

Schwefelsäure bildet mit dem Körper kurze, derbe Prismen des Sulfats; Pikrinsäure giebt ein schön krystallisirtes Pikrat.

Eisenchloridlösung giebt keine Farbenreaction. Beim Behandeln des Chlorids mit sehr concentrirter Kalilösung scheiden sich Oeltropfen aus, welche bald zu krystallinischen Massen der freien Base erstarren. Die Untersuchung des symmetrischen Triamidotoluols, seiner Verbindungen und Reactionen ist in vollem Gange und soll in Bälde den Gegenstand einer ausführlicheren Mittheilung bilden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Illinois.

Champaign, Ill., 24. März 1896.

### 239. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

In den Berichten der Deutschen bot. Gesellschaft (Jahrgang 1896 S. 76) findet sich eine Abhandlung von Hrn. A. Tschirch unter dem Titel: »Der Quarspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen«, die uns zu einigen Bemerkungen veranlasst. Trotzdem sich die Aeusserungen des genannten Autors auf unsere Arbeiten beziehen, die nicht an dieser Stelle zur Veröffentlichung gelangten, glauben wir hoffen zu dürfen, dass die folgenden Auseinandersetzungen auch für die Leser dieser Berichte von Interesse sein können, da dieselben sich auf die wohl wichtigsten aller Substanzen, das Chlorophyll und den Blutfarbstoff beziehen.

Seit Berzelius<sup>1)</sup> Untersuchungen über Chlorophyll weiss man, dass dieser Farbstoff unter dem Einfluss von Salzsäure eine eigenthümliche Umwandlung erfährt. Zu demselben Resultat kam später unabhängig Frémy und nannte die hierbei entstehenden Körper Phyllocyanin und Phylloxanthin. Man nannte früher diese Erscheinung eine »Spaltung« des Chlorophylls in zwei Bestandtheile, von denen der eine neutrale Eigenschaften, der andere basische besässe. Die Berzelius-Frémy'schen Arbeiten wurden späterhin von dem Einen<sup>2)</sup> von uns wieder aufgenommen, deren Resultat eine genaue Untersuchung des Phyllocyanins und zahlreicher Abkömmlinge war, sowie auch eine genauere Beleuchtung des Frémy'schen Phylloxanthins; dieses, nach der ursprünglichen Methode dargestellt, erwies sich als ein Gemisch von gelben Farbstoffen, welche mit Chlorophyll

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 27.

<sup>2)</sup> Schunck, Proc. Royal Society 1885 348, 1886 184, 1888 448, 1801 302, 1894 351.

nichts gemein haben, und einem braunen Abbauprodukt des Chlorophylls, für welches letztere der Name Phylloxanthin beibehalten wurde. Bei den zahlreichen Darstellungen dieser Körper, die im hiesigen Laboratorium vorgenommen wurden, musste es auffallen, dass die relativen Mengen von Phylloxanthin und Phyllocyanin, die bei der sogen. Spaltung des Chlorophylls auftraten, niemals auch nur entfernt constant waren. Dies drängte die Ueberzeugung auf, dass Phylloxanthin und Phyllocyanin stufenweise Abbauprodukte des Chlorophylls sind und es handelte sich nunmehr um Feststellung, welcher von diesen Körpern als die Muttersubstanz des anderen zu betrachten ist. Wir fanden alsbald<sup>1)</sup>, dass es in der That äusserst leicht ist, Phylloxanthin in Phyllocyanin durch die Einwirkung von Salzsäure umzuwandeln. Der Abbau des Chlorophylls unter dem Einfluss von Säuren verläuft also in 2 Phasen: die erste besteht in der Bildung von Phylloxanthin und die andere des Phyllocyanins. Da Chlorophyll, welches bekanntlich nur drei Absorptionsbänder besitzt, und Phylloxanthin und Phyllocyanin vier bezw. fünf Bänder besitzen, so folgt daraus (und diese Regelmässigkeit findet sich beim Durchmustern sämtlicher Chlorophyllderivate bestätigt) dass mit dem Abbau des Chlorophylls die Vermehrung von Absorptionsbändern Hand in Hand geht.

Hr. Tschirch kommt zu anderen Resultaten. Aus seinen Aeusserungen<sup>2)</sup> geht hervor, dass, nach ihm, Phyllocyanin in Phylloxanthin umwandelbar ist. Eine solche Annahme ist absolut unrichtig und fällt übrigens auch deswegen gar nicht in Betracht, weil Hr. Tschirch es nicht versucht hat, seine »Vorstellung« an Hand directer Versuche mit reinen Substanzen zu prüfen. Andererseits wird es Niemandem schwer fallen, sich von der Richtigkeit unserer Behauptung zu überzeugen. Es genügt eine ätherische Lösung des Phylloxanthins, welche rothbraun gefärbt ist, und nur vier Absorptionsbänder zeigt, mit überschüssiger conc. Salzsäure eine zeitlang durchzuschütteln. Nach und nach wird die Lösung grün, schliesslich prächtig blaugrün; schüttet man nun das Reactionsproduct in Wasser und extrahirt mit Aether, so bekommt man eine ätherische Lösung mit allen Charakteren einer ätherischen Phyllocyaninlösung. So viel das erste Spaltungsproduct des Chlorophylls, das Phylloxanthin, betreffend. Wir gehen nun zum zweiten über. Dasselbe wurde von dem Einen<sup>3)</sup> von uns in Uebereinstimmung mit Frémy Phyllocyanin benannt und durch Behandlung eines alkoholischen Blätterex-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 101.

<sup>2)</sup> l. c. S. 87 sowie auch Verhandl. d. Wiener Naturforscherversammlung 1894 S. 381.

<sup>3)</sup> Proc. of the Royal Society 1885 S. 348.

tractes mit Salzsäure dargestellt. Tschirch nennt seine ohne Zuhülfenahme von Alkohol (wenigstens nicht im Stadium der Behandlung mit Salzsäure) gewonnene Substanz Phyllocyaninsäure, benutzt also einen Namen, den Frémy für das freie, aus dem Chlorhydrat gewonnene Phyllocyanin vorgeschlagen hatte. (Mit dem Namen Phyllocyaninsäure bezeichnete auch übrigens Frémy sowie auch Tschirch<sup>1)</sup> ein Product, welches beim Verdampfen der salzsauren Lösung des Phyllocyanins entsteht. Thatsächlich wird aber hierbei das Phyllocyanin zersetzt<sup>2)</sup>).

Diese beiden Substanzen nun, das Phyllocyanin Schanck's, hergestellt durch Behandlung des Chlorhydrates des mit Hülfe von Alkohol hergestellten Productes mit Wasser, und die Phyllocyaninsäure Tschirch's, sollen nach Tschirch verschiedene Substanzen sein. Dies soll daraus folgen, dass die sogen. Phyllocyaninsäure ein Kupfersalz auch ohne die Anwesenheit einer organischen Säure liefert, während das Schanck'sche Phyllocyanin nur Doppelsalze zu bilden vermag. Es wurde übrigens niemals behauptet, dass Tschirch's phyllocyaninsaures Kupfer mit dem Phyllocyaninkupferacetat-Doppelsalz identisch ist, da es geradezu widersinnig wäre, den letzt genannten prächtig krystallisirten und wohl definirten Körper mit dem sogen. Kupferphyllocyanat, dessen Bildungsweise absolut nicht sicher gestellt ist, in Parallele zu bringen.

Wir halten es nach wie vor für wahrscheinlich, dass die Tschirch'sche Phyllocyaninsäure keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von Phyllocyanin mit nicht genügend vollständig getrennten Pflanzenfettsäuren, und dass sie nur Dank der Anwesenheit der letzteren mit Kupfer ohne Zuhülfenahme anderer Säuren zu reagiren vermag. Wir hoffen übrigens diesen Punkt bald definitiv entscheiden zu können, indem wir bereits Vergleichstudien mit Phyllocyaninen, die nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, in Angriff genommen haben. Wir müssen jedoch schon heute die Reinheit resp. Verschiedenheit der sogen. Phyllocyaninsäure vom Phyllocyanin um so mehr in Zweifel ziehen, als die Spectren beider Körper nahezu identisch sind, wie aus folgender Zusammenstellung folgt:

	Phyllocyanin	sog. Phyllocyaninsäure
Band I	$\lambda = 695-642$	$\lambda = 680-640$
» II	$\lambda = 620-600$	$\lambda = 620-595$
» III	$\lambda = 572-559$	$\lambda = 570-560$
» IV	$\lambda = 542-525$	$\lambda = 550-530$
» V	$\lambda = 515-487$	$\lambda = 515-490$

Wir gehen nun zum Phylloporphyrin und der sogen. Phylloporpurinsäure über. Es sind dies Reactionsproducte von Chlorophyll-

<sup>1)</sup> Untersuchungen über Chlorophyll.

<sup>2)</sup> Proc. of the Royal Society 1885 S. 354.

derivaten mit Alkalien bei höheren Temperaturen. Der erste, der diese Reaction studirte, war Hoppe-Seyler. Bei der Einwirkung von Alkalien bei 260° auf das sogen. Chlorophyllan (eine Substanz, welche bekanntlich kein chemisches Individuum repräsentirt) hat dieser Autor einen Körper erhalten, den er Dichromatinsäure benannte, welcher stickstofffrei sein sollte und bereits durch Säuren angeblich zersetzt wird. Wir haben in einer unserer Abhandlungen<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass diese Hoppe-Seyler'schen Beobachtungen fehlerhaft sind, und trotzdem die besagte Abhandlung der chemischen Welt durchaus leicht zugänglich ist, ist die Sage von der stickstofffreien Dichromatinsäure immer noch in voller Blüthe (vgl. Kossel und Baumann, diese Berichte 28, 1184). Als Resultat der Einwirkung von Alkalien auf hohe Temperaturen entsteht vielmehr, wie wir nachgewiesen haben, eine prächtig krystallisirende, stickstoffhaltige Substanz, die in gewisser Hinsicht Eigenschaften der Hoppe-Seyler'schen Dichromatinsäure besass; so ähnelt beispielsweise das von Hoppe-Seyler beschriebene Spectrum dem des von uns erhaltenen Körpers in vielen Punkten; auch veränderte sich die Substanz unter dem Einfluss von Säuren genau in derselben Art wie die sogen. Dichromatinsäure; nur erkannten wir sofort, dass die Säuren keine Zersetzung der Substanz verursachen, sondern nur mit ihr salzartige Verbindungen eingehen, die abweichende optische Eigenschaften besitzen, aus denen aber mit grösster Leichtigkeit durch Alkalizusatz die ursprüngliche Substanz wiedergewonnen werden kann. Diese Substanz nun nannten wir Phylloporphyrin, acceptirten also den von Hoppe-Seyler vorgeschlagenen Namen für das vermeintliche Spaltungsproduct der Dichromatinsäure.

Nachdem wir constatirten, dass sämmtliche Chlorophyllderivate<sup>2)</sup> mit Alkalien auf höhere Temperaturen erhitzt dieselbe Substanz, das Phylloporphyrin liefern, untersuchten<sup>3)</sup> wir noch die sogen. Phylloporpurinsäure Tschirch's, die durch Erhitzen von Alkachlorophyll mit Alkalien entsteht, und fanden, wie a priori zu erwarten war, dass aus dem von Tschirch Phylloporpurinsäure benannten Körper (welcher thatsächlich ein Gemisch verschiedener Substanzen vorstellte) sich Phylloporphyrin in krystallisirtem Zustande isoliren lässt. Tschirch beschrieb seine Phylloporpurinsäure nur an Hand unreiner alkoholischer resp. ätherischer Lösungen, er hat sie niemals, bevor unsere diesbezügliche Abhandlung erschien, krystallisirt erhalten, und muss evident, wie bereits bemerkt, ein Gemisch von Substanzen untersucht haben, da die Tschirch'sche Beschreibung des Spectrums

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 98.

<sup>2)</sup> Phylloxanthin, Phylloxyamin, Phyllotaonin und Derivate.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 284, 90.

seiner Substanz mit der unsrigen für das Phylloporphyrin nicht übereinstimmte — also falsch war. Wir waren daher bereits schon früher der Meinung, dass die Tschirch'sche Phylloporpurinsäure (Beziehungen dieser Substanz zur sogen. Dichromatinsäure waren Tschirch vollkommen unbekannt geblieben) aus der wissenschaftlichen Literatur gestrichen werden muss, und müssen auch jetzt noch aufs Entschiedenste an solcher Forderung verharren.

Uebrigens scheint Hr. Tschirch, trotzdem ihm nun das Verfahren zur Reinigung des Phylloporphyrins, welches Schunck zum ersten Mal bei der Isolirung der Reactionsproducte der Phyllocyaninalkalischmelze anwandte, bekannt sein muss, immer noch mit unreinem Material zu arbeiten, da seine Zeichnung<sup>1)</sup> des Phylloporphyrinspectrums falsch ist. Das Phylloporphyrin hat kein Band in der Region C; das erste Band liegt vielmehr in der Mitte zwischen C und D. Das Phylloporphyrin hat, wie wir nachgewiesen haben, in spectroscopischer Beziehung eine verblüffende Aehnlichkeit mit dem Hämatoporphyrin Nencki's, auch sind die Formeln nahe verwandt, während nämlich dieselbe für Hämatoporphyrin zu  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  bestimmt wurde, lautet sie für Phylloporphyrin  $C_{16}H_{18}N_2O$  (Tschirch citirt unsere Angaben verkehrt). Wir schlossen hieraus bekanntlich<sup>2)</sup>, dass Blutfarbstoff und Chlorophyll nahe verwandte Körper sind. Dieses Resultat will Tschirch bestätigt gefunden haben, was im Lichte der obigen Behauptung betreffend der Tschirch'schen Zeichnung des Phylloporphyrinspectrums nicht recht verständlich ist. Auch ist hervorzuheben, dass die Tschirch'sche Zeichnung des Hämatoporphyrinspectrums ebenfalls nicht ganz richtig ist. Wir wollen hier übrigens ausdrücklich hervorheben, dass der Vergleich beider Körper zweckmässig mit ätherischen Lösungen vorzunehmen ist und nicht mit alkoholischen. Im Uebrigen verweisen wir auf unsere citirten Abhandlungen und erklären, dass, wie angenehm uns auch eine Anerkennung<sup>3)</sup> unserer Arbeiten über Chlorophyll ist, eine gründlichere, das mit grosser Mühe gesammelte und geordnete Beobachtungsmaterial nicht verwirrende, Wiederholung unserer Angaben weit schätzbarer wäre.

Wir fanden bekanntlich, dass Chlorophyll ein Pyrrolabkömmling ist und damit werden die Forschungen nach der Constitution des Chlorophylls, die sich an diesbezügliche über Blutfarbstoff anlegen werden, in eine sichere Bahn gelenkt. Wie es darnach möglich ist, auch jetzt noch unter stickstofffreien Körpern nach chlorophyllartigen Körpern zu suchen, ist uns unbegreiflich. Wir glauben, dass vor

<sup>1)</sup> loc. cit. Tafel VI.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 288, 209; 290, 306. Proc. Roy. Soc. 59, 233.

<sup>3)</sup> Vergl. Tschirch, loc. cit. S. 87.

Allem unter den Pyrrolabkömmlingen in dieser Richtung nachzuforschen ist, umsomehr, als bekanntlich Pyrrol und seine Abkömmlinge eminente Farbstoffbildner sind.

Kersal, Manchester.

#### 240. D. Vorländer und K. Hobohm:

##### Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]  
(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Soeben veröffentlichen Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky eine Arbeit »Ueber die Condensation der Aldehyde mit Acetondicarbonsäureestern«<sup>1)</sup>. Wir werden hierdurch veranlasst, einige Verbindungen kurz zu beschreiben, deren Studium wir ungestört fortsetzen möchten.

Im Verlauf einer Untersuchung über das Verhalten von Malonsäureester gegen ungesättigte Ketone behandelten wir Diäthylketon (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in der Absicht, aus Monobenzaldiäthylketon Hydroresorcinderivate<sup>2)</sup> darzustellen.

Die Versuche hatten den gewünschten Erfolg: Aus Monobenzaldiäthylketon (Schmp. 31°, Sdp. 163° unter 20 mm Druck) und Malonsäureester entsteht Phenyl dimethylhydroresorcylsäureester und hieraus Phenyl dimethylhydroresorcin.

Ein überraschendes Resultat aber ergab sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Diäthylketon in Gegenwart von Alkohol und Alkalilauge. Wir erhielten nicht die Dibenzalverbindung  $C_{19}H_{18}O$ , sondern einen Körper  $C_{19}H_{20}O_2$ , also  $C_{19}H_{18}O + H_2O$ . Derselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Monobenzaldiäthylketon.

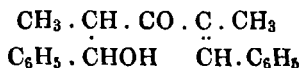
Analyse: Ber. Procente: C 81.41, H 7.14.

Gef. » » 81.93, 81.96, » 7.25, 7.33.

(Für  $C_{19}H_{18}O$  ber. » » 87.02, » 6.87.)

Die Verbindung  $C_{19}H_{20}O_2$  schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Methylalkohol bei 106° und siedet unter 20 mm Druck bei 235—237°. Das zähflüssige Destillat erstarrt allmählich — oft erst nach einigen Wochen — zu den bei 106° schmelzenden Kry stallen.

Die Möglichkeit, dass hier eine Verbindung von der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 994.

<sup>2)</sup> Vorländer, diese Berichte 27, 2053.