

Über ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus.

Von
L. Marchlewski.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 12. Oktober 1903.)¹⁾
(Der Redaktion zugegangen am 3. Januar 1904.)

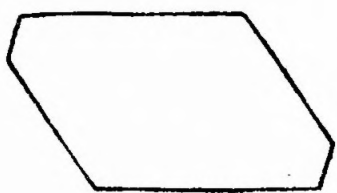
Die Umwandlung des Chlorophylls beim Durchgang durch den tierischen Organismus war bereits einigemal Gegenstand mehr oder weniger eingehender Untersuchungen. Die erhaltenen Resultate schienen dafür zu sprechen, daß diese Umwandlung im gleichen Sinne verläuft wie *in vitro* unter dem Einfluß von Säuren, d. h. das Chlorophyll unter diesen Bedingungen Phylloxanthin und eventuell Phyllocyanin liefert. Etwas andere Resultate erhielt E. Schunck.²⁾ Dieser Forscher isolierte aus den Exkrementen einer mit frischem Grase gefütterten Kuh einen Stoff, den er Scatocyanin nannte und welcher in Chloroform gelöst ein Spektrum erzeugte, das identisch mit dem des Phyllocyanins war, aber in mancher Hinsicht von letzterem abwich. Mit demselben Problem habe auch ich mich beschäftigt in der Hoffnung, Urobilin isolieren zu können, welches durch spontane Oxydation des Hämopyrrols entsteht, das durch Reduktion des Chlorophylls im tierischen Organismus entstehen konnte. Verschiedene Experimente in dieser Richtung gaben jedoch ein negatives Resultat, dafür gelang es mir, ein prächtig kristallisiertes Produkt zu isolieren, welches verschieden von Schuncks Scatocyanin ist und sicherlich als ein Derivat des Chlorophylls anzusprechen ist. Dasselbe möchte ich mit dem Namen Phylloerythrin bezeichnen.

¹⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1903.

²⁾ Proc. of the Royal Soc., v. 69, p. 307.

Phylloerythrin wird in folgender Weise erhalten: Frische Exkremente einer Kuh, die ausschließlich mit frischem Gras gefüttert war, wurden mit Chloroform in der Kälte ausgezogen. Der erhaltene Auszug besaß eine olivgrüne Farbe. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten wurde die Lösung eingedampft. Während des Eindampfens oder nach einigem Stehen des erhaltenen Rückstandes bildeten sich glitzernde, dunkelbraunviolette Kristalle, welche in folgender Art isoliert und gereinigt werden. Das Ganze wird zunächst von neuem mit Chloroform extrahiert, wobei der weitaus größte Teil der Verunreinigungen in Lösung geht, während die Kristalle ungelöst zurückbleiben. Sodann werden letztere mehreremal mit siedendem Alkohol ausgewaschen, wodurch die letzten Verunreinigungen entfernt werden. Schließlich wird das so gewonnene Phylloerythrin aus siedendem Chloroform umkristallisiert, was, angesichts der Schwerlöslichkeit des Produktes in diesem Lösungsmittel, am einfachsten im Soxhletschen Extraktionsapparat geschieht.

Die in dieser Art erhaltenen Kristalle erscheinen gut ausgebildet. Am häufigsten kommen folgende Gestalten vor:



In Masse erscheinen sie dunkelbraunrotviolett gefärbt, einzelne Kristalle durch das Mikroskop betrachtet hellbraun. Die Chloroformlösung zeigt eine kirschrote Farbe und besitzt keine Fluorescenz. Konzentrierte Lösungen erzeugen im Spektrum drei Bänder, verdünntere vier, deren Lage durch die folgenden Wellenlängen bestimmt wird.

Band I: λ —642—640

» II: λ —606—581

» III: λ —577—557

» IV: λ —536—515

Das erste Band ist sehr schwach und schlecht markiert und wird deutlich nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen beobachtet. Das zweite und dritte Band vereinigen sich in konzentrierten Lösungen, während in verdünnten das zweite auf der D-Linie zu liegen kommt und breiter, aber schwächer als das dritte erscheint. Das vierte Band hinter der E-Linie

ist noch schwächer als das zweite Band. Nach ihrer Intensität kann man demnach die Bänder wie folgt ordnen:

III, II, IV, I.

Schuncks Scatocyanin verursacht in Chloroform gelöst fünf Bänder, deren Lage der der Phyllocyaninbänder entspricht, und unterscheidet sich demnach von Phylloerythrin sehr bedeutend. Das Absorptionsspektrum der eisessigsäuren Lösungen unterscheidet sich nur unbedeutend von dem der Chloroformlösungen. Das erste Band jedoch, welches in letzteren bereits nur schwach entwickelt ist, ist in diesem Falle noch schwächer, kaum sichtbar. Die Lage des zweiten und dritten Bandes ist in beiden Lösungsmitteln ungefähr die gleiche, aber in essigsäuren Lösungen unterscheiden sie sich nur wenig durch ihre Intensität, wobei das dritte einen wohlausgesprochenen Schatten an der der mehr gebrochenen Seite des Spektrums zugewandten Seite besitzt. Die Lage des vierten Bandes ist in beiden Lösungsmitteln etwa die gleiche. In Wellenlängen ausgedrückt, entsprechen die Lagen der Bänder essigsaurer Lösungen folgenden Werten:

Band I: λ gegen 640
 » II: λ —604—585
 » III: λ —576—558
 » IV: λ —531—518

Scatocyanin besitzt nach Schunck in essigsaurer Lösung untersucht ein ganz anderes Spektrum. Nach diesem Forscher liegt hier das erste Band auf der D-Linie, das vierte hart hinter E und zwischen diesen befinden sich noch zwei mehr oder minder gut entwickelte Bänder.

Unter dem Einfluß von Salzsäure ändert sich die Farbe und das Spektrum eisessigsaurer Lösungen des Phylloerythrins in sehr charakteristischer Art. Die Farbe wird nämlich bläulich violett und die Lösung zeigt, wenn genügend verdünnt, vier Bänder, deren Lage von der ursprünglichen sehr verschieden ist. Im Orange bemerkt man jetzt zwei schmale und schwache Bänder, hinter der D-Linie ein breites dunkles Band und im Grün ein breites, schlecht entwickeltes Band, welchem die folgenden Wellenlängen entsprechen:

- Band I: λ —625—619
 » II: λ —615—606
 » III: λ —584—556
 » IV: λ gegen 536, das weniger gebrochene Ende.

In konzentrierten Lösungen vereinigen sich die zwei ersten Bänder, das dritte nähert sich mehr der D-Linie und das vierte erscheint dunkler und besser markiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst Phylloerythrin mit grasgrüner Farbe und diese Lösung erzeugt im Spektrum mehrere schlecht ausgebildete Bänder mit Ausnahme desjenigen im Rot. In dieser Hinsicht erinnert mein Produkt an dasjenige von Schunck.

Bezüglich der Absorption von kurzwelligen Strahlen fand ich auf photographischem Wege, daß Phylloerythrin zwei Bänder erzeugt, nämlich ein stärkeres vor der K_{β} -Linie und ein schwächeres hinter derselben. Beim weiteren Verdünnen der jedenfalls äußerst verdünnten Chloroformlösungen verschwindet zuerst das Band hinter K_{β} .

Die chemischen Eigenschaften des Phylloerythrins konnten aus Mangel an Material noch nicht untersucht werden. Daß es eine, wenn auch nur schwache Base (oder Pseudobase) ist, folgt aus dem spektroskopischen Verhalten der mit Salzsäure versetzten Lösungen. In Alkalien ist Phylloerythrin unlöslich, bildet aber trotzdem mit Salzen schwerer Metalle, wie Zink und Kupfer, Verbindungen, die wahrscheinlich in die Kategorie der Doppelverbindungen zu zählen sind. Die eisessigsäure Lösung des Phylloerythrins wird auf Zusatz von essigsäurem Zink grün, rot im durchfallenden Licht und die Lösung erzeugt im Spektrum drei Bänder:

- Band I: λ —628—603
 » II: λ —575—559
 » III: λ —533—517.

Ein analoges Produkt entsteht mit Kupferacetat. Unter Berücksichtigung aller oben geschilderten Eigenschaften des Phylloerythrins muß man zu dem Schlusse kommen, daß es am meisten Ähnlichkeit mit dem Phylloporphyrin besitzt, einem Chlorophyllderivat, welches bekanntlich durch Einwirkung von

Alkalien bei hoher Temperatur auf Chlorophyll entsteht — und, daß die Umwandlung des Chlorophylls innerhalb des tierischen Organismus weit tiefgreifender ist, als man bis jetzt annahm.

Exkrementen von Kühen, die mit chlorophyllfreier Nahrung gefüttert waren, enthalten kein Phylloerythrin und glaube ich daraus schließen zu können, daß Phylloerythrin jedenfalls nicht dem Blutfarbstoff oder seinen Verwandten entstammt.

Die Untersuchung des Phylloerythrins wird fortgesetzt.

Krakau, im Dezember 1903.
