

Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen.

Von Dr. ALFRED TREIBS.

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

(Eingez. 23. Juni 1936.)

Der Zufallsbefund eines organischen Minerals, des gut kristallisierten Farbstoffes Graebeit¹⁾), der mit großer Wahrscheinlichkeit als Anthrachinonfarbstoff anzusprechen ist, gab Veranlassung, definierte organische Substanzen in bituminösen Gesteinen aufzusuchen. Als Methode wurde die Destillation verworfen, da sie hier eine Zersetzungreaktion ist, die aller Wahrscheinlichkeit nach fast ausschließlich Abbauprodukte vorhandener Stoffe liefern konnte. Die Extrakte eines bituminösen Schiefers mit organischen Lösungsmitteln hatten prächtig rote Farbe und das charakteristische Absorptionsspektrum der Metallkomplexe von Pyrrolfarbstoffen. Dieser Befund ergab sich an einem geologisch ziemlich alten Objekt, einem sog. Stinkschiefer aus dem Karwendelgebirge an der oberen Isar, der dem Hauptdolomit der oberen alpinen Trias angehört und zur Ichthyol-Erzeugung dient.

Dem Chlorophyll nahestehende grüne Farbstoffe hatte Lubimenko²⁾ in rezenten und geologisch jungen Schlick-sedimenten und Tonablagerungen des Schwarzen Meeres nachgewiesen, Weigel³⁾ hatte grüne Blätter in der Geiseltal-braunkohle des Tertiär aufgefunden, Fikentscher⁴⁾ Porphyrin im fossilen Krokodilkot der gleichen Herkunft beobachtet.

Eine annähernde Gehaltsbestimmung des Porphyrin-komplexes zeigte eine Menge von 30--40 mg im Kilogramm Schiefer an. Durch Extraktion von 12 kg Schiefer mit heißen Eisessig und Spaltung des Komplexes mit Broniwasserstoff-Eisessig konnten 150 mg Porphyrin isoliert werden, das nach den Methoden der Porphyrinchemie untersucht, sich als ein Gemisch mehrerer Farbstoffe erwies, in der Haupt-sache basische Porphyrine, wenig saure Porphyrine. Dies ist der erste Fall eines natürlichen Vorkommens von Ätioporphyrinen.

Die Hauptmenge der Basenfraktion besteht aus stark-basischem Ätioporphyrin, das mit Desoxophyllerythrin spektroskopische Übereinstimmung zeigte und durch Analyse als das zugelöriige Desoxophyllerythro-ätioporphyrin I, die sauerstofffreie Grundsubstanz des Chlorophylls, erwiesen wurde. Später ist es dann durch *H. Fischer* und *H. J. Hofmann*⁶⁾ synthetisiert worden. Unter den sauren Porphyrinen fand sich Desoxophyllerythrin II, was von besonderer Bedeutung für die sichere Identifizierung ist, denn die Ätioporphyrine besitzen keine Schmelzpunkte, während bei den sauren Porphyrinen die Ester-schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte mit Vergleichspräparaten herangezogen werden können, nach *H. Fischer* ein entscheidendes Kriterium der Identität. Desoxophyllerythrin ist das Endprodukt des sauren Chlorophyllabbaues und ist durch die Synthese von *H. Fischer* und *J. Riedmair*⁶⁾ in der Konstitution klargestellt.

Schwachbasische, dem Desoxophyllerythro-ätioporphyrin sehr nahestehende Nebenprodukte sind noch nicht aufgeklärt, dagegen gelang es, sehr kleine Mengen eines Ätioporphyrins und eines sauren Porphyrins abzutrennen, die dem Spektraltyp des Mesoporphyrins der Blutfarbstoffreihe angehören, und für letzteres konnte die Identität mit Mesoporphyrin IV gezeigt werden, das Ätioporphyrin

¹⁾ A. Treibs u. H. Steinmetz, Liebigs Ann. Chem. 506, 171 [1933].

²⁾ C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **190**, 813 [1930]; *Rauwer-Cernoussoua*, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. B, **1930**, 314; C. **1930** II, 2415.

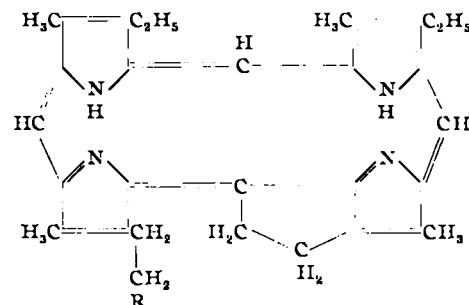
³⁾ Nova acta, Halle, Neue Folge 1, 87 [1932].

⁴⁾ Zoologischer Anzeiger 103, 289 [1933].

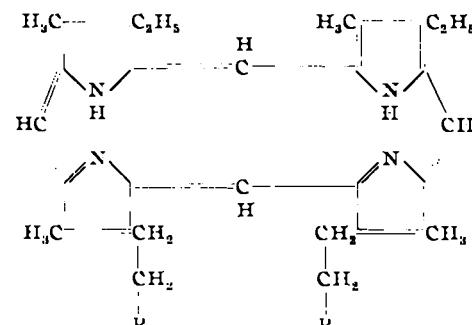
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 517, 274 [1935].

⁶⁾ Ebenda 490, 91 [1931].

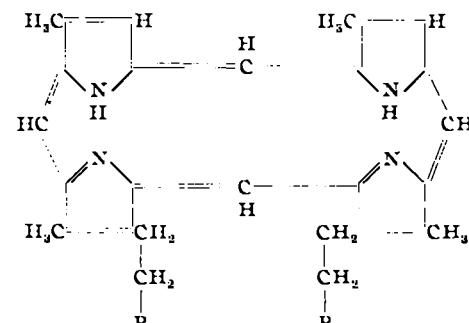
ist danach Mesoätioporphyrin III. Damit sind sowohl Porphyrine, die sich vom Chlorophyll, bzw. ihm nahestehenden Pigmenten, als auch vom Hämin herleiten, im Bitumen nachgewiesen. Diese Beobachtungen sind nun an einem sehr großen Material verallgemeinert worden^{7).}



I R = H. Desoxophyllerythro-ätioporphyrin
 II R = COOH. Desoxophyllerythrin.



III R = H. Meso-ätioporphyrin
 IV R = COOH. Mesoporphyrin.



V R = H. Deutero-ätioporphyrin
 VI R = COOH. Deuteroporphyrin.

Die folgende Tabelle 1 soll, ohne auf die Einzelheiten weiter einzugehen, einen Überblick über das gesamte Versuchsmaterial geben.

Tabelle 1. Statistik der Befunde von Pyrrolfarbstoffen.

Erdöle	66	Porphyrinkomplexe
Asphalte	9	
Kärdwachse	4	
Asphaltite	5	
Ölschiefer, bitum. Gest.	70	Porphyrinkomplexe, mehrfach Spuren grüner Farbstoffe
Phosphorite, Koprolithie	8	
Guano	1	
Gyttja, Cannel-Kohlen	7	
Steinkohlen	17	
Junge, rezente Gyttjen, Sapropele . . .	14	Nur grüne Farbstoffe

⁷⁾ Vgl. dazu ebenda 509, 103 [1934]; 510, 42 [1934]; 517, 172 [1935]; 520, 144 [1935].

Die Mengen an Porphyrin wechseln, in der Hälfte der Untersuchungsobjekte (die aus aller Welt stammen) finden sich nur Spuren, d. h. 0,5—10 γ in etwa 50 g Material, in den übrigen steigende Gehalte 0,2—2 mg, in vereinzelten Fällen mehr. Steinkohlen sind immer arin. Am meisten Porphyrin wurde gefunden in Ölschiefer von Meride (Schweiz), und zwar 0,34—0,4% Komplex, im Ölschiefer von Zavalje (Kroatien) 0,08%, weiter in Trinidad-Erdöl 0,04%. Diese ganz erheblichen Quantitäten kommen an die Gehalte von Blut, ungefähr 0,5% Hämin (auf Flüssigkeit berechnet), und den Chlorophyllgehalt grüner Blätter, 0,8% vom Trockengewicht, heran. In Sapropelen erreicht der grüne Farbstoff auch annähernd diese Größenordnung.

Dem geologischen Alter nach fallen die meisten Objekte ins Tertiär, zahlreiche sind aber älter: Die Steinkohlen entstammen dem Carbon, eine Braunkohle (Tula) dem Untercarbon, Erdöl Volkenroda dem Perni, amerikanische Öle dem Devon oder Silur, zahlreiche Ölschiefer der Trias, das älteste Objekt ist der Kuckersit aus dem unteren Silur.

Der Nachweis von Porphyrin-Metallkomplex kann vielfach in Extraktten bituminöser Gesteine direkt erfolgen, sie sind an ihren sehr charakteristischen 2-Banden-Spektren sehr leicht erkennbar. Zur Feststellung, welche Porphyrine vorkommen, ist jedoch die Zerlegung der Komplexe unerlässlich, die verschiedenen Porphyrine können dann an ihren fein differenzierten 4-Banden-Spektren und ihrer Basizität identifiziert werden. Dazu kommt dann noch der große Vorteil, daß die freien Porphyrine infolge ihrer basischen Eigenschaften sich von Begleitstoffen sehr leicht abtrennen lassen; letztere vereiteln infolge ihrer Eigenabsorption oft die Erkennung von Komplexen. Infolgedessen kann man so auch äußerst kleine Farbstoffmengen auffinden, da eine Anreicherung auf 100fache und größere Konzentration gelingt. Die untere Grenze der Erkennung und spektroskopischen Messung liegt bei etwa 0,0005 mg, und Farbstoffmengen dieser Größenordnung lassen sich bei einiger Erfahrung handhaben und aus großen Mengen von Begleitstoffen herauspräparieren. Ein Übersehen von kleinen, manchmal sogar beträchtlichen Mengen an Porphyrin ist zu befürchten, wenn beim Aufschluß mit Bromwasserstoff-Eisessig viel oberflächenaktive Verharzungsprodukte entstehen; außerdem muß mit der Möglichkeit von Oxydationswirkungen durch Schwermetallverbindungen gerechnet werden; weiter sind Porphyrine sehr empfindlich gegen Peroxyde des Äthers.

Der Geübte kann auch in Porphyringemischen Desoxophyllerythrin und Mesoporphyrin bzw. die entsprechenden Ätioporphyrine nebeneinander erkennen. Das ist wichtig, da diese Verbindungen, die Repräsentanten der Chlorophyll- und Häminreihe, oft im Bitumen nebeneinander vorkommen und sich in kleiner Menge nicht trennen lassen. Im großen gelingt die Trennung glatt mittels Chromatographie, wie *H. Fischer* und *J. Hofmann* gelegentlich der Synthese des Desoxophyllerythro-ätioporphyrins zeigten.

Die spektroskopische Messung, besser der direkte spektroskopische Vergleich mit Standardpräparaten gibt also Aufschluß über die Zugehörigkeit der aufgefundenen Porphyrine zur Chlorophyll- oder Häminreihe.

Außer bei zahlreichen weiteren Ölschiefern brachte auch die Untersuchung vieler Erdöle den Nachweis der gleichen Porphyrine, in einigen Fällen konnte auch die Isolierung und Analyse aus Öl durchgeführt werden. Weiterhin fanden sie sich in Erdwachsen, Asphalten und Phosphoriten. Damit ist ganz allgemein die geochemische Bedeutung der Porphyrine erwiesen. Die Untersuchung von Kohlen mußte vor allem die große Adsorptionskraft berücksichtigen, am besten werden mit organischen Lösungsmitteln erhaltene Extrakte verwendet. In einigen Braunkohlen und vor allen Dingen Cannel- sowie Bogheadkohlen, worin am ehesten Befunde zu erwarten waren, konnten

auch tatsächlich Porphyrine nachgewiesen werden, und zwar die gleichen, die sich in Ölschiefern und Erdölen finden. Die genannten Kohlesorten enthalten sehr viel lösbare Bestandteile, woran im Gegensatz dazu Steinkohlen arm sind. Hier ist die Extraktion sehr viel schwieriger, und man kann nur bei feinster Mahlung und gründlichster Extraktion eine sichere Erfassung erwarten. Durch Anwendung μ -fein gemahlener Kohle, die nach *Peters* (KWI-Mülheim), dem ich dieses Material verdanke, den maximalen Extrakt liefert⁸, konnte in $\frac{2}{3}$ aller untersuchten Steinkohlen tatsächlich Porphyrinkomplex gefunden werden. Die freigelegten Porphyrine sind aber verschieden von den oben beschriebenen. Zur Isolierung in kristallisiertem Zustand war die bisher vorliegende Menge bei weitem unzureichend, aber nach dem Spektrum und dem gesamten Verhalten kann es sich in der Hauptsache nur um Deutero-ätioporphyrin V handeln. Denterohämin entsteht bei der protahierten Fäulnis von Blut aus Hämin, dabei sind die Vinylgruppen eliminiert und durch H ersetzt, während sonst keine Veränderung erfolgt ist; präparativ kann dies durch Schmelzen von Hämin mit Resorcin erreicht werden. Das durch Eisenabspaltung daraus erhaltene Deutero-ätioporphyrin VI läßt sich durch Brenzreaktion zu Deutero-ätioporphyrin decarboxylieren.

Die Tabelle 2 der Porphyrin-Spektren läßt die Unterschiede der Absorption der verschiedenen Porphyrine erkennen, die Lage und die relative Intensität der Absorptionsmaxima zeigen sehr deutliche Abweichungen, die besonders beim Übereinanderprojizieren zweier Spektren im Vergleichsspektroskop hervortreten.

Tabelle 2. Porphyrin-Spektren.

Schwerpunkte der Hauptbanden in Äther.

	I	II	III	IV	Intensitäten
Desoxophyllerythrin . . .	621,6	567,5	531,7	497,5	IV, I, II, III
Mesoporphyrin	623,3	567,6	528,2	494,9	IV, III, II, I
Deutero-ätioporphyrin . . .	621,3	565,2	525,3	492,8	IV, III, II, I

Die Ätioporphyrine haben mit den zugehörigen Carbon-säuren völlig übereinstimmende Spektren.

Welche Metalle in den ursprünglichen Komplexen vorgenommen, war zunächst nicht festzustellen, da die Spektren der Extrakte von den Komplexspektren der zugrunde liegenden Porphyrine mit allen bis dahin bekannten komplexbildenden Metallen verschieden waren. Außerdem erwies sich der vorwiegend vorhandene Komplex stabiler als alle bekannten Porphyrinmetallkomplexe, daneben zeigte das Spektrum einen zweiten Komplex an. Die Isolierung gelang mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse; durch gleichzeitige synthetische Versuche konnte der Hauptkomplex der Ölschiefer als Vanadinsalz erkannt werden, was durch die Analyse bestätigt wurde. Das seltene Vanadin findet sich häufig als auffälliger Bestandteil von Erdöl und Asphaltaschen und war daher besonders eingehend untersucht worden. Vanadinkomplexe entstehen viel schwerer als alle übrigen Porphyrinkomplexe, sie enthalten am Metall noch Sauerstoff gebunden und sind wahrscheinlich Vanadylverbindungen, die Analysen geben darüber nicht ganz sicher Auskunft, vielleicht ist das Vanadin auch 5wertig.

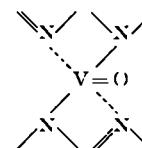


Tabelle 3. V-Salz-Spektren.

	I	II	Intensitäten
Desoxophyllerythrin	572,0	532,0	I, II
Mesoporphyrin	570,2	531,5	I, II

⁸) *A. Peters* u. *W. Cremer*, diese Ztschr. 47, 576 [1934].

Die Vanadinsalze werden nur durch die stärksten Mineralsäuren gespalten und geben bemerkenswerterweise auch säurestabile Leukoverbindungen, wie sie bisher noch nicht bekannt waren.

Der zweite Komplex wurde auch von allen anderen Farbstoffen frei erhalten, konnte aber infolge zu geringer Menge nicht kristallisiert erhalten werden. Das Spektrum war unerwarteterweise ein reines Hämochromogenspektrum. Hämochromogene sind Molekularverbindungen 2wertiger Fe-Komplexe mit Basen, deren rotbraune Lösungen höchst charakteristische, äußerst intensive 2-Banden-Spektren aufweisen, die von denen der roten Metallkomplexe beträchtlich abweichen. Die eingehende Untersuchung zeigte, daß tatsächlich Hämochromogen vorlag, und zwar das des Meso-ätioporphyrins, aber mit abweichender Lage der Absorptionsmaxima und einer weiteren sehr bemerkenswerten Abweichung; die Lösungen zeigen nämlich völlige Stabilität gegen Luftsauerstoff, während normale Hämochromogene dagegen sehr empfindlich sind. Diese beiden Eigenschaften sind sonst nur beim Cytochrom C bekannt. Die Spaltung mit Mineralsäuren tritt jedoch leicht ein und ergibt 2wertiges Fe. Führt man jetzt in das Porphyrin wieder Fe ein und erzeugt das Hämochromogenspektrum durch Behandeln mit Pyridin-Hydrazin, so erhält man das normale Hämochromogen. Hier muß daher eine besondere Base am Fe^{II}-Komplex gebunden sein, die diese bemerkenswerte Eigenschaft erzeugt.

Tabelle 4.

	I	II
Hämochromogen aus Ölschiefer	552,7	517,0
Nach Spaltung, Fe-Einführung, Pyridin-Hydrazin	547,3	517,2
Mesoätiöhämin, Pyridin-Hydrazin	547,3	517,4
Desoxophyllerythro-ätiöhämin, Pyridin-Hydrazin	546,5	514,3

Leider fand sich bisher noch kein Objekt, das zur Reingewinnung dieses Komplexes genügende Farbstoffmengen enthielt, was zur Aufklärung der Base von größtem Interesse wäre. In den besonders zu Isolierungsversuchen verwendeten Ölschiefern lag in dem abgetrennten Hämochromogen nur das Hämin-derivat Meso-ätioporphyrin vor, in vielen anderen Fällen, in denen die Messung der Extrakte nur Fe-Komplex anzeigt, findet sich auch Desoxophyllerythro-ätioporphyrin als Hämochromogen.

Komplexe mit anderen Metallen sind noch nicht beobachtet worden. In 3 bulgarischen Ölschiefern konnte jedoch 3wertiger Fe-Komplex aufgefunden werden; das verrät sich dadurch, daß der Pyridin-Extrakt normales Hämochromogenspektrum annimmt. Sehr verdünnte Lösungen von Häminen in Pyridin haben auch ohne Reduktionsmittel Hämochromogenspektrum¹⁰⁾, hier kann auch durch organische Substanz noch Reduktionswirkung auftreten. In präparativer Hinsicht ist dieser Befund sehr unangenehm, da damit das beste Porphyrin-Lösungsmittel, Pyridin, bei der Extraktion derartiger Schiefer zu Extraktionen nicht verwendet werden darf, beim Kochen der Pyridinlösungen sind in kurzer Zeit die Komplexe völlig zerstört. (Die oben beschriebenen Komplexe vertragen tagelanges Kochen.)

¹⁰⁾ Vgl. A. Treibs, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 168, 68 [1927].

Diese 3wertigen Komplexe scheinen sehr selten zu sein, doch mahnt ihr Auftreten zur größten Vorsicht in der Wahl der Lösungsmittel, am Platz sind Chloroform oder Eisessig und Benzol, Pyridin nur nach einer Vorprobe.

Die Komplexbildung der Bitumenporphyrine ist ein sekundärer Vorgang, wie sich schon aus dem Vorkommen von freien Porphyrinen und Fe-Komplexen der Chlorophyll-derivate ergibt, nur die unter den obwaltenden Bedingungen begünstigten und stabilen Komplexe entstehen bzw. bleiben erhalten.

Einen V-haltigen Blutfarbstoff hat Hentze in niederen Meerestieren, Tunicaten, aufgefunden, die nähere Untersuchung dieses Farbstoffes zeigte, daß kein Porphyrinderivat vorliegt.

In einigen Ölschiefern kommt auch freies Porphyrin vor, außerdem sind häufig auch bei sehr alten Objekten noch langwellige Absorptionsbanden zu sehen, die dem Chlorophyll noch näherstehenden grünen Farbstoffen angehören. In einer Probe der bekannten Geiseltalbraunkohle aus dem Tertiär konnte nun die lang gesuchte Zwischenstufe der Chlorophyll-Umwandlung aufgefunden werden. Nebeneinander sind gleiche Mengen grüner Farbstoffe und Porphyrine vorhanden (Komplexe nur untergeordnet), darauf wird später noch zurückzukommen sein.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Spektren einer Reihe charakteristischer Objekte und die Zuordnung der Banden.

Ein brasilianischer Ölschiefer der Kreide oder des Tertiär, den Ch. Dhéré und G. Hradil, die auch einige porphyrinreiche Ölschiefer auffanden, zuerst untersuchten¹⁰⁾, enthält nur grünen Farbstoff, der dem Chlorophyll noch nahesteht, in nichtkomplexer Bindung. Ähnliches findet sich in geologisch jungen und in rezenten Gyttjen und Sapropele. (Gyttjen sind unter beschränktem Luftzutritt gebildete See-Ablagerungen, die aus zahlreichen Pflanzen und Tierresten bestehen, darunter vielen Algen; tierisches Leben ist noch möglich. In der obersten Zone der Schicht ist noch Sauerstoff, die organische Substanz wird durch

Tabelle 5. Spektren von Extrakten.

	Grüne Farbst. Porph.	V- Fe- V- Fe- Porph.		
		Fe- Kompl.	Kompl.	Kompl.
Ölschiefer Wallgau	662,6	645,9	623,7	608,2
Ölschiefer Meride	643	620,9	609,1	572,8
Ölschiefer Härting				552,3
Ölschiefer Mandra				534,2
Ölschiefer Mistelbach				407
Asphalt Syrien				571,4
Asphalt Batrak				534,4
Asphalt Wurtzilite				572,7
Erdöl Tegernsee (16 rumänische usw.)				534,0
Ölschiefer Wallgau				550,5
Erdöl Trinidad				575,1
Phosphorit Gassa				547,6
Kohle, Boghead Oelsnitz				516,0
Steinkohle Ruhr				573,4
Ölschiefer Marahou				553,0
				533,6
				574,0
				550,5
				551,1
				572,9
				553,4
				534,6
				572,0
				552,5
				571,5
				552,3
				534
				518
				550
				536,65
				515,5

Im kurzwelligen Teil des Spektrums ab 540 m μ durchschnittlich stört die Eigenabsorption der Extrakte die Beobachtung sehr stark.

Tiere stark koprogen umgeformt, in geringer Tiefe darunter beginnt die sauerstofffreie Reduktionszone. Derartige Ablagerungen enthalten viel organische Substanz. Sapropele lagern sich in sauerstofffreien, H₂S-vergifteten Gewässern ab und enthalten nur anaerob lebende Organismen; sie sind am reichsten an organischer Substanz¹¹⁾. Nachgewiesen sind also alle Übergänge vom kaum veränderten

¹⁰⁾ Bull. Suisse de Min et Petr. 14, 291 [1934].

¹¹⁾ K. Krejci-Graf: Erdöl. Berlin 1936.

Chlorophyll bis zur Endstufe, V- oder Fe-Komplex des Desoxophyllerythro-ätioporphyrins.

Die Frage nach dem **Mechanismus der Porphyrinbildung aus Chlorophyll** gewinnt unmittelbare geochemische Bedeutung.

Die nötigen Schritte des Abbaus sind:

1. Mg-Abspaltung. Diese erfolgt sehr leicht, schon mit schwachen Säuren.
2. Verseifung der Estergruppen. In rezenten, aber auch in fossilen Ablagerungen sind die grünen Farbstoffe als Neutralstoffe vorhanden, die sich durch Laugen großenteils verseifen lassen. Die Verseifung ist Säuren zuzuschreiben, Alkalien spalten den isocyclischen Ring.
3. Hydrierung der Vinylgruppe zur Äthylgruppe. Gelingt recht leicht und ist als biochemische Reaktion nachgewiesen.
4. Dehydrierung des grünen Systems zum roten Porphyrinsystem. Kommt einer Stabilisierung gleich.
5. Reduktion der CO-Gruppe zu CH_2 .

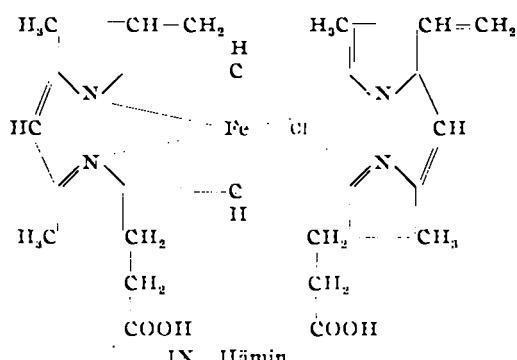
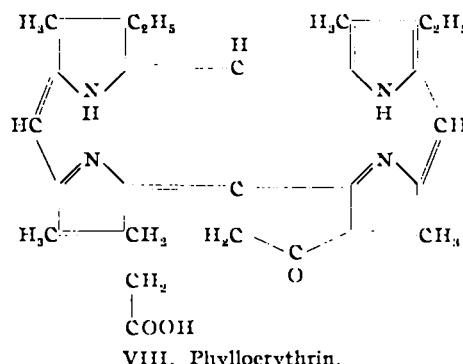
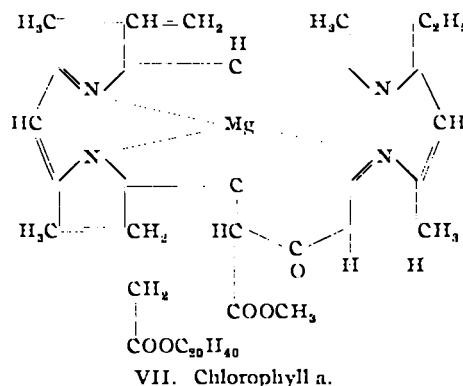
Im Chlorophyll b, das in Algen nicht, oder nur ganz untergeordnet vorkommt, ist die der Vinylgruppe benachbarte Methylgruppe zur Aldehydgruppe umgewandelt, deren Reduktion natürlich ebensogut möglich ist, so daß aus der Komponente b grundsätzlich die gleichen Porphyrine entstehen können. Für Bakteriochlorophyll gilt ähnliches für die zur Acetylgruppe abgewandelte Vinylgruppe.

6. Decarboxylierung. Die am isocyclischen Ring gebundene COOH-Gruppe wird natürlich als Bestandteil einer β -Ketosäure nach der Verseifung des Esters sehr leicht abgestoßen. Die COOH-Gruppe des Propionsäurerestes ist dagegen sehr fest gebunden.
7. Komplexbildung. Erfolgt zum Teil wohl schon in der grünen Stufe.

Die Reaktionen 1-4 verlaufen relativ leicht, ebenso die Abspaltung der ringgebundenen Carboxylgruppe, das so entstehende Produkt ist Phylloerythrin VIII, ein verbreitetes biologisches Abbauprodukt des Chlorophylls, das in Kot, in Galle und Darm- und Gallensteinen vieler Säugetiere nachgewiesen ist. Im Bitumen ist es bisher noch nicht aufgetreten. Reaktion 5 läßt sich im Laboratorium mit energischen Reduktionsmitteln durchführen. Die Decarboxylierung der Propionsäuregruppe ist bei Porphyrinen ganz allgemein bisher nur durch Brenzreaktion bei sehr hoher Temperatur, $300-350^\circ$, im Dauerversuch 250° , möglich; in der grünen Stufe ist sie bisher überhaupt noch nicht gelungen.

Durch thermische Behandlung von Phäophytin, Erhitzen in rohem Erdöl gelang es den gesamten Abbau bis zum Desoxophyllerythro-ätioporphyrin nachzuahmen. Als Zwischenstufe trat dabei Phylloerythrin VIII auf. Die neuerdings aufgefundenen Fälle von Gehalten grüner Farbstoffe neben Porphyrin, und zwar auch bei Objekten, die wie die eocäne Geiseltal-Braunkohle mit Sicherheit keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, führt zur Anschauung, daß die Decarboxylierungsreaktion (hier ist immer nur die Propionsäuregruppe gemeint) auch als biochemischer Prozeß möglich ist. Dies wird bewiesen durch die Auffindung von unverseifbaren grünen Farbstoffen (neben verseifbaren Anteilen) in zahlreichen rezenten und geologisch jungen Gytta- und Sapropelablagerungen, die zum Teil aus dem Wasser geschöpft sind. Eine Isolierung in kristallisiertem Zustand ist bei den grünen Farbstoffen bisher noch nicht gelungen.

Damit ist für den Chlorophyllabbau außer der Möglichkeit einer thermischen Reaktion auch eine Bioreaktion erwiesen.



Bezüglich der Einzelheiten der Struktur und der Reaktionen des Chlorophylls und Hämins sei auf die Arbeiten von *H. Fischer* verwiesen.

Von besonderem Interesse wäre es, die Stoffwechselprodukte niederer Tiere, vor allem von Wasserbewohnern auf Chlorophyllabbauprodukte zu untersuchen. Nach den Arbeiten von *E. Hecht*¹²⁾ nimmt die koprogene Umformung organischer Substanz wichtigen Anteil am Bitumisierungsprozeß.

Die Porphyrinnebenprodukte des Chlorophyllabbaues stehen spektroskopisch dem Desoxophyllerythrin bzw. dessen Ätioporphyrin sehr nahe; hier ist an die Möglichkeit der Abspaltung der Vinylgruppe zu denken. Bei den grünen Farbstoffen wurden einmal Spektren gemessen, die denen von Phäophorbid a sehr ähnlich waren, mehrfach bestand größere Ähnlichkeit mit Dihydrophäophorbid a (dessen Vinylgruppe hydriert ist). In den unverseifbaren Anteilen liegen wohl die hypothetischen Ätiophorbid oder Dihydro-ätiophorbid bzw. ganz nahe verwandte Farbstoffe vor.

Der Abbau des Hämins nimmt 2 grundsätzlich verschiedene Wege, die zum Meso-ätioporphyrin III oder zum Deutero-ätioporphyrin V führen.

¹²⁾ Schrift. a. d. Gebiet d. Brennstoff-Geologie. *O. Stutzer*. 10. Erdölmuttersubstanz.

Meso-ätioporphyrin.

1. Reduktion der Vinylgruppen direkt zum Mesohämin, dem Fe-Komplex des Mesoporphyrins IV.
2. Decarboxylierung der beiden Propionsäuregruppen ergibt den Komplex des Mesoätioporphyrins. Hier gilt das gleiche wie oben ausgeführt.

Deutero-ätioporphyrin.

1. Abspaltung der beiden Vinylgruppen zum Fe-Salz des Deuteroätioporphyrins VI. Sie erfolgt, wenn man Blut im verschlossenen Gefäß langer Fäulnis überläßt, ist also der Wirkung bestimmter Bakterien zuzuschreiben.
2. Decarboxylierung der Propionsäuregruppen, wie oben.

Die Hämochromogenbildung ist eine Reaktion, die nur an Fe-Atomi vor sich geht. An V gebundene Häminderivate sind bisher niemals beobachtet worden, Fe scheint also nicht abgespalten zu werden.

Welchen der beiden Wege der Häminabbau nimmt, hängt von den biologischen Bedingungen ab. Hier ist der biologische Primärprozeß entscheidend, und das bedeutet auch bereits, daß die Natur der zugrunde liegenden Organismen mitbestimmend ist, da deren Schicksal ja vom Lebensraum abhängt.

Es ist sicher kein Zufall, daß in Steinkohlen, die aus einer Baumflora entstanden sind, keine Chlorophyllideivate auffindbar sind. Beim Primärprozeß wurden Chlorophyll und mit ihm wohl auch andere Körperklassen zerstört, das Deutero-ätioporphyrin entstammt verwesenden Tieren, die vielleicht zeitlich später kamen. In allen andern Fällen sind Häminderivate in Mesoporphyrin und Meso-ätioporphyrin übergegangen unter Bedingungen, die auch Chlorophyll konservierten. Das ist noch gerade bei Braunkohlen, die man von Mooren ableitet, der Fall; alle anderen organischen Mineralstoffe sind wohl Seebildungen; Gyttkahonen z. B. sind mehrfach als Ölalgenabsätze erwiesen.

Die Porphyrinbefunde stehen somit in gutem Einklang mit gesicherten geologischen Anschauungen.

Besonders wichtig sind sie in bezug auf eine Beurteilung der Muttergesteine des Erdöls und der Erdölentstehung¹³⁾. Das Vorkommen saurer Porphyrine schließt Entstehungstemperaturen über 200° aus. Der hier nachgewiesene biochemische Chlorophyllabbau zeigt die Möglichkeit der Mitwirkung biologischer Prozesse bei der Ölbildung auf, wie sie vor allem von russischen Forschern, Archangelski, Vernadsky u.a., angenommen wird. In allen Erdölen, ausgenommen solchen, die ganz

¹³⁾ Vgl. dazu K. Krejci-Graf, Naturwiss. 23, 599 (1935).

hell und klar waren, konnten Porphyrine als Komplexe gefunden werden, und meist war Desoxophyllerythro-ätioporphyrin vorhanden, während Meso-ätioporphyrin meist ganz untergeordnet und selten allein vorkam. Man kann daraus entnehmen, daß im Ölmuttergestein immer ursprünglich Chlorophyll vorhanden war. Beim Suchen nach heutigen Ablagerungen zukünftiger Erdöllager muß diese Bedingung erfüllt sein. Wenn in hellen, gleichsam raffinierten Ölen kein Porphyrin mehr enthalten ist, so ist das durch Adsorption an die durchwanderten Schichten zu erklären. Desoxophyllerythro-ätioporphyrin wird leichter adsorbiert als Meso-ätioporphyrin, und V-Salze ganz allgemein leichter als Hämochromogene; danach muß also Mesoätiohämochromogen am längsten übrigbleiben. Die Carbonsäuren werden selbstverständlich noch wesentlich leichter adsorbiert.

Aus der Menge und Art der Porphyrinkomplexe können sehr wichtige Rückschlüsse auf die Natur des Öles gezogen werden. Man kann annehmen, daß hoher Komplexgehalt, vor allem von V-Komplex und erst recht Gehalt von saurem Porphyrin (Desoxophyllerythrin) nur bei einem Öl vorkommt, das wenig gefiltert ist und sich daher als mehr ursprüngliches Öl primärer Lagerstätte deuten läßt. Ein Öl geringen Porphyringehaltes kann nicht aus einem solchen hohen Gehaltes hervorgegangen sein (man müßte denn eine Auslaugung bituminöser Gesteine hohen Gehaltes beweisen), vielmehr ist das Gegenteil möglich. Wenn ein Asphalt viel Porphyrinkomplex enthält und dazu noch V-Salze von sauren Porphyrinen, was bei fast der Hälfte (der allerdings noch geringen Zahl) der Fall war, während nur ein kleiner Bruchteil der Erdöle saure Porphyrine enthielt, so spricht das durchaus gegen eine Entstehung dieser Asphalte aus einem stark gefilterten Erdöl. Hier ist die Polymerisation eines ursprünglichen oder eine Rückstandsbildung daraus anzunehmen. Hiermit sind die Grundsätze angedeutet, nach denen erfolgversprechende Untersuchungen spezieller Fragen der Erdölgeologie möglich sind. Nötig ist dazu die Porphyrinanalyse ganzer geologischer Horizonte in Verbindung mit der petrographischen Untersuchung. Diese Aufgabe ist in Gemeinschaft mit K. Krejci-Graf bereits begonnen. Aus Einzelbefunden sollte man auf alle Fälle keine allzu weit reichenden Schlüsse ziehen.

Ähnlich differenziertes Verhalten bei der Adsorption zeigen auch andere Erdölbestandteile, und die Sammlung und Wanderung von Erdöl ist gleichbedeutend mit einer chromatographischen Adsorptionsanalyse. Die Aufzeigung einer Erhaltung komplizierter Farbstoffe über geologische Epochen läßt dies auch für andere Körperklassen erhoffen.

[A. 91.]

Die Aufgabe der Chemie bei der Silofutterbereitung.

Von Dr. F. SCHREFFER.

(Eingeg. 28. Juni 1935.)

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Harleshausen b. Kassel.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des V. D. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Die Silofutterbereitung in Deutschland hat in dem Augenblick, als die Einfuhr eiweißreicher Kraftfuttermittel eingeschränkt wurde, eine neue Aufgabe erhalten. Während bisher in erster Linie kohlenhydratreiche grüne Pflanzen mit geringem bis mittlerem Ktweißgehalt durch Einbringung in Silogruben und Silotürme vor dem Verderben bewahrt wurden, gilt es nun mehr, eiweißreiche Futtermittel einzusäubern und sie in einem brauchbaren Zustand zu erhalten. Grünes Futter bietet durch seinen Gehalt an Nährstoffen und Feuchtigkeit niederen Organismen eine ausgezeichnete Nahrungsquelle. Insbesondere in Gegenwart von viel Sauerstoff kann die Zersetzung bis zur vollständigen Auflösung vor sich gehen. Das Ziel der Konservierung ist daher, die Zersetzungsvorgänge durch

die Bakterien zu verhindern und zugleich die Atmungsverluste auf ein Minimum zu drücken. Nach dem Kaltgärverfahren von Völtz¹⁾, das heute im In- und Ausland fast nur noch Anwendung findet, geschieht dies dadurch, daß frisch geschnittenes grünes Futter in die Silogruben gebracht und sofort festgetreten wird. Der Luft- und damit der Sauerstoffgehalt in den Hohlräumen des Futters werden dadurch erheblich vermindert und durch die sofort auftretende Kohlensäure den aeroben Bakterien nach kurzer Zeit die Lebensbedingungen genommen. Allerdings ist dadurch die Tätigkeit der anaeroben Bakterien

¹⁾ W. Kirsch u. H. Hildebrandt: Die Silofutterbereitung nach dem Kaltgärverfahren, Verlag P. Parey, Berlin 1930; F. Siebold u. G. Prahls: Silofutter, Silobau. Verlag P. Parey, Berlin 1934.