

# Die Identität des Cholehämatins, Bilipurpurins und Phylloerythrins.

Von

**L. Marchlewski.**

Mit einer Abbildung.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau in der Sitzung vom 6. Dezember 1904.)

Der Redaktion zugegangen am 21. Dezember 1904.)

Vor einiger Zeit habe<sup>1)</sup> ich die Isolierung eines schön kristallisierenden Farbstoffs aus den Exkrementen von Kühen, die nur mit frischem Grase gefüttert wurden, beschrieben. Derselbe erhielt den Namen Phylloerythrin und wurde als Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus aufgefaßt. Bald darauf<sup>2)</sup> berichtete ich über die Resultate eines vergleichenden Studiums des Phylloerythrins mit dem von Gamgee und Mac-Munn näher studierten Cholehämatin, welches nach Gamgee mit meinem Phylloerythrin identisch sein könnte. Die damals erhaltenen Resultate sprachen zugunsten der Gamgeeschen Vermutung, konnten aber nicht als absolut beweisend gelten. Die Zeit der absoluten Beweisführung für obige Annahme schien mir sehr entfernt zu sein, da die Menge des in den Rindergallen enthaltenen Cholehämatins sehr gering ist und es daher für mich vorderhand ausgeschlossen erschien, kristallisiertes Cholehämatin besitzen zu können. Glücklicherweise ist nun aber die Isolierung dieses Farbstoffs aus der Rindergalle in einem anderen Laboratorium gelungen. Loebisch und Fischler<sup>3)</sup> beschrieben unter dem Namen Bilipurpurin einen Farbstoff, der nach meinen Untersuchungen zweifellos identisch mit Phylloerythrin ist. Andererseits kann es keinem Zweifel unterliegen, daß derselbe nichts anderes als rein iso-

<sup>1)</sup> Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1903, 638.

<sup>2)</sup> Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1904, 276.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien, Bd. CXII, S. 159 (1903).

liertes Cholehämatin von Mac-Munn ist. dafür spricht die Darstellungsweise, der Fundort und schließlich die spektroskopischen Eigenschaften.

Loebisch und Fischler beschrieben die Darstellungsmethode des Bilipurpurins in folgender Weise. Frische Rinder-galle — es wurden 100 l verarbeitet! — wurde auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft, der Rückstand mit Alkohol zu einem Brei angerührt und in kleinen Portionen in Alkohol eingetragen. Nach 8 bis 12 stündigem Stehen wurde die klare Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden vom Alkohol durch Destillation befreit und die letzten Reste des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt, solange dieser noch Farbstoff aufnahm. Der ätherische Auszug wurde über Calciumchlorid vollständig getrocknet, abfiltriert und aus dem Filtrate der Äther vollständig abdestilliert. Der zurückbleibende Rückstand, eine braune hellglänzende Masse, wurde hierauf mit Ligroin, dann mit Alkohol erschöpft, wobei ein Farbstoff zurückblieb, der durch Umkristallisieren aus heißem Chloroform in dunkelvioletten und metallisch glänzenden Schüppchen rein erhalten wurde.

Mac-Munn<sup>1)</sup> verfuhr in ganz analoger Weise. Ochsen-galle wird mit absolutem Alkohol behandelt, einige Tropfen Essigsäure zugefügt, die Flüssigkeit filtriert und mit Chloroform geschüttelt. Die Chloroformlösung, deren Farbe orange ist, wird abgetrennt, filtriert und zur Trockene verdampft. Löst man diesen Chloroformextrakt in Äther, so erhält man eine grüne Lösung; diese wird wieder zur Trockene verdampft, der Rückstand in Chloroform gelöst und in einem Scheidetrichter wiederholt mit Wasser gewaschen, das abgetrennte Chloroform filtriert und die Lösung eingedampft. Selbstverständlich kann man nach diesem Verfahren nicht zu reinem Cholehämatin gelangen.

Aus der großen Übereinstimmung beider Darstellungsmethoden kann man bereits schließen, daß Mac-Munn und Loebisch mit Fischler den gleichen Farbstoff unter den

<sup>1)</sup> Journ. of Physiol., Bd. 6, S. 25.



Händen gehabt haben. Gegen einen solchen Schluß konnte allerdings der Umstand sprechen, daß die Beschreibung des spektroskopischen Verhaltens beider Substanzen nicht übereinstimmt, aber ich werde zeigen, daß tatsächlich die Spektren identisch sind. Auf meine Bitte war Herr Prof. Loebisch so freundlich, mir eine kleine, aber vollständig hinreichende Menge des kristallisierten Bilipurpurins zur Verfügung zu stellen. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle für sein Zuvorkommen bestens danken und besonders hervorheben, daß es mir schwerlich gelungen sein würde, die Cholehämatinfrage so schnell, ohne seine Hilfe zu erledigen.

Was zunächst die Kristallformen des Bilipurpurins und Phylloerythrins anbelangt, so sind dieselben absolut identisch. In dem mir von Herrn Loebisch gesandten Präparat fand ich nicht nur die von diesem Forscher beschriebenen Rhomben und Rhomboide, sondern auch die von mir beim Phylloerythrin beobachteten Rhomben mit abgestumpften Ecken.<sup>1)</sup> Andererseits fand ich in meinen neuesten Phylloerythrinpräparaten außer den Rhomben auch Rhomboide. Äußerlich sind die Bilipurpurinpräparate von denjenigen des Phylloerythrins nicht zu unterscheiden. Beide Farbstoffe stellen dunkle rotviolette kristallinische Massen dar. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Substanzen sind ebenfalls identisch. Am leichtesten lösen sich beide in siedendem Eisessig, etwas schwieriger in Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich sind sie in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Das spektroskopische Verhalten beider Farbstoffe ist vollkommen identisch.

Die Lösungen in Eisessig, deren Farbe kirschrot ist, erzeugen im Spektrum 4 Absorptionsbänder, von denen das erste im Orange sehr schwach und schmal ist: die zwei folgenden sind ziemlich breit und dunkel und von gleicher Intensität; diesen folgt schließlich noch ein viertes helleres und weniger gut begrenztes Band. Die Lage dieser Bänder versinnlicht die unten folgende Skizze, die ich meiner Abhandlung<sup>2)</sup> über Phyllo-

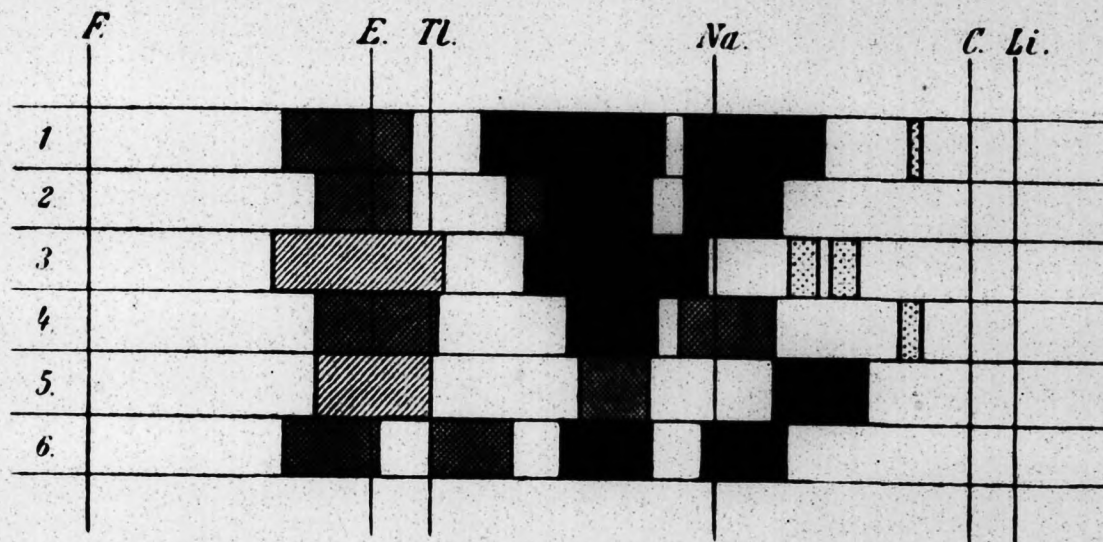
<sup>1)</sup> Siehe diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 34 (1904).

<sup>2)</sup> Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1903, 638.

erythrin entnehme. Beide Lösungen erzeugen die genannten Bänder in absolut derselben Lage.

Die Lösungen in Chloroform verhalten sich ganz analog wie diejenigen in Eisessig; auch hier bemerkt man vier Bänder. Das erste im Orange ist auch etwas stärker als im vorigen Falle; die zwei folgenden Bänder sind ziemlich dunkel und unterscheiden sich untereinander durch verschiedene Intensität; das weniger gebrochene Band ist heller.<sup>1)</sup>

Salzsäure, zu den Eisessiglösungen von Bilipurpurin oder Phylloerythrin zugesetzt, verursacht in beiden Fällen absolut dieselben Veränderungen. Die Lösungen werden blauviolett und im Spektrum erscheinen zwei sehr charakteristische Bänder im Orange, außer zwei anderen, deren Lage aus der beigelegten Skizze ersichtlich ist.



1. Phylloerythrin oder Bilipurpurin in Eisessig, konzentrierte Lösung
2. „ „ „ „ „ „ verdünnte „
3. „ „ „ „ „ „ + HCl
4. „ „ „ „ „ „ Chloroform
5. „ „ „ „ „ „ Zinksalz
6. Schuncks Scatoeyanin.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich beide Farbstoffe mit grüner Farbe; die Lösungen gaben wenig charakteristische Spektren, die aber ebenfalls voneinander nicht zu unterscheiden sind.

Gegen Metallsalze verhalten sich beide Farbstoffe ebenfalls identisch. Zinkacetat oder Kupferacetat erzeugen Salze, deren Spektren identisch sind (siehe Zeichnung).

<sup>1)</sup> Die Lösungen zeigen auch die Erscheinung des Dichroismus.



Besonders überzeugend ist endlich das Resultat der Untersuchung der Absorptionen im Ultraviolett. Wie ich bereits früher zeigte, verursachen äußerst verdünnte Lösungen des Phylloerythrins im Ultraviolett zwei Bänder, von denen das eine, dunklere und breitere, vor der  $K\beta$ -Linie zu liegen kommt, das andere, schmälere und schwächere, unmittelbar hinter derselben. Cholehämatin, das ich früher nicht in ganz reinem Zustande untersuchte, verhielt sich analog, aber gewisse Unterschiede machten sich auch bemerkbar. Nicht so im Falle des Bilipurpurins. Hier erhielt ich vermittelst photographischer Aufnahmen zwei Bänder, die im allgemeinen Typus und Lage von den Phylloerythrinbändern nicht zu unterscheiden sind. Endlich haben Aufnahmen der Phylloerythrinbänder und Bilipurpurinbänder auf derselben Platte gezeigt, daß man tatsächlich mit einer und derselben Substanz zu tun hat.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also folgendes: Das von mir aus den Faeces von mit frischem Grase gefütterten Kühen isolierte Phylloerythrin ist identisch mit dem von Loebisch und Fischler aus Rindergalle isolierten Bilipurpurin. Andererseits ist Bilipurpurin zweifelsohne identisch mit Cholehämatin, das zuerst von Mac-Munn näher untersucht war, und von dem Gamgee zeigte, daß es in der Galle als Chromogen vorkommt, welches erst unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in Cholehämatin übergeht. Loebisch und Fischler haben das Verdienst, Cholehämatin zum ersten Male in reinem Zustande isoliert zu haben.

Was meine Annahme anbelangt, daß Phylloerythrin ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls ist, so halte ich dieselbe nach wie vor für sehr wahrscheinlich. Den exakten Beweis, der sich auf Fütterungsversuchen stützen muß, hoffe ich bald zu erbringen.

In welcher Beziehung die von Dr. v. Linden<sup>1)</sup> beschriebenen Insektenfarbstoffe zum Phylloerythrin stehen, wäre ebenfalls sehr interessant zu ermitteln.

Krakau, im Dezember 1904.

<sup>1)</sup> Arch. f. die ges. Physiologie, Bd. 98, S. 1 (1903).