

## Notizen zur Chlorophyllchemie.

Von

L. Marchlewski.

---

(Der Redaktion zugegangen am 10. März 1905.)

---

### I.

In seiner sehr interessanten Abhandlung «zur Frage nach der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch zirkular polarisiertes Licht etc.», spricht A. Byk<sup>1)</sup> von optisch aktivem Chlorophyll und benutzt unter anderem mit Chlorophyll sensibilisierte Platten zur Entscheidung der Frage, ob die zwei verschiedenen Gattungen des zirkular polarisierten Lichtes eine verschiedene Wirkung auf derartige Platten besitzen, ohne jedoch Beweise zu liefern, daß Chlorophyll wirklich optisch aktiv ist, d. h. die Ebene des polarisierten Lichtes dreht. Auf die Wichtigkeit des Problems der optischen Aktivität des Chlorophylls habe, wie es scheint, zuerst ich selbst vor ca. 10 Jahren die Aufmerksamkeit gelenkt. In einer kleinen zusammenfassenden Abhandlung: «Die Chemie des Chlorophylls»,<sup>2)</sup> sagte ich: «Die in tiefer Dunkelheit tappende chemische Assimilationstheorie, welche dem Chlorophyll eine wichtigere Rolle als die eines Farbenschirmes zuschreibt, erhielt in der letzten Zeit eine starke Stütze. E. Fischer wies nach, daß, allgemein gesprochen, ein sogenanntes aktives oder asymmetrisches System bei seiner Umwandlung ein anderes asymmetrisches System ins Leben ruft. Das eine aktive Molekül gebärt ein zweites. Es wäre demnach möglich, daß die Chlorophyllmolekel asymmetrisch gebaut wäre und daß sie dadurch zum mittelbaren Werkzeug der Darstellung von solch asymmetrischem Komplex, wie es Glukose ist, gestempelt wird. Ist nun tatsächlich die Chlorophyllmolekel asymmetrisch? Ganz sicher kann man die Frage nicht beantworten, da die starke Färbung auch verdünnter Lösungen reiner Chlorophyllderivate einen direkten Versuch unmöglich machte. Jedoch muß erwähnt werden, daß der Kristallhabitus des Phyllotaonins von einer Beschaffenheit ist, die die obige Frage bejahen läßt, das Phyllotaonin kristallisiert nämlich im monosymmetrischen System und besitzt hemipyramide Begrenzungsflächen.»

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikal. Chem., Bd. XLIX, S. 641 (1904).

<sup>2)</sup> Naturwissenschaftliche Rundschau, Bd. X, S. 147 (1895).

Alle bis jetzt genauer untersuchten und rein dargestellten Chlorophyllderivate, mit Ausnahme des Alkylchlorophylls und Phylloporphyrins, welche in dieser Richtung noch nicht untersucht wurden, geben so dunkle Lösungen, daß eine direkte Untersuchung derselben im Polarisationsapparat bis jetzt auch bei Anwendung verschiedenster Lichtarten nicht durchführbar war.

Einfacher würde sich die Aufgabe gestalten, wenn man absolut reines Chlorophyll zur Verfügung hätte; denn wie mir Herr Prof. H. Landolt am 20. Juli 1895 mitteilte, kann eine ätherische Lösung von Rohchlorophyll, welche in 50 mm dicker Schicht Tageslicht nicht hindurchläßt, im Zirkonlicht doch untersucht werden. Die Aufgabe der Reindarstellung des Chlorophylls ist aber leider bis jetzt nicht gelöst, denn obwohl die von mir und C. A. Schunck<sup>1)</sup> beschriebene Methode zu einem Produkte führt, welches sicherlich frei von gefärbten Beimengungen ist, so kann jedoch nicht versichert werden, daß es auch frei von etwa optisch aktiven farblosen Beimengungen ist. Trotzdem ich also alle meine reinsten Chlorophyllpräparate als optisch aktiv befunden, zwar schwach linksdrehend, so darf ich jedoch nicht behaupten, daß die optische Aktivität wirklich der grünen Molekel zukommt. Die Hoffnung, das Problem der Reindarstellung des Chlorophylls zu lösen, gebe ich natürlich durchaus nicht auf, vielleicht wird die diesjährige «Chlorophyllkampagne» das Erhoffte endlich erfüllen. Inzwischen würde ich es jedoch der Mühe wert halten, die Bykschen Experimente mit reinen Chlorophyllderivaten zu wiederholen und zu versuchen, auf indirektem Wege die optische Aktivität der Chlorophyllderivate und des Chlorophylls selbst darzulegen.

## II.

Im Jahre 1891 publizierte Hartley<sup>2)</sup> eine Methode zur Reindarstellung des Chlorophylls, die darauf beruht, daß eine alkoholische Rohchlorophylllösung mit Baryumhydroxyd versetzt wird und der erhaltene Niederschlag mit Borsäure behandelt wird. Um irgendwelchen Ungenauigkeiten in meiner Interpretation der Hartleyschen Methode auszuweichen, sei mir erlaubt, den Hauptpassus der Hartleyschen Arbeit<sup>3)</sup> hier wörtlich zu zitieren: «To the alcoholic solution a warm saturated solution of barium hydrate is then carefully added, until no further precipitation takes place, a rich green precipitate is formed leaving the solution yellow. After filtration and repeated washing on the filter with water and alcohol, which latter may be boiling, some of the

1) Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie, Bd. XIX, S. 55 (1900).  
Trans. Chem. Society, S. 1080 (1900).

2) Trans. Chem. Society, S. 106 (1891).

3) l. c. p. 110.

yellow colouring matter still stains the filter. This is easily removable by washing with either cold or boiling chloroform. After a time, the washings begin to run with a greenish-yellow tinge. At this stage, the filter may be washed with boiling alcohol, and a repetition of the process causes the spirit to run through colourless. In order to separate the blue chlorophyll from the baryta compound, the precipitate is treated with a warm solution of boric acid in glycerin, to which alcohol is added, when a solution of blue chlorophyll is obtained.»

Ich habe mit C. A. Schunck <sup>1)</sup> die Methode von Hartley durchgeprüft und, wie nicht anders zu erwarten, gefunden, daß das «blaue Chlorophyll» von Hartley nicht mehr unverändertes Chlorophyll ist, sondern irgend ein Umwandlungsprodukt desselben, welches in naher Beziehung zum Alkachlorophyll steht. Während nämlich Rohchlorophylllösungen unter der Einwirkung von Salzsäure Phylloxanthin resp. Phyllocyanin liefern, gibt das Hartleysche Produkt keines von beiden, sondern Phylloaonin bzw. seinen Äther. Den von Hartley beschriebenen Baryumniederschlag betrachteten wir als eine Ba-Verbindung des grünen Farbstoffs (Hartleys blauen Chlorophylls) und die Einwirkung von Borsäure auf diesen als einen Umsatz zwischen dieser Ba-Verbindung und der Säure, unter Freisetzung des Farbstoffs und Bildung eines Baryumborates.

Vor einiger Zeit publizierte nun Hartley eine weitere Arbeit<sup>2)</sup> über diese Angelegenheit, die die Resultate unserer Beobachtungen in Frage zu stellen scheint, und die ich angesichts des verdientermaßen angesehenen Namens ihres Verfassers nicht unbeantwortet lassen kann.

Zunächst glaubt Hartley, daß die von ihm in alkoholischen Rohchlorophylllösungen durch Baryumhydrat verursachte Fällung nicht als Baryumverbindung des grünen Farbstoffs zu betrachten ist, sondern, wenn ich so sagen darf, das Resultat der aussalzenden Wirkung des Baryumhydroxyds, verursacht durch die Abscheidung von fettsauren Baryumverbindungen. Um die grüne Fällung in Lösung zu bringen, ist es nach Hartley (l. c., p. 1611) nicht nötig, Borsäure anzuwenden, sondern es genügt die Wirkung eines Glycerinborsäureesters, den er durch Erwärmen von wasserfreiem Glycerin mit Borsäure auf 150° darstellt. Die alkoholische Lösung dieses Esters wurde nun mit dem getrockneten Baryumniederschlag zusammengebracht und die entstandene alkoholische Lösung des Farbstoffs dann weiter, wie unten beschrieben, untersucht. Auf den Umstand, daß Hartley hier den getrockneten Baryumniederschlag anwandte, weise ich besonders hin, denn Hartley hebt auf derselben Seite 1611 als Argument für die Annahme, daß die Ba-Fällung keine Ba-Verbindung des grünen Farbstoffs, hervor, daß die gewaschene, aber nicht getrocknete Fällung in Benzol löslich ist. Diese letztere Angabe ist an und für sich unwahrscheinlich, denn

<sup>1)</sup> l. c.

seinen früheren Angaben nach,<sup>1)</sup> die ich mit Schunck jun. bestätigen konnte, kann man die Ba-Fällung mit siedendem Alkohol oder Chloroform waschen, ohne Farbstoff dabei zu lösen. Wäre die jetzige Angabe Hartleys wirklich richtig, dann wäre die vermeintliche Löslichkeit des Farbstoffs in Benzol und Unlöslichkeit in Alkohol oder Chloroform allein schon ein Beweis, daß der Hartleysche Farbstoff nicht unverändertes Chlorophyll ist. Trotzdem hält er aber an seiner früheren Ansicht fest, daß der nach seiner Methode dargestellte Farbstoff kein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls, sondern mehr oder weniger rein isoliertes Chlorophyll selbst ist.

Um dies zu beweisen, behandelte er eine alkoholische Lösung seines Farbstoffs, sowie die Benzollösung des Rohchlorophylls mit Salzsäure und untersuchte die Spektren der erhaltenen salzsauren Lösungen spektroskopisch. Das Resultat scheint Hartley von der Identität beider Lösungen zu überzeugen. Mir ist die Beschreibung der beobachteten Spektren überhaupt unverständlich, denn in einem Falle hatte Hartley sicherlich eine Auflösung von Phyllocyanin in HCl, und eine solche erzeugt 5 Bänder und nicht 3, wie Hartley angibt. Sodann aber wäre es ganz gut möglich, daß Hartley (dem das Phyllotaonin und seine Äther, wie es scheint, unbekannt sind und der daher das spektroskopische Verhalten dieser Körper selbst nicht studieren konnte) die beiden Spektren so ähnlich fand, weil die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten salzsaurer Lösungen des Phyllocyanins und Phyllotaonins bzw. seiner Äther in der Tat sehr gering sind. Ganz anders würde sich ihm die Sache vorgestellt haben, wenn er unseren Rat befolgt und die salzsauren Lösungen in Wasser gegossen hätte und durch Extraktion der erhaltenen Farbstoffsuspensionen Phyllocyanin bzw. Phyllotaonin oder seine Äther im freien Zustande isoliert hätte.

Den Beweis, daß Hartleys «blaues Chlorophyll» nicht unverändertes Chlorophyll ist, kann man aber noch viel einfacher führen, und der Umstand, daß Hartley dies nicht einsehen kann, ist um so auffallender, als die von ihm gegebene Beschreibung der Eigenschaften seines blauen Chlorophylls im großen und ganzen richtig ist, aber durchaus nicht mit der des unveränderten Chlorophylls übereinstimmt. Der Hartleysche Farbstoff, in konzentrierten Lösungen betrachtet, erzeugt im Spektrum vier Bänder, von denen das in Rot sehr intensiv und breit erscheint, während die drei anderen, besonders das letzte, in Blau sehr schwach sind. Im Orange ist kein Band wahrzunehmen. Der Unterschied im Vergleich mit dem unveränderten Chlorophyll kommt aber noch mehr zum Vorschein, wenn man sehr verdünnte Lösungen der beiden Farbstoffe betrachtet. Verdünnt man nämlich den Hartleyschen Farbstoff so weit, daß die drei schwachen Bänder verschwinden, dann bemerkt man, daß das zuerst einheitlich erscheinende Band in Rot in zwei gespalten wird, von denen

<sup>1)</sup> Trans. of the Chem. Society, Bd. LXXXV, S. 1608 (1904).

das dem Infrarot näher gelegene dunkler und breiter ist; das Chlorophyll selber aber zeigt keine Spaltung des charakteristischen Bandes. Trotz der neuesten Hartleyschen Abhandlung kann daher das von Schunck jun. und mir über das «blaue Chlorophyll» gefällte Urteil nicht geändert werden: Hartleys Farbstoff ist nicht unverändertes Chlorophyll, sondern ein Chlorophyllderivat.

### III.

In dem vielgelesenen, trefflichen Werk v. Lippmanns «Die Chemie der Zuckerarten» findet sich eine unrichtige historische Angabe, auf die ich hier in Kürze eingehen möchte, um so mehr, als v. Lippmann nicht der einzige Autor ist, der die betreffende Angelegenheit in unrichtigem Licht wiedergibt. Auf S. 1752, Band II des genannten Werkes spricht v. Lippmann anlässlich einer flüchtigen Besprechung der Rolle des Chlorophylls bei der Assimilation von der Lehre von einer näheren Verwandtschaft des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoff, die von Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> und Nencki<sup>2)</sup> herkommen soll. Dies ist unrichtig, Hoppe-Seyler und Nencki waren nicht die ersten, die auf die Verwandtschaft der genannten Körper aufmerksam machten, sondern E. Schunck sen. und ich. Mit welchem Recht man Hoppe-Seyler diese Entdeckung zuschreiben kann, ist mir ganz unbegreiflich, denn die einzige Stelle in Hoppe-Seylers Schriften, auf die sich v. Lippmann vielleicht bezog, lautet wie folgt:<sup>3)</sup> «Die bläulich purpurrote Lösung zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen sehr auffallende Ähnlichkeit mit dem aus Hämoglobin durch Einwirkung starker Säuren, reichlich aus Hämatin durch Säuren oder durch Reduktionsmittel erhaltenen und unter dem Namen Hämatoporphyrin von mir beschriebenen Substanz; auch in fluoreszierendem Lichte, das ich früher beim Hämatoporphyrin außer acht gelassen hatte, zeigt sich große Ähnlichkeit.» Von einer Verwandtschaft beider Körper äußert sich Hoppe-Seyler, meines Wissens, in seinen Schriften überhaupt nicht, auch konnte ihm eine solche Annahme schwerlich vorgeschwebt haben, da er das Phylloporphyrin irrtümlicherweise als Zersetzungsprodukt der, nach ihm, N-freien Dichromatinsäure doch auch als N-frei betrachten mußte. Was nun Nencki anbelangt, so kann v. Lippmann die von ihm zitierte Abhandlung Nenckis unmöglich gelesen haben, denn gerade dieser berühmte Forscher spricht sich dort ganz unzweideutig über die Urheberschaft der bewußten Entdeckung aus.

Krakau, im März 1905.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. IV, S. 201 (1880).

<sup>2)</sup> Ber., Bd. XXIX, S. 1350 (1896).

<sup>3)</sup> l. c.