

gelbe oder gelbrothe, zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln, welche bei  $170^{\circ}$  zu sintern begannen und gegen  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Die Farbe sowie die Ergebnisse der Analyse charakterisieren den Körper als ein Osazon.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_3N_4$ .

Procente: C 63.53, H 5.90, N 16.47.

Gef.     »     » 62.69,     » 6.42,     » 17.41.

Demnach scheint das Material nicht ganz einheitlich gewesen zu sein; immerhin aber zeigt sich annähernde Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. Da das Osazon sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet, erscheint wohl der Schluss gerechtfertigt, dass der Quercit durch die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser in ein Doppelketon von der Formel  $C_6H_8O_5$  verwandelt wird, wobei freilich noch verschiedene andere, namentlich auch bromhaltige Producte entstehen.

Unseren Plan betreffs Anlagerung von Blausäure mussten wir bei der geschilderten Sachlage natürlich aufgeben.

München, im Juni 1896.

---

### 314. A. Tschirch: Zur Chemie des Chlorophylls.

(Eingegangen am 22. Juni.)

In No. 9 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft findet sich eine Notiz der HHrn. Schunck und Marchlewski, die einige Angaben bemängelt, die in einem Aufsatze von mir in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft enthalten sind. Da in der betreffenden Notiz keinerlei neue Thatsachen mitgetheilt werden, könnte ich mich jeder Aeusserung enthalten. Ich will jedoch den objectiven Thatbestand mit einigen Worten feststellen.

1. Mein Aufsatze in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft (1896 S. 76) trägt den Titel »Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen«. Titel und Wahl des Publicationsorgans zeigen, dass es sich um eine spectralanalytische Untersuchung zu pflanzenphysiologischen Zwecken handelt. In dem Aufsatze theile ich mit, dass es mir gelungen ist, eine Reihe neuer Bänder bei den Körpern der Chlorophyllgruppe dadurch aufzufinden, dass ich mich des Quarzspectrographen bediene, der erlaubt, das Ultraviolet aufzulösen. Ich zeige ferner, dass alle von mir daraufhin geprüften Chlorophyllsubstanzen ein früher für eine Endabsorption gehaltenes Band bei H Fraunhofer besitzen und dass dieses Band mit dem Soret'schen Blutbande im Violet zusammenfällt. Diese

Beobachtungen waren es, die mich dazu führten, die Aehnlichkeit des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoffe zu behaupten. Für diese meine spectralanalytischen Studien musste ich mir natürlich reine Körper darstellen und nur aus diesem Grunde bin ich zur Chemie des Chlorophylls zurückgekehrt, die, namentlich was die Abbauproducte betrifft, für den Pflanzenphysiologen nur ein sehr nebensächliches Interesse besitzt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit dem Quarzspectrographen, die den wesentlichen Theil der fraglichen Publication bilden, werden von den Hrn. Schunck und Marchlewski auch gar nicht angezweifelt, wohl aber sollen einige der Körper, welche ich verwendet habe, nicht rein gewesen sein.

2. Was zunächst die Phyllocyaninsäure betrifft, so will ich an dieser Stelle nur bemerken, dass ich meine Ansicht, dass ein reiner Körper vorliegt, auf 3 Verbrennungen stütze, die mit aus ganz verschiedenen Campagnen gewonnenen Producten in den Jahren 1890—1894 gemacht wurden. Dieselben ergaben folgende Zahlen:

C	69.90	69.82	69.79	pCt.
H	6.68	6.87	6.86	"
N	7.73	7.86	—	"

Fettsäuren (flüchtige oder feste) habe ich niemals in meiner Phyllocyaninsäure nachweisen können. Jede Beimengung derselben würde doch wohl auch die Ergebnisse der Analyse beeinflusst haben. Ich gründe meine Ansicht, dass die Phyllocyaninsäure ein reiner Körper ist, ferner darauf, dass ihre Kupferverbindung den theoretisch geforderten Kupfergehalt besitzt:

Berechnet: 7.16 pCt. Gefunden: 7.22 pCt.

Ob das sogenannte Phyllocyanin Schunck's mit meiner Phyllocyaninsäure identisch ist, weiss ich nicht. Es liegen Analysen davon nicht vor.

3. Die von mir untersuchte Phyllopurpurinsäure soll gleichfalls keine einheitliche Substanz sein. Auch das ist unzutreffend. Ich habe im Jahre 1883 gezeigt, dass, wenn man auf sogenanntes Alkalichlorophyll Kalihydrat bei  $210^{\circ}$  einwirken lässt, die Schmelze löst, mit Salzsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, in den Aether ein rother Körper übertritt. Wird die Reaction sowohl wie das Ausschütteln richtig durchgeführt und reines Material verwendet, so tritt nur dieser rothe Körper, den ich Phyllopurpurinsäure genannt habe, in den Aether über. Ich habe das Spectrum dieses Körpers sowohl in meiner Hauptarbeit<sup>1)</sup> wie auch in Wiedemann's Annalen der Physik<sup>2)</sup> beschrieben und abgebildet.

Als ich die Coincidenz des neuen, von mir im Violet aufgefundenen Chlorophyllbandes mit dem Soret'schen Blutbande erkannt

<sup>1)</sup> Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin. P. Parey 1884, S. 84.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über das Chlorophyll 1884 S. 370 und Taf. III.

hatte, habe ich mir die Frage vorgelegt, ob das neue Band auch bei der Phylloporpurinsäure auftritt, und mir zur Lösung dieser Frage den Körper von Neuem dargestellt<sup>1)</sup>. Es zeigte sich dabei, dass er sehr leicht krystallisiert zu erhalten ist. Dass ich aber auch schon 1883 den gleichen Körper in Händen hatte, zeigt die völlige Ueber-einstimmung der Absorptionsspectren. Die neuerdings dargestellten Krystalle der Phylloporpurinsäure zeigen ganz dasselbe Spectrum, wie es von mir bereits in Wiedemann's Annalen 1884 abgebildet wurde (Taf. III, Fig. 7). Ist dieser Körper nun mit dem Phylloporphyrin Hoppe-Seyler's und Schunck's identisch? Ich hatte das geglaubt. Da aber die HHrn. Schunck und Marchlewski das Spectrum der Phylloporpurinsäure, wie ich dasselbe in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft abgebildet habe (Taf. VI, Fig. 2), für falsch erklären, so bin ich wieder zweifelhaft geworden<sup>2)</sup>. Denn das von mir abgebildete Spectrum ist natürlich gar nicht falsch, sondern, wie mich heute wiederholte Beobachtungen — abermals mit krystallisirter Phylloporpurinsäure angestellt, die sich selbst unter dem Mikroskope als völlig rein und homogen erwies — lehrten, ganz richtig (wie auch das ebenfalls bemängelte Spectrum des Hämatoporphyrins) — aber es muss, da Schunck und Marchlewski es für falsch erklären, offenbar von dem Spectrum, das diese Herren bei ihrem Phylloporphyrin erhielten, abweichen; für mich ein weiterer Grund, den Namen Phylloporpurinsäure nicht zurückzuziehen, da die Identität mit dem Phylloporphyrin wieder zweifelhaft geworden ist.

Die Bänder liegen bei mittlerer Schichtdicke nach meinen Messungen bei alkoholischen Lösungen:

bei der Phylloporpurinsäure aus chlorophyllinsaurem Kali:	Hämatoporphyrin, aus der Sammlung des mediz.-chem. Instituts, Bern (Probe A):
Band Ia: $\lambda = 0.645 - \lambda = 0.660 \mu$ )	Band I: $\lambda = 0.625 - \lambda = 0.645 \mu$
» Ib: $\lambda = 0.618 - \lambda = 0.630 \mu$	(ungespalten)
» II: $\lambda = 0.568 - \lambda = 0.590 \mu$	Band II: $\lambda = 0.570 - \lambda = 0.590 \mu$
» III: $\lambda = 0.530 - \lambda = 0.550 \mu$	» III: $\lambda = 0.530 - \lambda = 0.550 \mu$
» IV: $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.513 \mu$	» IV: $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.510 \mu$
» V: um H—K Fraunhofer <sup>4)</sup> (undeutlich begrenzt.)	» V: um H—K Fraunhofer (undeutlich begrenzt.)
Maximum der Absorption bei $\lambda = 0.397 \mu$ .)	Maximum der Absorption bei $\lambda = 0.393 \mu$ .)

<sup>1)</sup> Ich habe mich dabei nicht der Methode von Schunck und Marchlewski bedient. Meine viel einfachere Methode ist beschrieben in den Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 1896 S. 91.

<sup>2)</sup> Da die Methode von Schunck und Marchlewski zur Darstellung des Phylloporphyrins sehr stark von der meinigen differirt, so ist es leicht möglich, dass sie einen ganz anderen Körper in Händen haben wie ich.

<sup>3)</sup> Also etwa bei C Fraunhofer! Bisweilen zeigt das ganze Spectrum sogar eine noch grössere (aber gleichsinnige) Verschiebung aller Bänder gegen Roth.

<sup>4)</sup> Vergl. Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft 1896, Taf. VII.

Hämatorphyrin,  
von Prof. von Nencki in Petersburg erhalten.  
(Probe B):

- Band Ia:  $\lambda = 0.620 - \lambda = 0.630 \mu$   
 » Ib:  $\lambda = 0.600 - \lambda = 0.610 \mu$   
 » II:  $\lambda = 0.555 - \lambda = 0.580 \mu$   
 » III:  $\lambda = 0.520 - \lambda = 0.540 \mu$   
 » IV:  $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.510 \mu$   
 » V: um H-K Fraunhofer  
 (undeutlich begrenzt).

Die Spectren der Phyllopurpurinsäure und des Hämatorphyrins sind also ähnlich. Das Spectrum des Hämatorphyrins zeigt (besonders bei Probe B ist das bemerkbar) eine Verschiebung aller Bänder gegen blau. Diese Aehnlichkeit in den spectralanalytischen Eigenschaften hat aber nicht Schunck und Marchlewski, sondern Hoppe-Seyler erkannt<sup>1)</sup> und ich verstehe nicht, wie die Herren bei meinen Untersuchungen von einer Wiederholung ihrer Versuche reden können. Nachdem schon Liebermann<sup>2)</sup> Blut und Chlorophyll in Beziehungen zu einander gesetzt hatte, bemerkt Hoppe-Seyler bei Besprechung des Phylloporphyrins<sup>3)</sup>:

» Die bläulich-purpurrothe Lösung (des Phylloporphyrins) zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen sehr auffallende Aehnlichkeit mit der aus Hämoglobin durch Einwirkung starker Säuren, reichlich aus Hämatin durch Säuren oder durch Reduktionsmittel erhaltenen und unter dem Namen Hämatorphyrin von mir beschriebenen Substanz<sup>4)</sup>; auch in ihrem fluorescirenden Lichte, das ich früher beim Hämatorphyrin ausser Acht gelassen hatte, zeigt sich grosse Aehnlichkeit.«

Wegen dieser Aehnlichkeit hat Hoppe-Seyler denn auch den Körper Phylloporphyrin genannt. Er hatte also bereits die Beziehungen beider Körper klar erkannt. An diese Beobachtung Hoppe-Seyler's haben Schunck und Marchlewski<sup>5)</sup> angeknüpft und dieselbe weiter ausgebaut, namentlich durch die Elementaranalyse festgestellt, dass die beiden Körper nur im Sauerstoffgehalte differiren. Sie haben dann, nachdem Hoppe-Seyler im Hämatin<sup>6)</sup> und Nencki im Hämatorphyrin<sup>7)</sup> Pyrrol gefunden, auch das Phylloporphyrin auf Pyrrol geprüft und es, wie zu erwarten, in den Producten der Zinkstaubdestillation dieses Körpers gefunden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 201.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie 72, II. Abth., S. 599.

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 201. <sup>4)</sup> Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. III, 393 u. 397.

<sup>5)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 1351.

<sup>6)</sup> Medizin.-chem. Untersuchungen S. 536.

<sup>7)</sup> Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24, 430.

Als ich meine spectrographischen Studien über die Körper der Chlorophyllgruppe, die nicht minder mühevoll waren, wie die chemischen der Herren Schunck und Marchlewski, wieder aufnahm, habe ich dann auch gelegentlich die von Hoppe-Seyler entdeckte spektralanalytische Aehnlichkeit des Phylloporphyrins und Hämato-porphyrins in den Kreis der Betrachtung gezogen, was um so näher lag, als mir natürlich daran liegen musste, festzustellen, ob das von mir aufgefundenen neuen Chlorophyllband im Violet auch bei der Behandlung mit Alkalien erhalten bleibt. Diese Untersuchung konnte lehren, ob dies Band dem Kerne angehört. Ich will übrigens — meine früheren Mittheilungen ergänzend — sogleich an dieser Stelle bemerken, dass ich mittlerweile das Band auch bei anderen Farbstoffen und zwar ebenfalls bei stickstoffhaltigen aufgefunden habe.

So wie die Sachen also liegen, ist die Aehnlichkeit des Chlorophylls mit dem Blut zuerst von Hoppe-Seyler klar erkannt worden, der auch zuerst in Blutfarbstoffen Pyrrol fand. Schunck und Marchlewski haben dann, nachdem Nencki im Hämato-porphyrin den Pyrrolkern nachgewiesen, auch im Phylloporphyrin, dessen ähnliches optisches Verhalten Hoppe-Seyler erkannte, darnach gesucht und ihn auch gefunden. Ich habe Pyrrol schliesslich — wie das ja auch nicht anders zu erwarten war — in der Phyllocyaninsäure, der Chlorophyllinsäure, im Hämin, Methämoglobin und krystallisiertem Hämoglobin (sowie endlich auch im Bilirubin) gefunden. Ganz unabhängig von allen diesen Beobachtungen ist von mir eine andere Aehnlichkeit zwischen Blut und Chlorophyll aufgefunden worden, die darin besteht, dass das Soret'sche Blutband im Violet auch den Chlorophyllfarbstoffen eigen ist.

Mittheilung dieser Beobachtung war der Zweck meines Aufsatzes in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft.

4. Was nun schliesslich das Phylloxanthin betrifft, so kann ich ohne neue Untersuchungen mir kein Urtheil darüber bilden, ob das alles richtig ist, was Schunck und Marchlewski sagen. Dass man Phylloxanthin in Phyllocyanin umwandeln kann, beweist aber noch keineswegs, dass das Phylloxanthin das in Blattauszügen zuerst gebildete ist. Ich habe mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass bei längerem Stehen von Blattauszügen oder beim Extrahiren zahlreicher nicht indifferenter Phanerogamen mehr Phylloxanthin in den Lösungen enthalten ist als sonst. Wie es gelingt, Phylloxanthin in Phyllocyanin zu verwandeln, so wird selbstverständlich auch das Umgekehrte möglich sein. Und diese Möglichkeit scheint bei Blattauszügen in der That bisweilen zur Wirklichkeit zu werden.

Ich bin den Herren Schunck und Marchlewski dankbar, dass sie mir Gelegenheit gegeben haben, meine Anschauungen auch vor einem chemischen Publikum zu entwickeln.