

Blutfarbstoff und Chlorophyll.

Priv.-Doz. Dr. A. TREIBS,

(Eingeg. 3. April 1934.)

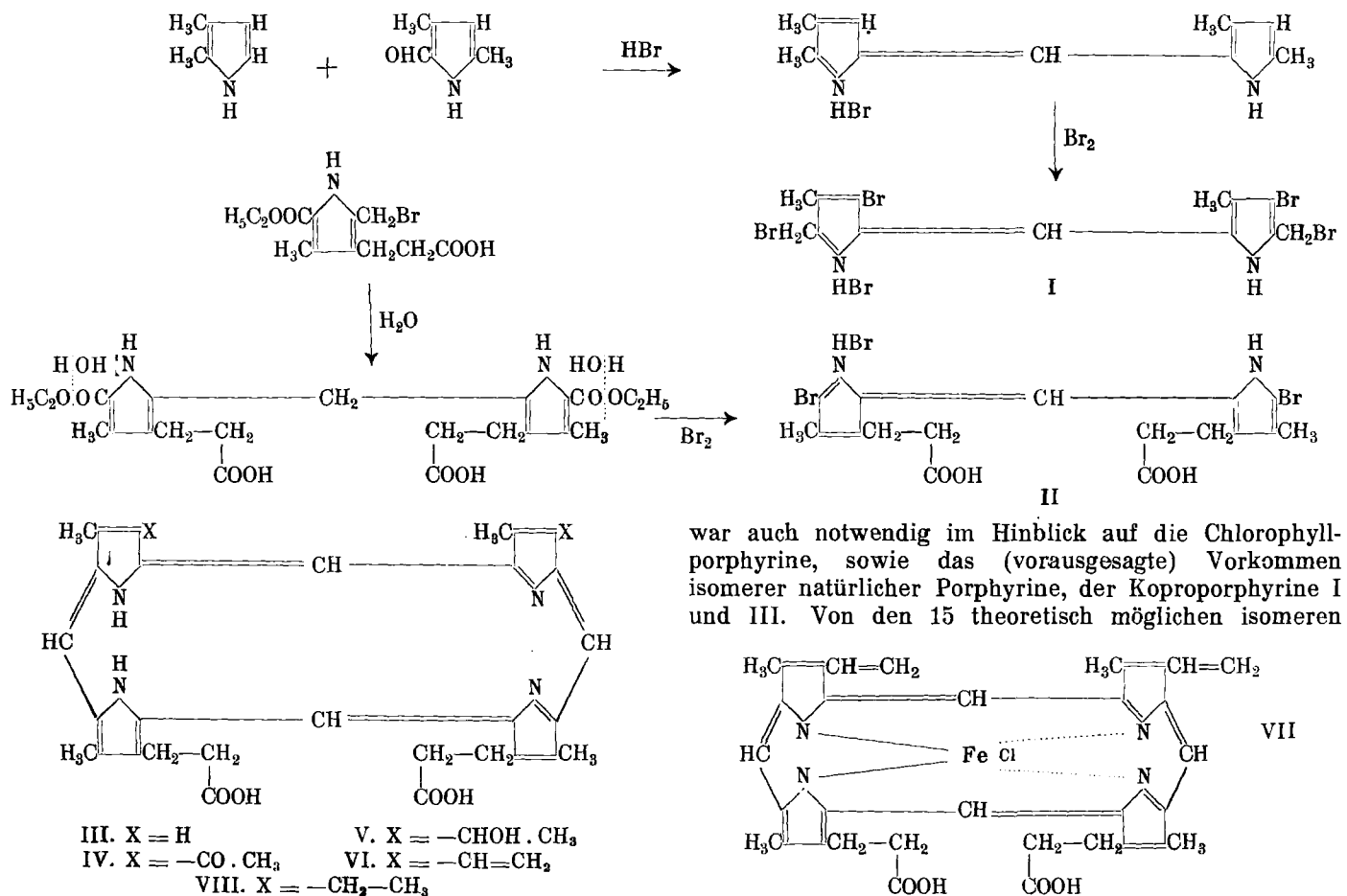
Organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule München.

Inhalt: Hämin. — Bilirubin. — Chlorophyll. — Chlorophyll b.

Die Probleme der Konstitutionsaufklärung des Hämins und Chlorophylls sind vor allem durch die Arbeiten von *H. Fischer* in den letzten Jahren fast restlos gelöst worden¹⁾. *H. Fischer* und *K. Zeile* haben Hämin synthetisiert. Eisenkomplexsalze von Porphyrinen liegen einer Reihe von Oxydationskatalysatoren zugrunde (vgl. Abschn. II, 6), Porphyrine spielen im normalen und pathologischen Stoffwechsel von Tier und Pflanze eine wichtige Rolle. In dieser Hinsicht ist der rein chemischen Forschungsarbeit in Verbindung mit der physiologischen noch ein reiches Betätigungsfeld offen.

Hämin.

Die wesentlichen Befunde, die zur Konstitution des Hämins führten, finden sich in der Zusammenfassung von *H. Fischer*²⁾, ebenso die grundlegenden Methoden der Porphyrinsynthesen. Der synthetische Aufbau³⁾ führt zunächst über das Deuteroporphyrin⁴⁾ (III), dessen Eisen-salz bei protrahierter Fäulnis aus Hämin entsteht.



Die beiden Pyrromethene I und II werden mit Bernsteinsäure verschmolzen, wobei Porphyrinbildung erfolgt und Ersatz der β -ständigen Br-Atome durch H stattfindet.

¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung von *H. Fischer*, diese Ztschr. 44, 617 [1931]; s. auch 43, 323 [1930]; 44, 463 [1931]; 46, 368 [1933]; Journ. chem. Soc. London, Februar 1934.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2611 [1927]; vgl. *H. Fischer* u. *A. Treibs*, Farbstoffe mit Pyrrolkernen. In Oppenheimers Handb. d. Biochem. d. Menschen u. d. Tiere. 2. Aufl. Erg.-Bd. 1930 und *H. Fischer*, Erg.-Werk 1, 247 [1933].

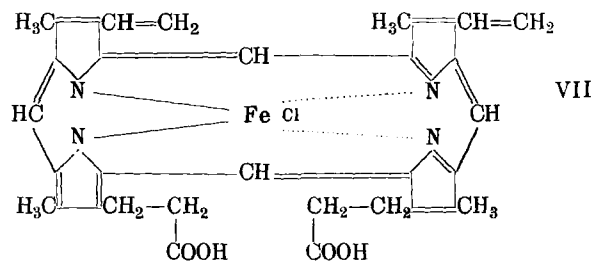
³⁾ *H. Fischer* u. *K. Zeile*, LIEBIGS ANN. 468, 98 [1929].

⁴⁾ *H. Fischer* u. *A. Kirstahler*, ebenda 466, 178 [1928].

Mit Essigsäure-anhydrid unter der katalytischen Wirkung von SnCl₄ lassen sich in das Fe-Komplexsalz 2 CH₃CO-Gruppen in β -Stellung einführen (IV), die durch Kochen mit alkoholischem KOH zu CH₃CHOH- reduziert werden, wobei Hämatoporphyrin (V) entsteht, das erste von *Hoppe-Seyler* entdeckte Porphyrin. Durch Erhitzen im H.-V. werden daraus zwei H₂O abgespalten unter Ausbildung von CH₂=CH- Resten, in das gebildete Protoporphyrin (VI) wird Fe komplex eingeführt zum Hämin (VII).

Die Methoden der Porphyrin-Synthesen sind ganz allgemein anwendbar, sie führen unter Variation der β -Substituenten zu den theoretisch voraus-zusehenden Porphinderivaten. So sind durch *H. Fischer* und seine Mitarbeiter in Ergänzung der schon vor der Berichtsperiode erfolgten Synthesen zahlreiche weitere Porphyrine gewonnen worden und die Isomeriemöglichkeiten⁵⁾ der Porphyrin-Reihe restlos geklärt worden. Das

war auch notwendig im Hinblick auf die Chlorophyllporphyrine, sowie das (vorausgesagte) Vorkommen isomerer natürlicher Porphyrine, der Koproporphyrine I und III. Von den 15 theoretisch möglichen isomeren



Mesoporphyrinen (VIII) sind 12 synthetisiert worden⁶⁾, sämtliche 4 Koproporphyrine und 8 Tetramethyl-triäthyl-monocarbonsäureporphine.

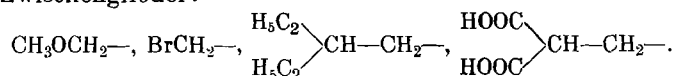
Dabei treten oft schwierige Aufgaben der Trennung mehrerer Porphyrine auf, die durch Ausnutzung der fraktionierten Salzbildung mit Säuren (Salzsäurefraktionierung nach *Willstätter-Mieg*) und Alkalien und mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeiten der Alkalisalze durchführbar sind. Analytisch nicht mehr lösbare Fragen

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 44, 620 [1931].

⁶⁾ *H. Fischer* u. *A. Kirrmann*, LIEBIGS ANN. 475, 266 [1929].

konnten mit Hilfe der Synthese geklärt werden; das Hämaporphyrin *Willstätters* wurde so als ein Gemisch mehrerer Porphyrine erkannt⁷⁾.

Die Einführung von Seitenketten konnte auch auf weitere Porphyrine und andere Reste, vor allem CH_3OCH_2 — mittels Chlormethyläther, ausgedehnt werden. So konnte das Chlorophyll-Porphyrin Pyrroporphyrin (XVI) durch Einfügung einer CH_3CH_2 -Gruppe in die theoretisch zu fordernde Porphin-monopropionsäure übergeführt werden⁸⁾, durch Einführung des Restes $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2$ — in Mesoporphyrin der Blutfarbstoffreihe über folgende Zwischenglieder:



Damit war die prinzipiell gleiche Anordnung der Seitenketten in Hämin und Chlorophyll bewiesen^{8, 9)}. Weiter wurde ein zweites Isomeres der theoretisch möglichen 15 Hämine¹⁰⁾, sowie ein methyl-homologes Hämin¹¹⁾ synthetisiert, außerdem das Proto-ätioporphyrin, die Stammsubstanz des Hämins¹²⁾.

Der Reaktionsmechanismus der Fe-Komplexsalzbildung von Porphyrinen ist durch *H. Fischer*, *A. Treibs* und *K. Zeile*¹³⁾ dahin aufgeklärt worden, daß nur mit Ferrosalz Komplexbildung erfolgt. Es entstehen sehr labile Komplexe mit zweiwertigem Fe, Häme, die isoliert wurden; sie werden durch Säuren leicht gespalten, durch Oxydationsmittel, auch Luftsauerstoff, leicht zu den stabilen, wohlbekannten dreiwertigen Komplexen oxydiert. Das mehrfach behauptete Vorkommen verschiedener Modifikationen von Hämin und Protoporphyrin konnte auch widerlegt werden¹⁴⁾, es handelt sich z. T. um Derivate, z. T. um verschiedene Kristallausbildungen. Die lange angenommene Ver-

als 1 Mol Methyl-methoxyäthyl-maleinimid bei der Oxydation des Tetramethylhämatoporphyrins und den Nachweis der Entstehung des Di-Br-deuteroporphyrins (in Formel III $\text{X}=\text{Br}$) bei der Bromierung des Hämatoporphyrins¹⁵⁾.

K. Zeile hat Stickstoffbasen an die ungesättigten Seitenketten des Protoporphyrins angelagert und eine Reihe von Porphyrin-Peptiden gewonnen¹⁶⁾. *W. Langenbeck*¹⁷⁾ stellte Molekülverbindungen von Hämatin mit verschiedenen Imidazolen her.

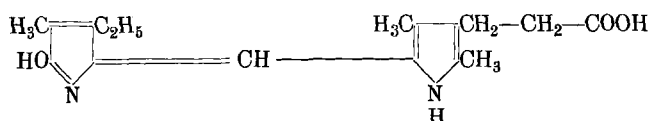
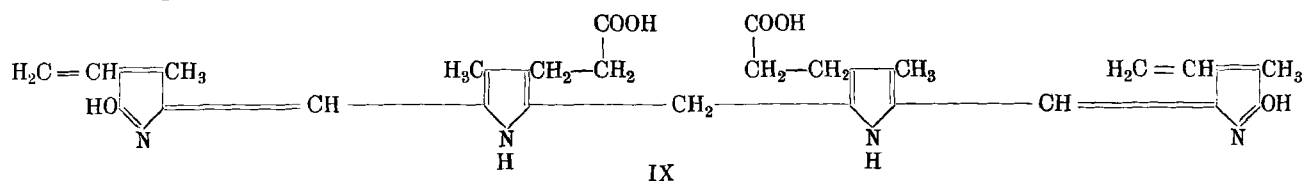
Das Spirographishämin aus dem Borstenwurm *Spirographis* von *O. Warburg* und *E. Negelein*¹⁸⁾ ist die Fe-Komplexverbindung eines Porphyrins mit 5 O-Atomen, das 2 COOH - und eine CO -Gruppe enthält, die Oxim bildet. Es scheint dem Chlorophyll b nahezustehen.

Koproporphyrin kommt vornehmlich als Isomeres I vor, neuerdings ist jedoch auch Koproporphyrin III mehrfach gefunden worden; seine Entstehung aus Hämin ist als möglich anzusehen, während I sich von einem Isomeren des Hämins herleiten müßte, das in der Natur noch nicht aufgefunden ist. Sehr instruktiv ist das Beispiel der Hefe, in der neben normalem Hämin Koproporphyrin I, besonders nach Autolyse, in beträchtlichen Mengen nachweisbar ist.

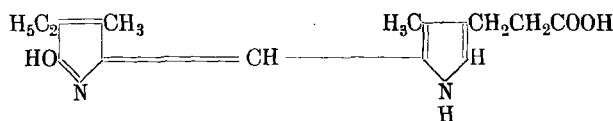
Die Methode von *H. Fink* und *W. Hoerbuerger*¹⁹⁾ der Messung von Fluoreszenz-kurven in Abhängigkeit vom pH dürfte für die Identifizierung kleinster Porphyrinmengen noch sehr wertvoll werden.

Bilirubin.

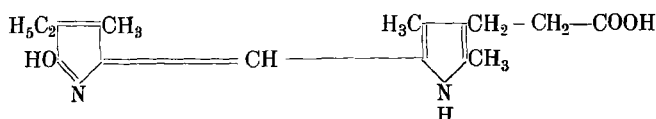
Die Beziehungen des Bilirubins zum Hämin finden ihren Ausdruck in der Bilirubinformel (IX) von *W. Siedel* und *H. Fischer*²⁰⁾.



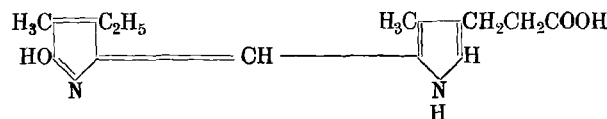
X. Xanthobilirubinsäure.



XI. Iso-neoxanthobilirubinsäure.



XII. Iso-xanthobilirubinsäure.



XIII. Neo-xanthobilirubinsäure.

schiedenheit der beiden ungesättigten Seitenketten des Hämins war nach der Synthese nicht mehr aufrechtzuhalten, auch diese analytischen Unstimmigkeiten wurden beseitigt, vor allem durch die Isolierung von mehr

Es entsteht im Organismus durch oxydative Herauslösung der die beiden basischen Pyrrolkerne verknüpfenden Methinbrücke. Die durch Resoreinschmelze²¹⁾ des Mesobilirubins erhaltenen Verbindungen bzw. ihre Oxydationsprodukte wurden als Gemisch von X, XI, XII und XIII erkannt. XI und XIII konnten mit Formaldehyd zu vierkernigen, bilirubinoiden Verbindungen, Isomeren des Mesobilirubins (statt $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ — in For-

⁷⁾ *H. Fischer* u. *A. Kirstahler*, Ztschr. physiol. Chem. 198, 43 [1931].

⁸⁾ *H. Fischer*, *K. Weichmann* u. *K. Zeile*, LIEBIGS ANN. 475, 241 [1929].

⁹⁾ *H. Fischer* u. *H. J. Riedl*, ebenda 482, 214 [1930]; 486, 178 [1931].

¹⁰⁾ *H. Fischer* u. *L. Nüßler*, ebenda 491, 462 [1931].

¹¹⁾ *H. Fischer* u. *M. Dürr*, ebenda 500, 107 [1933].

¹²⁾ *H. Fischer*, *A. Kirstahler* u. *B. v. Cychlinski*, ebenda 500, 1 [1933]. ¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 195, 1 [1931]; 212, 26 [1932].

¹⁴⁾ *H. Fischer*, *G. Hummel* u. *A. Treibs*, LIEBIGS ANN. 471, 237 [1929]. *H. Fischer*, *A. Treibs* u. *K. Zeile*, Ztschr. physiol. Chem. 193, 138 [1930].

¹⁵⁾ *H. Fischer*, *A. Treibs* u. *G. Hummel*, Ztschr. physiol. Chem. 185, 33 [1929].

¹⁶⁾ Ebenda 207, 35 [1932]; 218, 52 [1933].

¹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 842 [1932].

¹⁸⁾ Biochem. Ztschr. 202, 202 [1928]; 214, 64 [1929]; 244, 10 [1932]; diese Ztschr. 45, 350 [1932].

¹⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 218, 181 [1933].

²⁰⁾ Ebenda 214, 145 [1933].

²¹⁾ *H. Fischer* u. *R. Heß*, ebenda 194, 193 [1930].

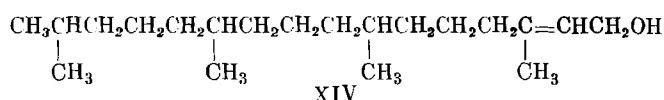
mel IX CH_3CH_2 —) kondensiert werden²²⁾. Die Oxy-pyrromethene sind der Synthese durch Umsetzung der Br-Derivate mit Alkoholat oder mit Na-Acetat zugänglich²³⁾, außerdem durch Methen-kondensation der durch H_2O_2 -Oxydation erhältlichen Oxyppyrole²⁴⁾.

Als biologische Abbauprodukte des Hämins sind das von *Lemberg*²⁵⁾ isolierte Oocyan der Vogeleierschalen, das Uteroverdin der Hundeplocenta, vielleicht auch die von *Watson*²⁶⁾ gewonnenen Farbstoffe Sterkobilin aus menschlichem Kot und Harnurobin zu betrachten.

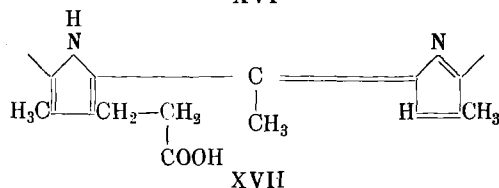
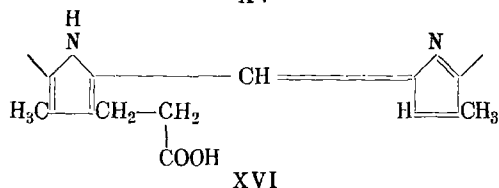
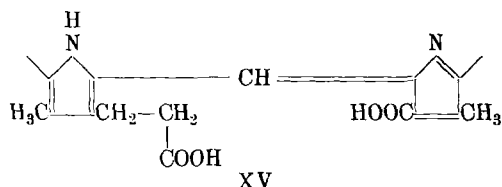
Nach *Lemberg*²⁷⁾ sind den Bilirubinoiden auch die Farbstoffkomponenten der Chromoproteide der Rotalgen zuzurechnen, die bei der Assimilation beteiligt zu sein scheinen.

Chlorophyll.

Die analytisch-synthetisch bewiesene Konstitution des Phytols (XIV) konnten *F. G. Fischer* und *Löwenberg*²⁸⁾ durch Synthese bestätigen.



Der alkalische Abbau von Chlorophyll a und b bzw. der entsprechenden Mg-freien Verbindungen Phäophytin a und b führt nach *A. Treibs* und *E. Wiedemann*²⁹⁾ zu 4 verschiedenen Porphyrinen, Verdop., Rhodop.³⁰⁾ (XV), Pyrrop.³¹⁾ (XVI) und Phyllop.³²⁾ (XVII).



Die Decarboxylierung der 3 letzteren durch Brenzreaktion ergibt nach *H. Fischer* und *A. Treibs*³³⁾ die entsprechenden beiden Ätioporphyrine, ihre Konstitution ist durch Abbau und Synthese bewiesen. Durch Synthese

²²⁾ *H. Fischer* u. *Früwis*, Ztschr. physiol. Chem. **195**, 95 [1931].

²³⁾ *H. Fischer* u. *E. Adler*, ebenda **197**, 240 [1931]; **200**, 215 [1931]; **206**, 188 [1932]; **210**, 160 [1932].

²⁴⁾ *H. Fischer*, *T. Joshioka* u. *P. Hartmann*, ebenda **212**, 146 [1932].

²⁵⁾ *LIEBIGS Ann.* **477**, 196 [1930]; **488**, 74 [1931]; **499**, 25 [1932].

²⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **204**, 57 [1932]; **208**, 101 [1932]; **221**, 145 [1933].

²⁷⁾ *LIEBIGS Ann.* **461**, 46 [1928]; **477**, 196 [1930]; **505**, 151 [1933].

²⁸⁾ Ebenda **475**, 183 [1929]. ²⁹⁾ Ebenda **471**, 146 [1929].

³⁰⁾ *H. Fischer*, *G. Hummel* u. *A. Treibs*, ebenda **471**, 237 [1929].

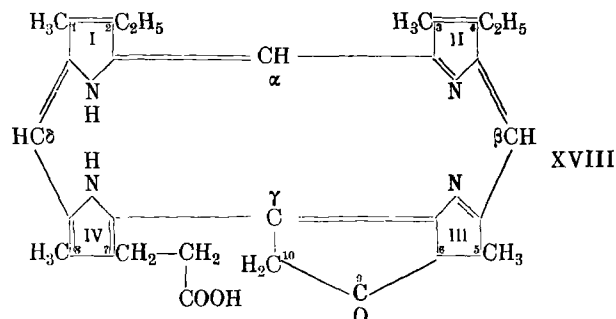
³¹⁾ *H. Fischer*, *H. Berg* u. *A. Schormüller*, ebenda **480**, 109 [1930].

³²⁾ *H. Fischer* u. *H. Helberger*, ebenda **480**, 235 [1930]. *H. Fischer*, *W. Siedel* u. *L. Le Thierry d'Ennequin*, ebenda **500**, 137 [1933].

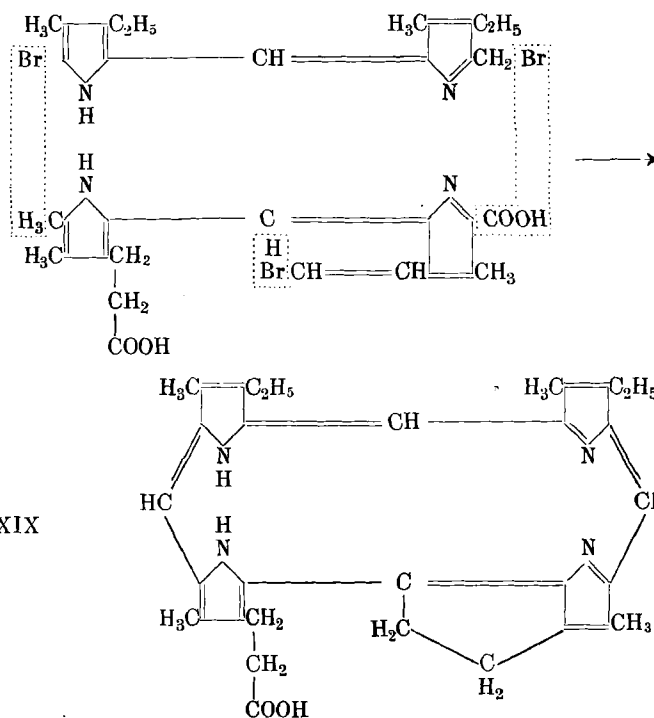
³³⁾ Ebenda **473**, 211 [1929]; **482**, 189, 232 [1930].

zahlreicher Isomeren sind die Isomerieverhältnisse geklärt; außerdem sind die in experimenteller Hinsicht zur Trennung und Unterscheidung unerlässlichen Methoden vollkommen ausgearbeitet, von besonderer Bedeutung sind die Esterschmelzpunkte, die Salzsäurezahlen, die Absorptionsspektren.

Ein wichtiger Befund war dann die Gewinnung des Phylloerythrins (XVIII) aus Phäophytin und Phäophorbid a durch Behandeln mit Säuren³⁴⁾.



Phylloerythrin ist ein weitverbreitetes biologisches Abbauprodukt des Chlorophylls. *Marchlewski* hat die empirische Zusammensetzung erkannt³⁵⁾. In der Folge wurde durch *H. Fischer* die Oxim-bildung erzielt, eine Reaktion, die allgemein bei Carbonylverbindungen der Chlorophyllreihe eintritt und zu ihrem Nachweis von Bedeutung ist. Durch alkalischen Abbau entstanden daraus dann XV, XVI, XVII, woraus obige Formel XVIII abgeleitet werden konnte. Die Synthese durch *H. Fischer* und *J. Riedmair*³⁶⁾ erbrachte die Bestätigung, nachdem



(Die Hydrierung des isocyclischen Ringes erfolgt spontan durch Nebenreaktion.)

die Synthese des daraus mit Hydrazin-Alkoholat erhaltenen³⁷⁾ Desoxophyllerythrins (XIX) vorausgegangen war. Die Oxydation zum Phylloerythrin erfolgt mit Oleum und Schwefel.

³⁴⁾ *H. Fischer* u. *O. Moldenhauer*, *LIEBIGS Ann.* **481**, 132 [1930]. *H. Fischer* u. *O. Süss*, ebenda **482**, 225 [1930].

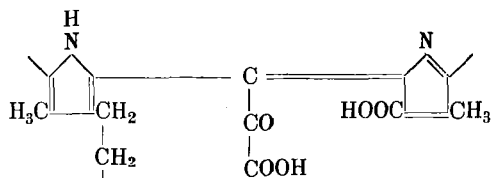
³⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **185**, 8 [1929].

³⁶⁾ *LIEBIGS Ann.* **497**, 181 [1932]; **499**, 288 [1932]; **490**, 91 [1931]. Vgl. auch *H. Fischer*, *M. Speitmann* u. *H. Meth*, ebenda **508**, 154 [1934].

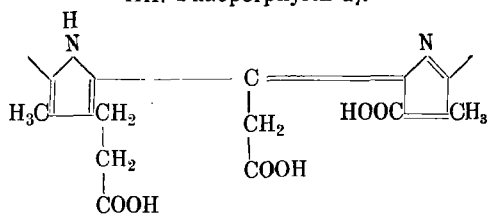
³⁷⁾ Ebenda **485**, 1 [1931].

Desoxyphyllerythrin und das zugehörige Ätioporphyrin sind die eigentlichen Grundsubstanzen der Chlorophylle, ihr weitverbreitetes Vorkommen in Bitumen und im Erdöl ist kürzlich von *A. Treibs*³⁸⁾ gezeigt worden.

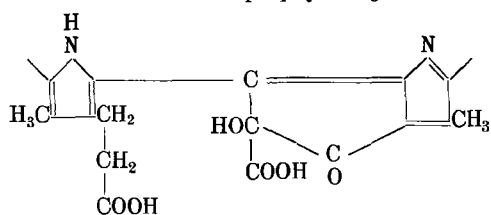
Durch milde Behandlung mit Jodwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen³⁹⁾ entstehen aus dem grünen, durch saure Verseifung des Phäophytins erhaltenen Phäophorbid a (das somit den isocyclischen Ring noch enthält) sowie dem durch alkalische Verseifung entstandenen Chlorin e zwei Reihen von Porphyrinen. Dabei verursachen Oxydationsprozesse mit Luft-Sauerstoff oder Jod den verschiedenen O-Gehalt, der bei der Namengebung im Index angezeigt wird.



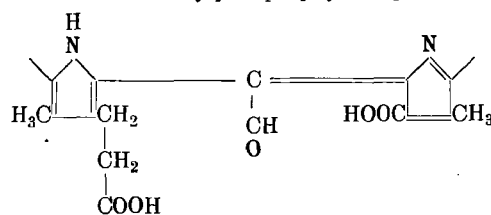
XX. Phäoporphyrin a₇.



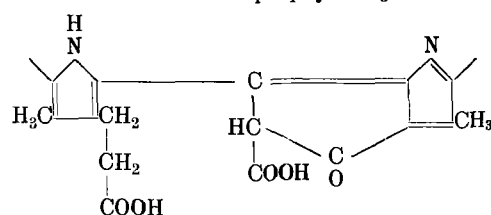
XXI. Chloroporphyrin e₆.



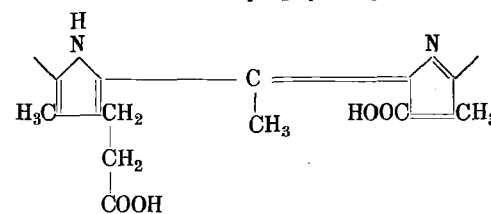
XXII. Oxy-phäoporphyrin a₅.



XXIII. Chloroporphyrin e₅.



XXIV. Phäoporphyrin a₅.

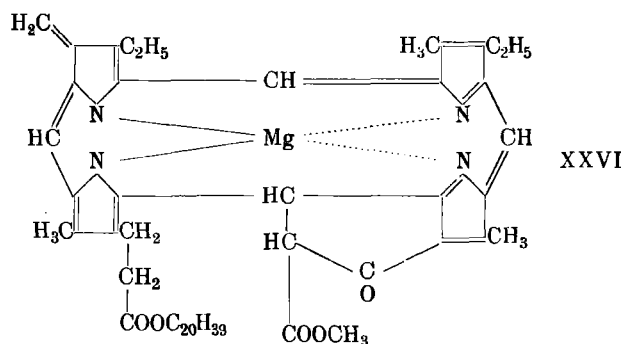


XXV. Chloroporphyrin e₄.

XXI und XXIV können — durch Ringschluß mit Pyridin-Soda, Ringöffnung mit methylalkoholischem KOH — gegenseitig ineinander übergeführt werden⁴⁰⁾. XX bildet Keton-lactone mit der 6-ständigen Carboxylgruppe.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse gab auch die Lösung des Problems der Allomerisation des Chlorophylls. Es spielt sich eine Dehydrierung und Oxydation am C₁₀ ab⁴¹⁾, die mittels Chinon in alkoholischer Lösung nachgeahmt werden kann, durch HJ entstehen dann XX und XXII. *Conant* stellte den Verbrauch eines Moleküles Sauerstoff dabei fest⁴²⁾. Auch die Vorgänge bei der Phasenprobe, Farbumschläge mit methylalkoholischem KOH, sind in dieser Weise zu erklären⁴³⁾.

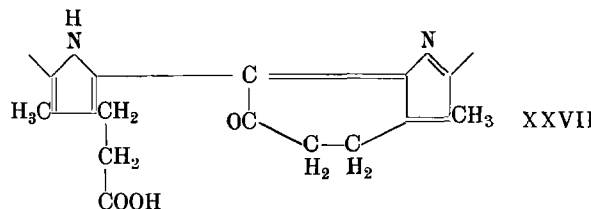
Das Gesamtergebnis der Untersuchung wurde von *H. Fischer*, *J. Riedmair* und *J. Hasenkamp*⁴⁴⁾ in die Formel XXVI des Chlorophylls a zusammengefaßt.



Der hydrierte Zustand des γ -Brückenatoms verursacht die grüne Farbe, im Gegensatz zur roten der Porphyrine und ist ebenso wie die semicyclische Methylengruppe, deren Lage noch nicht endgültig feststeht, Ursache der Labilität. Durch J-Oxydation gehen die grünen Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung in Oxy-porphyrine über, die als Aldehyde zu deuten sind.

Nach *A. Stoll* und *E. Wiedemann*⁴⁵⁾ sind Chlorophyll a und b optisch aktiv.

Der isocyclische Ring wird durch eine eigenartige Methanolyse mit Methylalkohol-Diazomethan aufgespalten⁴⁶⁾, unter Bildung von Chlorin-e-Trimethylester. Grüne Verbindungen, Chlorine, entstehen ganz allgemein aus Porphyrin-Fe-salzen unter der Einwirkung von Alkoholat⁴⁷⁾, rote, Rhodine, die den Verbindungen der b-Reihe ähnlich sind, mit Wasserentziehungsmitteln. Aus Mesorhodin (XXVII) konnten *H. Fischer* und *J. Ebersberger*⁴⁸⁾ durch Permanganat-Oxydation Chloroporphyrin e₅ und andere Chlorophyllporphyrine gewinnen und so den Übergang von der Häminreihe zur Chlorophyllreihe auch in anderer Richtung verwirklichen.



³⁸⁾ LIEBIGS Ann. 509, 103 [1934], und ebenda, im Druck.

³⁹⁾ *H. Fischer* u. *R. Bäumler*, ebenda 474, 65 [1929]. *H. Fischer* u. *O. Moldenhauer*, ebenda 476, 54 [1930]. *H. Fischer*, *L. Filser*, *W. Hagert* u. *O. Moldenhauer*, ebenda 490, 1 [1931]. *H. Fischer*, *L. Filser* u. *E. Plötz*, ebenda 495, 1 [1932].

⁴⁰⁾ *H. Fischer*, *O. Süss* u. *G. Klebs*, LIEBIGS Ann. 490, 38 [1931].

⁴¹⁾ Ebenda 490, 38 [1931].

⁴²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 359, 382 [1931].

⁴³⁾ *H. Fischer* u. *J. Riedmair*, LIEBIGS Ann. 506, 107 [1933].

⁴⁴⁾ Ebenda 508, 224 [1934].

⁴⁵⁾ Helv. chim. Acta 16, 307 [1933].

⁴⁶⁾ LIEBIGS Ann. 506, 107 [1933].

⁴⁷⁾ *H. Fischer* u. *H. Hellberger*, ebenda 471, 185 [1929].

⁴⁸⁾ Ebenda 509, 19 [1934].

Unstabile Chlorine anderer Art erhielt Conant⁴⁹⁾, sie gehen über in braunrote Farbstoffe der Purpurinreihe. Ein modifiziertes, um 2 H ärmeres Porphinsystem liegt dem Verdoporphyrin und Pseudoverdoporphyrin zugrunde⁵⁰⁾. Über Sulfoverbindungen der Chlorophyllporphyrine vgl.⁵¹⁾.

Methodisch wichtig ist die kalorimetrische Analyse, die A. Stern und G. Klebs⁵²⁾ auf Chlorophyll-derivate angewandt haben, sie zeigt elementar-analytisch nicht erfaßbare Unterschiede und Übereinstimmungen auf.

Die Einwände gegen die Auffassung des Chlorophylls a im obigen Sinne, die A. Stoll und E. Wiedemann⁵³⁾ in einer Reihe von Veröffentlichungen vorbrachten, sind von ihnen neuerdings zurückgezogen worden⁵⁴⁾.

Über eine Vorstufe des Chlorophylls in der Pflanze, Protochlorophyll, vgl. die Zusammenfassung von K. Noack und W. Kiessling⁵⁵⁾.

H. Fischer und G. Spielberger⁵⁶⁾ ist neuerdings die Teilsynthese des Chlorophyllid a gelungen, wodurch die Beziehung zum Phäophorbid a als dessen Mg-Komplexsalz geklärt ist.

Chlorophyll b.

Der alkalische Abbau hatte das gleiche Ergebnis wie bei der Komponente a⁵⁷⁾. J. B. Conant, E. Dietz, T. H. Werner⁵⁸⁾ sowie O. Warburg, W. Christian und E. Negelein⁵⁹⁾ haben Porphyrine mit 3 und 6 O-Atomen erhalten und die Ketonnatur je eines O-Atoms gezeigt.

⁴⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 359 [1931].

⁵⁰⁾ A. Treibs u. F. Herrlein, LIEBIGS ANN. 506, 1 [1933]. H. Fischer u. E. Lakatos, ebenda 506, 123 [1933].

⁵¹⁾ A. Treibs, ebenda 506, 196 [1933].

⁵²⁾ A. Treibs, ebenda 505, 295 [1933].

⁵³⁾ Naturwiss. 20, 628, 706, 791, 889 [1932]. Helv. chim. Acta 15, 1128, 1280 [1932]; 16, 183, 739 [1932].

⁵⁴⁾ Helv. chim. Acta 17, 163 [1934].

⁵⁵⁾ Diese Ztschr. 44, 93 [1931].

⁵⁶⁾ LIEBIGS ANN., im Druck.

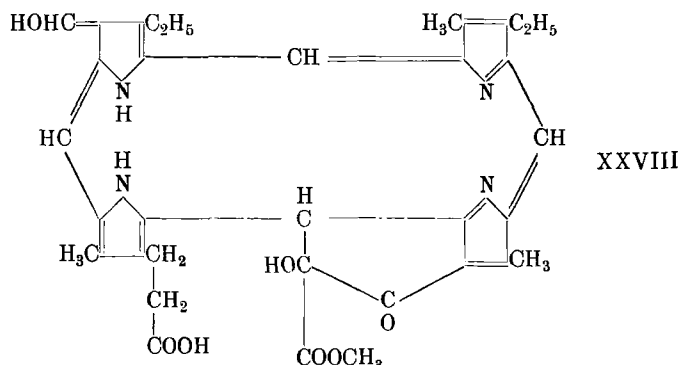
⁵⁷⁾ A. Treibs, E. Wiedemann, ebenda 471, 146 [1929].

⁵⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4436 [1931].

⁵⁹⁾ Biochem. Ztschr. 235, 240 [1931]; 244, 9 [1932].

Weitere Porphyrine sind von H. Fischer und Mitarbeitern⁶⁰⁾ gewonnen worden.

Besonders bemerkenswert ist die Übertragung der Oxoreaktion⁶¹⁾ auf Rhodin g, die unter Verschwinden der Carbonylgruppe zu Rhodinporphyrin g₃, einer Tetracarbonsäure führt, die nach Decarboxylierung und Bromierung ein Di-Br-pyrrophorphyrin ergibt⁶²⁾. Als vorläufige Formel des Phäophorbids b wird XXVIII aufgestellt.



Die Stellung der Oxymethylengruppe ist noch nicht völlig sicher, auch die Lage der Doppelbindungen teilweise willkürlich. A. Stoll und E. Wiedemann⁶³⁾ haben die zweite Carbonylgruppe durch Isolierung eines Dioxims bestätigt. Der isocyclische Ring in gleicher Anordnung wie bei der Komponente a geht hervor aus der gleichartigen Reaktion mit Diazomethan-Methylalkohol, wobei durch Methanolyse Rhodin-g-trimethylester entsteht.

E. Winterstein und G. Stein⁶⁴⁾ gelang es, mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse Chlorophyll a und b zu trennen und erstmals ganz rein zu erhalten. [A. 37.]

⁶⁰⁾ Mit F. Broich, St. Breitner u. L. Nüßler, LIEBIGS ANN. 498, 228 [1932]. Mit St. Breitner, A. Hendschel u. L. Nüßler, ebenda 503, 1 [1933]. Mit A. Hendschel u. L. Nüßler, ebenda 506, 83 [1933].

⁶¹⁾ Ebenda 508, 224 [1934].

⁶²⁾ H. Fischer u. St. Breitner, LIEBIGS ANN., im Druck.

⁶³⁾ Helv. chim. Acta 17, 456 [1934].

⁶⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 220, 263 [1933].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Prof. Dr. E. Hintz, Wiesbaden, langjähriger früherer Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, Mitherausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie, langjähriger Aufsichtsratsvorsitzender des Vereins für chemische Industrie in Mainz, später Frankfurt a. M., feiert am 14. Mai seinen 80. Geburtstag.

Prof. Dr. O. Johannsen, Gründer und Direktor des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie in Reutlingen-Stuttgart, feierte am 21. März seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurden: Dr. G. Dresel, Prof. an der Universität Greifswald, zum 1. Direktor der Staatlichen Untersuchungsausschalt für Lebensmittel in Leipzig. — Prof. Dr. W. Graßmann, München, zum Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden¹⁾.

Gestorben ist: Dr. L. Eißfländer, Chemiker und Betriebsleiter der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werke: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., am 27. April im Alter von 45 Jahren.

Ausland. Gestorben: Sir M. Muspratt von der Imperial Chemical Industries, Ltd., am 20. April im Alter von 62 Jahren.

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 47, 219 [1934].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1932 und 1933. Bearbeitet von R. J. Meyer. Stellvertretender Redakteur: E. Pietsch. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin.

System-Nr. 30, Barium. Mitbearbeitet von A. von Antropoff, M. von Stackelberg, G. Lietz, H. Arzt, K. Weil, M. Hoepfner, sämtlich in Bonn a. Rh., G. Pietsch-Wilcke und A. Elsner. Preis RM. 64,—.

System-Nr. 8, Jod. Lieferung 2. Verfasser W. Roman. Preis RM. 68,50.

System-Nr. 54, Wolfram. Mitbearbeitet von E. Haller, M. Du Maire, E. Schön, K. Becker, E. Schröer, H. Becker-Rose, Eitel-Dehn, S. L. Malowan. Preis RM. 64,—.

System-Nr. 35, Aluminium. Teil B. Lieferung 1. Preis RM. 48,—.

System-Nr. 59, Eisen. Teil A. Lieferung 4 und 5. Preis RM. 41,— und RM. 50,—.

Eisen- und Stahllegierungen, Patentsammlung, zugleich als Anhang zur Metallurgie des Eisens. A. Grützner.

Mit der System-Nr. 30 „Barium“ ist ein neuer Band des Gmelin abgeschlossen, der außer Barium das bereits er-