbeitung der Rhodophyllinmutterlage Phyllo-

porphyrin neben zweibasischem Porphyrinen. Zur Isolierung des Phylloporphyrins kann man:

a) das schwach saure Phyllophyllin von den stärker sauern Glauko- und Rhodophyllinen mit Hilfe von Ammoniak trennen und die Rohlösung, auch wenn sie farblose Verunreinigungen enthält, nach dem Beispiel der Darstellung vom Pyrroporphyrin mit Säure behandeln, oder

b) die alkoholische Mutterlauge der Isolierung des rohen Rhodophyllinkaliums mit Salzsäure zersetzen und dann das Gemisch der Porphyrine nach der Methode von *Willstätter* und *Mieg* fraktionieren. Ich habe die alkoholische Lauge mit Aether vermischt und mit verdünnter Säure vorsichtig schwach angesäuert, dann aus der ätherisch-alkoholischen Phyllinlösung den Alkohol zum grossen Teil herausgewaschen und das Phyllin mit zehnpromentiger Salzsäure herausgeholt und gespalten.

Die erhaltene Porphyrinlösung wurde auf 3% Chlorwasserstoff verdünnt und sechsmal ausgeäthert zur Entfernung der schwächeren Basen. Die ätherischen Auszüge sind mit vierprozentiger Säure wieder extrahiert und die sauren Flüssigkeiten nach einmaligem Waschen mit Aether unter Zufügen von Ammonsulfat neutralisiert worden. Sie lieferten Rhodoporphyrin zusammen mit Glaukoporphyrin (Fraktion A). Die dreiprozentige Salzsäure gab nach dem gründlichen Waschen mit Aether beim Neutralisieren eine Abscheidung von Phylloporphyrin, das noch durch Rhodoporphyrin verunreinigt war (Fraktion B).

Ausbeuten nach a): Rhodophyllinmutterlauge aus 85 kg Brennesseln schied bei monatelangem Stehen noch 25 g Kaliumsalz ab, die 10 g Rhodophyllin lieferten. Die Zersetzung mit Säure gab 18,3 g fast reines Phylloporphyrin.

Nach b): Rhodophyllinlauge aus 70 g Chlorophyllin-

kalium (ca. 20 kg Brennesseln) lieferten Fraktion A: 1,9 g und Fraktion B: 4,1 g.

Rhodophyllinlauge aus 100 g Chlorophyllinkalium (ca. 33 kg Brennesseln) lieferten Fraktion A: 4,3 g und Fraktion B: 8,1 g.

Zur Reinigung des von schwächer basischen Porphyrinen begleiteten Phylloporphyrins wird das Rohprodukt mit vierprozentiger Salzsäure an der Maschine geschüttelt; es geht mit einem Teil der Beimischungen sehr leicht in Lösung. Die Salzsäure verdünnt man auf 1% Chlorwasserstoff und wäscht dann gründlich mit Aether aus. Durch Neutralisieren wird nunmehr reines Phylloporphyrin aus der Säure abgeschieden.

Um die zweibasischen Porphyrine (Fraktion A) zu reinigen, löse ich sie in heissem Pyridin und fälle mit Eisessig; in der Mutterlauge bleiben grüne Beimischungen und Phylloporphyrin.

2. Am einfachsten gewinnt man ¹⁾ Phylloporphyrin direkt aus Chlorophyll durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf die Temperatur der Rhodophyllin- und Phyllophyllinbildung und durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Säure.

Das als Ausgangsmaterial dienende Rohchlorophyll wurde aus den Extrakten von Brennesseln (100 kg) durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser gefällt und sogleich mit 3 Liter 30prozentiger methylalkoholischer Kalilauge vermischt. Die dickflüssige Masse erhitzte man in 21 Chargen in Autoklaven. Das Reaktionsprodukt ist lediglich durch Versetzen mit Aether und Wasser in Aether übergeführt und mit 20prozentiger Salzsäure zersetzt wor-

¹⁾ Mitgeteilt aus einer unveröffentlichten Untersuchung von R. Willstätter und F. Hocheder.

den. Nach dem Waschen mit Aether gab die saure Lösung beim Verdünnen und Abstumpfen bis auf einen geringen Salzsäuregehalt eine sehr unreine Fällung der schwächer basischen Porphyrine und darauf bei vollständigem Neutralisieren eine annähernd reine Ausscheidung von 46 g Phylloporphyrin.

3. Phylloporphyrin entsteht ferner nach einer später zu veröffentlichenden Untersuchung reichlich aus Phäophytin¹⁾ oder besser aus Phytochlorin bei sechsständigem Erhitzen auf ca. 150° methylalkoholischem Kali.

Die Analysenpräparate waren nach der Reinigung durch Salzsäure aus Aether in violettrot glänzenden zugespitzten Prismen kristallisiert; sie waren aschefrei und wurden im Vakuum bei 100° mit einer kleinen Abnahme leicht konstant.

Präp. A. (Aus Chlorophyllinkalium.)

I. 0,2158 g gaben 0,5962 g CO₂ und 0,1433 g H₂O.

II. 0,2302 g gaben 0,6385 g CO₂ und 0,1472 g H₂O.

III. 0,3311 g gaben 25,25 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

IV. 0,2239 g gaben 17,35 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

V. 0,3582 g gaben 27,80 ccm $\frac{1}{10}$ n NH₃ (nach *Kjeldahl*).

Präp. B. (Aus Phäophytin.)

VI. 0,1121 g gaben 0,3108 g CO₂ und 0,0730 g H₂O.

VII. 0,1380 g gaben 0,3827 g CO₂ und 0,0899 g H₂O.

¹⁾ Nach Versuchen, die Herr Dr. A. Pfannenstiel im Jahre 1905/06 ausgeführt hat.

Berechnet für C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₄ :	Gefunden:							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	75,55	75,35	75,65	—	—	—	75,61	75,63
H	7,14	7,42	7,15	—	—	—	7,29	7,29
N	11,03	—	—	10,62	10,77	10,81	—	—

Bisher sind zwei vollständige Analysen des Phylloporphyrins veröffentlicht worden; *E. Schunck* und *L. Marchlewski*¹⁾ gaben an: C 75,98, H 7,10, N 11,02; *L. Marchlewski* und *St. Piasecki*²⁾: C 74,11, H 7,39, N 10,45.

Beschreibung des Phyllo- und Pyrroporphyrins.

Beide Porphyrine kristallisieren in dunkelroten Prismen mit violetter metallischem Glanz; die Kristalle der Phylloverbindung sind zugespitzt, die des Pyrroporphyrins gerade abgeschnitten. Die Pulver sind bräunlich bordeauxfarben, und zwar das von Phylloporphyrin mehr bläulich, das von Pyrroporphyrin mehr braunlich.

In Aether und kaltem Alkohol oder Holzgeist lösen sich die Substanzen sehr wenig, etwas mehr in heissem Alkohol, unlöslich sind sie in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Chloroform beim Kochen ziemlich leicht (Pyrro leichter), kalt nicht löslich, ähnlich in Aceton. Sehr leicht löslich sind sie in Pyridin.

Unterscheidend ist das Verhalten gegen Eisessig. Phylloporphyrin löst sich nämlich sehr leicht mit dunkelvioletter Farbe und stark violetter Tintierung, das beim Erwärmen verschwindet. Das schwer lösliche Pyrroporphyrin gibt eine nur wenig bläulichrote Lösung, die sich beim Erwärmen nicht ändert. Die Fluoreszenz

¹⁾ Liebigs Annalen, 284, 94 (1894).

²⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1908, 128.

der beiden Porphyrine in Aether ist nur schwach im Vergleich zu derjenigen der Phylline, bei Pyrro aber ganz deutlich, bei Phyllo sehr schwach. Die Lösungen sind bräunlichrot, mit weniger blauer Nuance als Rhodo- und Glaukoporphyrin, und zwar ist die von Pyrroporphyrin brauner.

Basizität. Die charakteristischen Salzsäurezahlen sind für Phylloporphyrin $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$, für Pyrroporphyrin $1\frac{1}{2}$. Unter gleichen Bedingungen gibt die auf dem Wege über ein Salz bereitete ätherische Lösung an 0,5prozentige Salzsäure bei Pyrroporphyrin sehr wenig, bei Phylloporphyrin etwa 4 mal mehr, nämlich an das gleiche Volumen ungefähr die Hälfte ab. Einprozentige Säure nimmt bei Phylloporphyrin fast alles, bei Pyrroporphyrin weniger als die Hälfte aus dem Aether heraus. Zweiprozentige Salzsäure entzieht der Pyrroporphyrinlösung mehr als Zweidrittel.

Die Chlorhydrate von Phyllo- und Pyrrophyrin zeigen denselben grossen Unterschied in der Löslichkeit wie Glauko- und Rhodoporphyrin. Das Salz des Phylloporphyrins ist in Salzsäure sehr leicht löslich, das von Pyrroporphyrin ist in mässig verdünnter Salzsäure unlöslich. Es fiel in feinen Prismen fast vollständig aus sechsprozentiger Salzsäure aus, rascher und quantitativ aus 12 bis 20prozentiger Säure. Aetherhaltige Lösungen geben die Abscheidung erst nach Wegkochen des Aethers.

Die Lösung von Phylloporphyrin in sechsprozentiger Salzsäure zeigt mit zunehmendem Substanzgehalt die Farben blauviolett, dann rotviolett, dann *braunstichig rot* mit *grünlichem Tingieren*; Pyrroporphyrin in Salzsäure ist rot mit nur geringem Blaustich, mit mehr Substanz viel *blauer rot* und *blau* tingierend. Auch in Alkohol zeigen die Chlorhydrate sehr verschiedene Nuancen; namentlich ist der Unterschied deutlich, dass die Phyllo-

porphyrinsalzlösung *grünlich* tingiert; sie ist zwar auch bläulich, aber dunkler als die Pyrroporphyrinlösung, welche helle Kirschaft-Farbe besitzt. Mit überschüssigem Chlorwasserstoff verliert Phylloporphyrin in Alkohol das grünliche Tingieren, die Flüssigkeit wird violett.

Beide Porphyrine lassen sich sehr schön und haltbar ausfärben; aus sehr verdünnt salzsaurer Lösung ziehen sie auf Seide mit wesentlich verschiedener Farbe, nämlich Pyrroporphyrin mit kupfrig roter Farbe, Phylloporphyrin stark dichroitisch. Die Ausfärbung ist in der Uebersicht bronzebraun, in der Aufsicht grünlich bronzefarbig und kupfrigrot.

Die einbasischen Porphyrine reagieren noch mit sehr verdünnten Alkalien quantitativ. 0,01 prozentige Natron- und Kalilauge nehmen aus dem Aether sofort den gesamten Farbstoff. Dabei entstehen in der Durchsicht klare, gelbstichig rote Lösungen; in der Aufsicht bemerkt man beim Schütteln, dass die Flüssigkeit von äusserst kleinen Partikeln erfüllt ist. Zusatz von stärkerer Lauge vermehrt die Fällung, unter dem Mikroskop sind dann deutlich braungelbe Nadeln zu erkennen. Die Alkalisalze gehen weder beim Verdünnen noch Kochen in Lösung. Erst bei ausserordentlich starker Verdünnung der Lauge gehen die Porphyrine durch hydrolytische Spaltung wieder in Aether. Mit Kupfersalz geben die Eisessiglösungen beider Porphyrine schöne Kristallisationen von feinen roten Prismen; die Kupferverbindung des Pyrroporphyrins ist heller als die aus Phylloporphyrin.

Die Eisessiglösung von Pyrroporphyrin nimmt beim Versetzen mit Zinkacetat blaues Tingieren an; schon in der Hitze bildet die Zinkverbindung eine hellrote Ausscheidung von langen Prismen, die ein scharlachrotes Pulver geben. Die Zinkverbindung des Phylloporphyrin

scheidet sich langsamer aus, sie ist etwas leichter löslich; sie kristallisiert in violett glänzenden, dunkleren und derberen Prismen, die in der Durchsicht rot sind und ein bläulich-rotes Pulver geben.

Diese Schwermetallverbindungen sind keineswegs, wie *E. Schunck* und *L. Marchlewski* beim Phylloporphyrin-zink angenommen haben, Salze des Porphyrins; sie enthalten vielmehr das Metall in komplexer Bindung und sie sind freie Carbonsäuren. Sie reagieren nämlich in ätherischer Lösung, die man mit Hilfe ihrer Lösung in Pyridin herstellen kann, wie die Phylline mit Alkalien und Ammoniak unter Salzbildung. Auch die Farbe der ätherischen Lösung ist nicht porphyrinartig, sondern phyllinartig.

Die Zusammensetzung bestätigt diese Annahme von der Konstitution dieser Metallderivate. Nach der Elementaranalyse von *Schunck* und *Marchlewski* enthält Phylloporphyrin nämlich ein Atom Zink auf zwei Atome Sauerstoff, also auf eine Carboxylgruppe. Ich finde auch den Zinkgehalt damit übereinstimmend.

Verbindungen des Pyrroporphyrins.

Chlorhydrate. Ich löse das Porphyrin in konzentrierter Salzsäure und verdünne mit heissem Wasser; beim Erkalten kristallisiert das Salz in sehr feinen, an den Enden zugespitzten, braunen Prismen aus, die in Alkohol leicht löslich sind. Nach wochenlangem Trocknen im Vakuumexsikkator bis zur Konstanz (Gewichtsabnahme 7%) besitzt das Salz ungefähr die Zusammensetzung eines Dichlorhydrates.

0,1884 g gaben 0,1000 g AgCl (nach *Carius*).

	Berechnet für $C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 2HCl$:	Gefunden:
Cl	12,20	13,12

Ein anderes Chlorhydrat entsteht aus der stark sauern Lösung des Porphyrins beim Ausschütteln mit Chloroform. Die Substanz wird in 20prozentiger Salzsäure gelöst (0,4 g in 40 ccm) und mit dem halben Volumen Chloroform durchgeschüttelt; der grösste Teil des Porphyrins geht mit wenig bläustichig hellroter Farbe in das Chloroform. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat gibt die Chloroformlösung beim Einengen im Vakuum eine schöne Kristallisation von violett glänzenden, dünnen rhombenförmigen Täfelchen, die je nach der Dicke in der Durchsicht olivbraun bis rot erscheinen. Nach dem Aufbewahren im Exsikkator bis zur Konstanz (8,76 und 7,65% Gewichtsverlust) enthält das Salz gegen drei Aequivalente Chlorwasserstoff.

I. 0,1840 g gaben 0,1136 g AgCl.

II. 0,1310 g gaben 0,0789 g AgCl.

III. 0,1539 g gaben 0,1004 g AgCl. (Alle nach *Carius*.)

Berechnet für		Gefunden:		
C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₄ · 3HCl:		I.	II.	III.
Cl	17,24	15,24	14,89	16,13

Mit Goldchlorid liefert die salzsaure Lösung in Form einer roten, flockigen Fällung die Verbindung des Porphyrins mit einem Molekül Goldchlorwasserstoffsäure.

Kaliumsalz, C₃₁ H₃₅ N₄ · COOK. Die Suspension von Pyrroporphyrin in absolutem Alkohol (0,8 g in 100 ccm) gab beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (2 ccm) eine Lösung, aus der nach dem Filtrieren und Abkühlen das Salz vollständig in weichen violettbraunen, in der Durchsicht roten Blättchen auskristallisierte; beim Umkristallisieren aus Alkohol, worin sich das Salz in der Hitze ziemlich leicht löst, entstehen scharfe, rhombenförmige Blättchen. Die kristallisierte Substanz wird durch Wasser in Flocken und darauf in neue, heller rotbraune Prismen

verwandelt. Aehnlich wird die alkoholisch-alkalische Lösung des Porphyrins (0,2 g in 100 ccm Alkohol mit 0,5 ccm alkoholischer Lauge) von wenig Wasser (6 bis 20 ccm) vollständig kristallinisch gefällt, mit mehr Wasser (50 ccm) wieder klar und auf weiteren Zusatz (110 ccm) neuerdings flimmernd gefällt. In Wasser ist das Kaliumsalz unlöslich.

Die luftgetrocknete Substanz verlor über Phosphor-pentoxyd 14,82 %, die exsikkatortrockene im Vakuum bei 100° 12,12 %.

0,1062 g gaben 0,0178 g K_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden:
$C_{52}H_{35}O_2N_4K$:		
K	7,16	7,52

Magnesiumsalz $(C_{52}H_{35}O_2N_4)_2Mg$. Die heisse alkoholische Lösung von Pyrroporphyrinkalium gab mit wässriger Chlormagnesiumlösung eine rote, flockige Fällung; aus dem erkalteten Filtrat schied sich noch mehr Magnesiumsalz kristallinisch aus; es ist unlöslich.

0,2186 g gaben beim Veraschen 0,0091 g MgO ; diese gaben 0,0254 g $MgSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{64}H_{70}O_4N_8Mg$:		
Mg	2,34	} 2,51 } 2,36

Methylester, $C_{51}H_{35}N_4 \cdot COOCH_3$. Beim Kochen mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure wird Pyrroporphyrin leicht verestert. Der Ester wurde in Aether übergeführt und mit 0,1 prozentiger Lauge zur Entfernung unveränderten Porphyrins durchgeschüttelt. Beim Konzentrieren der Lösung (auf 50 ccm) und Abkühlen kristallisierte der Ester in spindelförmigen Kristallen aus. Für die Analyse aus Aether umkristallisiert, bildet der Ester lange

Prismen. In seiner Löslichkeit weicht er von der Carbon- säure stark ab; schon in der Kälte ist er sehr leicht lös- lich in Chloroform, Aceton, Eisessig (in Essigester heiss sehr leicht), in Aether ziemlich leicht, in Alkohol nur in der Hitze ein wenig löslich.

Der Ester ist ein wenig schwächer basisch als das Porphyrin. Von alkoholischem Kali wird er leicht verseift.

0,1102 g gaben 0,3062 g CO₂ und 0,0737 g H₂O.

	Berechnet für C ₃₃ H ₃₈ O ₂ N ₄ :	Gefunden:
C	75,82	75,78
H	7,33	7,48

Acetylverbindung, C₃₁H₃₅N₄ · COOCOCH₃. Pyrro- porphyrin löst sich leicht in heissem Essigsäureanhydrid. Nach kurzem Kochen und Einengen der leuchtend roten Lösung kristallisierte das Porphyrinderivat aus und es wurde für die Analyse nochmals aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Das gefundene Atomverhältnis:

30 : 4,05 N : 34,41 C : 38,31 H

beweist das Vorliegen eines gemischten Anhydrides von Pyrroporphyrin und Essigsäure.

I. 0,2359 g gaben 0,6420 g CO₂ und 0,1464 g H₂O.

II. 0,2424 g gaben 17,79 ccm ¹/₁₀ n NH₃ (nach *Kjeldahl*):

	Berechnet für C ₃₄ H ₃₈ O ₃ N ₄ :	Gefunden:	
		I.	II.
C	74,14	74,23	—
H	6,96	6,94	—
N	10,18	—	10,20

Die Acetylverbindung kristallisiert in rhombenförmigen Blättchen und in teils langen, teils breiten Prismen; die Kristalle sind in der Durchsicht rot. In Chloroform, Ace- ton und in Benzol löst sich die Substanz schon in der Kälte sehr leicht, auch in Essigester recht leicht, in Aether

zwar träge, aber beträchtlich, in Alkohol nur in der Hitze ein wenig, in Petroläther ist sie unlöslich.

In der Basizität gleicht das Anhydrid dem Methyl ester. Die ätherische Lösung reagiert nicht mit verdünnter Natronlauge wie die des freien Porphyrins.

Salze des Phylloporphyrins.

Chlorhydrat. Aus 20prozentiger Salzsäure wird das Phylloporphyrinsalz vom Chloroform mit dunkelrotvioletter Farbe extrahiert; aus der konzentrierten Lösung kristallisieren violett glänzende vierseitige Prismen, die in Alkohol leicht löslich sind. Das Salz ist nur im Vakuumexsikkator zur Konstanz getrocknet worden (Abnahme der lufttrockenen Präparate 6,85 und 6,79 %).

I. 0,1540 g gaben 0,1012 g AgCl.

II. 0,1531 g gaben 0,1066 g AgCl (nach *Carius*).

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 3HCl$:	I.	II.
Cl	17,24	16,25	17,22

Magnesiumsalz $(C_{32}H_{35}O_2N_4)_2Mg$. Phylloporphyrin wurde in Alkohol auf Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge in der Wärme gelöst und das Magnesiumsalz mit wässriger Magnesium-Chloridlösung in bräunlichroten Flocken gefällt. Als Porphyrinsalz bildet es keine ätherlöslichen Salze.

0,1423 g (im Vakuum bei 100° getrocknet) gaben beim Veraschen 0,0053 g MgO.

	Berechnet für $C_{64}H_{70}O_4N_8Mg$:	Gefunden:
Mg	2,34	2,24



Ich, Hermann Fritzsche, wurde geboren am 30. November 1884 in Glarus als Sohn des Spitalarztes Dr. med. Christian Friedrich Fritzsche. Mit zwölf Jahren trat ich in die Gymnasialabteilung der dortigen Sekundarschule ein. Da diese Anstalt nur vier Jahresklassen besitzt, verbrachte ich die letzten zweieinhalb Jahre der Gymnasialzeit an der Kantonsschule in Zürich und erlangte im Herbst 1903 das Reifezeugnis. Sofort begann ich das Studium der Chemie an der Eidg. polytechnischen Schule und führte es ununterbrochen an dieser Anstalt zu Ende. Im Herbst 1905 bestand ich die Uebergangsdiplomprüfung und erhielt im Frühjahr 1907 das Diplom als technischer Chemiker. Zur weitem Ausbildung im Gebiete der organischen Chemie arbeitete ich zweieinhalb Jahre als Assistent im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. *Willstätter*. Während dieser Zeit entstand die vorliegende Arbeit.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Theoretischer Teil.	
Die Phylline	10
Die Porphyrine	15
Ueber die Zusammensetzung der Abbauprodukte	19
Experimenteller Teil.	
<i>A. Phylline.</i>	
I. Tricarbonsäuren	27
Chlorophyllinkalium aus kristallisiertem Chlorophyll	27
Chlorophyllinkalium aus Rohlösungen von amorphem Chlorophyll	30
Chlorophyllinkalium aus Chlorophyllinester	33
Chlorophyllintrimethylester aus kristallisiertem Chlorophyll	35
Chlorophyllintrimethylester aus amorphem Chlorophyll	37
II. Dicarbonsäuren	39
Glaukophyllin	39
Rhodophyllin	48
III. Monocarbonsäuren	52
Pyrrophyllin	52
Phyllophyllin	61
<i>B. Porphyrine.</i>	
I. Dicarbonsäuren	70
Glaukoporphyrin	70
Rhodoporphyrin	73
II. Monocarbonsäuren	77
Pyrroporphyrin	77
Phylloporphyrin	79

