

starken Stieldrüsen ziemlich dicht besetzt; Receptakel eiförmig, stets an der Basis mit gelblichen Stieldrüsen ziemlich dicht besetzt, im übrigen kahl. Kelchzipfel lang, schmal gesägt, vorne lanzettlich verbreitert, auf der Innenseite und an den Rändern flaumhaarig und ziemlich stark drüsig, herabgeschlagen. Blütenblätter rosabis fleischfarbig, breit herzförmig oder fast dreieckig, 20—25 mm lang 25—30 mm breit, Blüten daher ziemlich gross und auffällig. Antheren und Griffel wie bei *Rosa collina* Jacq. Scheinfrucht eiförmig bis eikugelig, an der Basis mit wenigen langen Stieldrüsen besetzt, lebhaft glänzend, orangeroth, spät reifend. Eine stattliche, prächtige Form. — Von *R. corymbifera* Borkh. ap. Déségl. unterscheidet sich *R. Oberbergensis* durch die stieldrüsigem Blütenstiele und die am Grunde abgerundeten Blättchen, von *R. catarractarum* Borbás durch den Habitus, die beiderseits behaarten Blättchen, durch die breiten mit divergirenden Haarspitzen versehenen Sägezähne der Blättchen, von *R. Déséglisii* Boreau durch „schwächere Behaarung, breite Stipula, drüsige Kelchzipfel, durch die etwas bestachelten Blattstiele und die grossen eiförmigen Scheinfrüchte.“ (Keller.)

---

## 23. A. Tschirch: Untersuchungen über das Chlorophyll.

(III.)

(Schluss.)

Eingegangen am 14. April 1883.

---

Der Umstand, dass alle Chlorophylllösungen, selbst die aus den Pflanzen, welche einen fast ganz neutralen Zellsaft besitzen, dargestellt sich nach und nach unter Chlorophyllanbildung zersetzen, veranlasste mich die Versuche mit alkalischen Chlorophylllösungen wieder aufzunehmen.

In der That zeigen alkalische Chlorophylllösungen niemals Hypochlorinabscheidungen. Andererseits aber kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die Zersetzung in einer anderen Richtung vor sich gegangen ist, die Veränderungen des Spectrums von Chlorophylllösungen bei Zusatz von Alkalien sind bereits mehrfach Gegenstand von Unter-

suchungen gewesen<sup>1)</sup>. Chautard<sup>2)</sup> fand, dass bei demselben eine Spaltung des Streifens im Roth, den er passend *bande spécifique* nennt<sup>3)</sup>, eintritt. Ich kann diese Spaltung für eine grosse Anzahl von Fällen bestätigen, bisweilen sah ich sie jedoch nicht auftreten ohne den Grund dafür auffinden zu können. Auch den von Chautard (a. a. O.) „*bande accidentelle*“ genannten schmalen Streifen im Roth habe ich bei Kalieinwirkung auftreten sehen. Neben dieser Spaltung des Streifens im Roth ist aber besonders die starke Verschiebung aller Streifen gegen blau, das Verblässen von Streifen II und IV und das fast völlige Verschwinden von III bemerkenswerth. Dies Verblässen der mittleren Streifen (*bandes surnuméraires*) ist sowohl für alle alkalischen Lösungen des Chlorophylls, als für die Lösungen der Chlorophyllsäure-Alkalien<sup>4)</sup> charakteristisch. Trotzdem die alkalischen Chlorophylllösungen dieselbe prachtvoll smaragdgrüne Farbe und dieselbe blutrothe Fluoreszenz besitzen, wie die auf gewöhnlichem Wege dargestellten, so lässt sich doch schon aus diesen spektroskopischen Aenderungen eine chemische Veränderung des Chlorophylls erschliessen. Dieselbe scheint in der Weise vor sich gegangen zu sein, dass das Kalisalz einer neuen Säure, die ich Chlorophyllinsäure nennen will, entstanden ist, (diesen Körper nennt C. Kraus Chlorinkali<sup>5)</sup>). Denn wenn man diese alkalischen Lösungen mit Bariumchlorid füllt, so erhält man einen prachtvoll grünen Niederschlag, der in Alcohol gelöst dasselbe Spectrum zeigt als die ursprüngliche alkalische Kalisalzlösung. Es ist also offenbar das Barytsalz der Chlorophyllinsäure entstanden. Eine alkoholische Lösung dieses Barytsalzes (dargestellt aus Graschlorophyll) zeigte bei mittlerer Dicke der Schicht folgendes Spectrum:

- Band I von  $\lambda = 67$  bis  $\lambda = 62$ , dunkel, gegen Roth scharf begrenzt,  
 „ II „  $\lambda = 60$  „  $\lambda = 58$ , mit I durch einen Schatten verbunden,  
 „ III „  $\lambda = 56$  „  $\lambda = 55$ , sehr matt,  
 „ IV „  $\lambda = 54$  „  $\lambda = 52$ , mit der Endabsorption durch einen Schatten verbunden,  
 „ V „  $\lambda = 51$  bis zum Ende.

1) Fremy, Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. Compt. rend. 61 (1865) 2, p. 189. Chautard, Modifications du spectre de la chlorophylle sous l'influence des alkalis, Compt. rend. 76, p. 570 u. and.

2) a. a. O. p. 570.

3) Classification des bandes d'absorption de la chlorophylle etc. Compt. rend. 76 (1873) p. 1273.

4) Hoppe-Seyler, Ueber das Chlorophyll der Pflanzen. Zeitschr. für phys. Chem. V, p. 75.

5) Flora 1875, p. 157. Auf die Ansichten dieses Forschers komme ich später eingehender zurück.

Band I erscheint in dünnen Schichten gespalten, die beiden Streifen liegen alsdann:

Band Ia von  $\lambda = 56$  bis  $\lambda = 55$ ,

„ Ib „  $\lambda = 54$  „  $\lambda = 53$ .

Die Lösungen des chlorophyllinsauren Kalis kann man auf verschiedene Weise darstellen. Entweder zieht man die Blätter mit kalihaltigem Alkohol aus, dampft ein, nimmt abwechselnd mit Alkohol und Wasserauf und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether in dem nun (ebenso wie in Benzin) das Chlorophyll völlig unlöslich geworden ist, — oder man zieht die Blätter direkt mit kalihaltigem Wasser, in dem das Chlorophyll völlig löslich ist, aus<sup>1)</sup>, dampft die Lösung auf ein Drittel des Volumens ein, schüttelt mit Aether und dampft bis nahe zur Trockne. Dabei scheiden sich dunkelgrüne Massen aus, die, in Wasser völlig löslich, an Alkohol nur den Farbstoff und etwas überschüssiges Kali abgeben. Im braunen flüssigen Rückstand sind die anderen Verunreinigungen neben Kalicarbonat enthalten.

Diese alkalische Lösung des chlorophyllinsauren Kalis, die ihrem ganzen Verhalten nach mit den ursprünglichen wässrigen alkalischen Auszügen völlig übereinstimmt, kann direkt mit Baryt gefällt werden.

Die Lösung des chlorophyllinsauren Kalis in Alkohol und Wasser, in denen es sich in jedem Verhältniss löst, sieht äusserlich ganz wie eine normale Chlorophylllösung aus. Sie ist dunkelsmaragdgrün und fluoreszirt stark. Bestimmt man die Art des Fluoreszenzlichtes, so ergibt sich, dass es gleichfalls aus fast homogenem Roth besteht. Dagegen erscheint das rothe Band ebenso wie das Absorptionsband, im Vergleich zur normalen Chlorophylllösung, gegen blau verschoben. Es erstreckt sich von  $\lambda = 62$  bis  $\lambda = 67$ , auch ist der gegen das Roth zu liegende Streifen der hellere. Das Lichtminimum liegt zwischen  $\lambda = 65$  und  $\lambda = 66$ .

Sowohl diese Lösung wie die des Barytsalzes lassen sich durch Aether-Salzsäure leicht zersetzen. Man erhält alsdann im Aether die Oxydationsprodukte der freien Säuren (die reinen Säuren sind auf diesem Wege nicht darzustellen), die, was die Lage der Streifen betrifft, im Allgemeinen mit den Chlorophyllanlösungen übereinstimmen<sup>2)</sup>,

1) Beim Studium der Literatur, gelegentlich der Zusammenstellung der Resultate fand ich, dass die Löslichkeit des Chlorophylls in verdünnter Kalilauge schon Chautard (Compt. rend. 76, p. 570) bekannt war. Auch Fremy erwähnt (Compt. rend. 84, p. 984), dass er durch Guillemare und Lecourt mit der Löslichkeit des Chl. in kaustischem Natron bekannt geworden sei.

2) Von allen Bändern am veränderlichsten in seiner Lage ist Band IV. Ich fand es bei verschiedenen Körpern der Chlorophyllgruppe liegend bei

$\lambda = 53$  bis  $\lambda = 54,5$ ,

$\lambda = 53,5$  „  $\lambda = 55$ ,

$\lambda = 52,5$  „  $\lambda = 54,5$ ,

$\lambda = 52$  bis  $\lambda = 53,5$ ,

$\lambda = 53,5$  „  $\lambda = 55,5$ ,

$\lambda = 51,5$  „  $\lambda = 53,5$ .



jedoch die sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigen, dass, wie in den Kali- bez. Barytsalzlösungen die mittleren Bänder II—IV nur matt resp. gar nicht erscheinen, so auch hier die Bänder viel schwächer, sowohl was ihre Breite als Absorptionsgrösse betrifft, entwickelt erscheinen — ein neuer Beweis, dass wir es bei der Verseifung mittelst Kalilauge mit einer Zersetzung des Chlorophylls zu thun haben.

Das Produkt, welches man, wenn man das aus Kaligraschlorophyll dargestellte Barytsalz mit Salzsäure-Aether behandelt, im Aether gelöst erhält, zeigt bei mittlerer Dicke der Schicht folgendes Spectrum:

Band I	von $\lambda = 67$	bis $\lambda = 62$ ,	dunkel, gegen gelb abschattirt,
„ II	„ $\lambda = 61$	„ $\gamma = 59$ ,	mit I durch einen Schatten verbunden,
„ III	„ $\lambda = 56,5$	„ $\lambda = 55$ ,	sehr matt,
„ IVa	„ $\lambda = 54$	„ $\lambda = 52$ ,	
„ IVb	„ $\lambda = 51,3$	„ $\lambda = 49$ ,	dunkel, durch einen Schatten mit der Endabsorption verbunden,
„ V	„ $\lambda = 47,5$	bis zum Ende	continuirliche Endabsorption.

Band I erscheint in dünneren Schichten doppelt. Die Skala der Helligkeit der Bänder ist hier:

I, V, IVb, II, IVa, III.

Dass wir es auch hier ebensowenig wie bei dem Chlorophyllan mit einer freien Säure zu thun haben, geht daraus hervor, dass es nicht gelingt, durch Zusatz von Alkalien die ursprüngliche grüne Lösung wieder zu erzeugen, man erhält vielmehr andere Salze, die in die Chlorophyllangruppe gehören.<sup>1)</sup> Auf diese Derivate komme ich später eingehender zurück. Hier bemerke ich nur, dass sie leicht zersetzlich sind und ihre Spectren sich oft schon nach kurzer Zeit ändern. Ihre Lösungen sind grün, olivenfarben oder braun und fluoresziren stark; auch lösen sie sich in Salzsäure mit blauer Farbe, geben aber beim Verdünnen mit Wasser oder Eindampfen der salzsauren Lösung andere Derivate wie die Phyllocyaninlösungen. Auch bei diesen Derivaten sind die mittleren Streifen matter als bei dem Spectrum des Chlorophyllans. Zu ihnen müssen wir auch das von Kromeyer<sup>2)</sup> untersuchte Phyllocyanin rechnen.

Dass aus dem Chlorophyllmoleküle beim Behandeln mit Kalilauge ein Körper abgespalten wird, zeigt auch die Ausschüttelung der wässrigen chlorophyllinsauren Kalilösung mittelst Aether: derselbe wird intensiv gelb gefärbt. Dieser gelbe Körper, der bisweilen in rhombischen Täfelchen krystallisirt, ein sehr hohes Färbevermögen und einen

1) Sie besitzen Streifen IVb.

2) Zerlegung des Chlorophylls in einen blauen und einen gelben Farbstoff in Archiv der Pharmac. CLV. Bd., p. 164 u. flgd.

intensiven an Crocus erinnernden Geruch besitzt, zeigt seine Zugehörigkeit zur Chlorophyllgruppe durch einen Doppelstreifen im Roth; es liegt:

Band Ia von  $\lambda = 66,5$  bis  $\lambda = 65$ ,

„ Ib „  $\lambda = 63,5$  „  $\lambda = 62$ .

Dieser Doppelstreifen tritt in dicken Schichten deutlich hervor.

Versetzt man die G. Kraus'sche Benzinlösung des Chlorophylls<sup>1)</sup> (Kyanophyll G. Kraus) mit Natrium, wie Sachsse<sup>2)</sup> that, so erhält man mit der Zeit einen schönen grünen Niederschlag, der sich ebenfalls nur in Wasser und Alkohol, nicht in Benzin, löst. Es ist dies das Natriumsalz der Chlorophyllinsäure, welches sich mittelst Kupferverbindungen leicht in das Kupfersalz überführen lässt. Diese Salze zeigen deutlich die oben angegebenen Kriterien der chlorophyllinsäuren Salze: Verschiebung der Streifen gegen blau, Verblässen der mittleren Streifen und Abwesenheit von IVb. Dass wir es thatsächlich hier mit Salzen zu thun haben, scheint mir mit Sicherheit aus der Unmöglichkeit, den Aschengehalt durch wiederholtes Auflösen weder zu entfernen, noch überhaupt herabzudrücken<sup>3)</sup>, hervorzugehen. Ich bin der Ansicht, dass die so entstehenden Verbindungen mit denen identisch sind, die ich durch direktes Ausziehen chlorophyllhaltiger Organe mit verdünnter Kalilauge erhielt, d. h. dass es chlorophyllinsäure Salze sind. Das über dem Niederschlage stehende Benzin ist goldgelb gefärbt und besitzt ausser den drei Streifen im Blau deutlich den Chlorophyllstreifen im Roth. Auch hier ist also bei der Behandlung mit Natrium ein gelber Körper abgespalten worden.

Verwendet man zur Zersetzung des Chlorophylls statt Kali oder Natron Barythydrat, wie Fremy<sup>4)</sup> es that, so spaltet sich gleichfalls ein gelber in Alkohol löslicher Körper ab<sup>5)</sup> und ein in Alkohol, Wasser und Benzin unlösliches Barytsalz bleibt zurück, welches mit Salzsäure-Aether zersetzt eine blaugrüne Säure, die sich leicht mit Basen zu Salzen verbindet, abspaltet, und die ihrem spektroskopischen Verhalten nach ebenfalls in die Chlorophyllangruppe gehört, für die ich oben das Vorhandensein von Streifen IVb als charakteristisch angab.

Ob die in den drei oben angeführten Fällen gebildeten gelben Körper identisch oder nahe verwandt sind, kann ich noch nicht ent-

1) Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. p. 93.

2) Phytochemische Untersuchungen. I. Leipzig 1880, p. 4.

3) Vergl. auch Sachsse a. a. O. p. 16 u. flgd.

4) Compt. rend. 84, 2 (1877) p. 985 und 61, 2 (1865) p. 190.

5) Dieser Körper ist nicht mit dem durch Salzsäure entstehenden Phylloxanthin Fremy's (Compt. rend. 50 (1860) p. 405), wie letzterer Forscher meint, identisch. Auch durchaus von dem durch schwachen (62°) Alcohol aus Chlorophyll-extracten ausziehbaren gelbgrünen Körper, (Fremy, Compt. rend. 84 (1877) p. 985) verschieden, wie schon die spektroskopische Prüfung lehrt.

scheiden, ersteres erscheint mir nicht wahrscheinlich. Ich werde sie, um nicht noch mehr Namen einzuführen, Xanthophylle nennen.<sup>1)</sup>

Dass wir es hier thatsächlich mit Zersetzungsprodukten des Chlorophylls selbst zu thun haben, ist ausser Zweifel, da in allen Fällen die das Chlorophyll normal begleitenden gelben Farbstoffe (Xanthophyll G. Kraus) theils durch Ausfällen des Chlorophylls nach der weiter unten zu beschreibenden Methode, theils durch die Kraus'sche Benzintrennungsmethode entfernt wurden. Denn es ist zweifellos, dass gelbe Farbstoffe von geringerer Löslichkeit in Alkohol das Chlorophyll normal begleiten und mechanisch damit im Korn gemengt sind. Es geht dies schon sowohl aus dem Fundamentalversuch von N. I. C. Müller, der eine Chlorophylllösung verdampfte und am Rückstand über dem grünen einen gelben Rand beobachtete, wie der G. Kraus'schen Benzinscheidungs-methode mit Sicherheit hervor.<sup>2)</sup> Man kann sie aber doch ebensowenig wie die anderen, das Chlorophyll begleitenden Substanzen als Chlorophyllbestandtheile auffassen. Diese gelben Farbstoffe besitzen meist noch alle Kriterien<sup>3)</sup>, die sie als zur Chlorophyllgruppe gehörig erkennen lassen.

Im vorigen Sommer haben mir eine Anzahl von Spectralbeobachtungen gezeigt, dass auch die gelben und rothen Farbstoffe vieler Blumenblätter und Fruchtschalen, ja selbst unterirdischer Organe in nahen Beziehungen zum Chlorophyll stehen müssen. Für die ersteren hat Pringsheim<sup>4)</sup> dies bereits als wahrscheinlich hingestellt und eine Anzahl von Pflanzen namhaft gemacht, deren Blütenblätter mit Alkohol extrahirt in dicken Schichten deutlich den Chlorophyllstreifen im Roth (bande specifique) zeigen. Dass genetische Beziehungen zwischen den Farbstoffen und dem Chlorophyll bestehen müssen, zeigt ja auch die Entwicklungsgeschichte vieler dieser Farbstoffkörper, die direkt aus den Chlorophyllkörnern entstehen.

Die spektralanalytischen Beobachtungen dieser gelben Farbstoffe, die Pringsheim angestellt hat, kann ich bestätigen. Von gelben Blütenfarbstoffen, die in alkoholischer Lösung den spezifischen Streifen im Roth und auch mehr oder weniger deutlich die anderen zeigten, erwähne ich hier noch (ausser den schon von Pringsheim

---

1) Es dürfte sich überhaupt empfehlen mit der Einführung neuer Namen so lange zu warten bis die zu benennenden Körper genau studirt und als Individuen erkannt sind.

2) Auch Pringsheim ist geneigt anzunehmen, dass gelbe Farbstoffe das Chlorophyll normal begleiten (Ueber die Absorptionsspektren der Chlorophyllfarbstoffe, Sitzungsber. d. Berliner Akad. Oktober 1874, p. 31.).

3) Unter solchen Kriterien verstehe ich hier wie später das Vorhandensein des Chlorophyllstreifens im Roth und deutliche Fluorescenz.

4) a. a. O. p. 11 u. flgd.



untersuchten) *Mimulus luteus*, *Crepis* spec., *Tagetes patula* und *erecta* *Helianthus annuus*, *Calendula officinal.*, wie überhaupt viele *Compositen*, ferner *Sinapis* und *Crocus* (Narben).

Von rothen Blütenfarbstoffen fand ich den Chlorophyllstreifen bei *Cereus speciosissim.*, *Potentilla* spec., *Pelargonium zonale*, *Camelia japonica*, *Rubus* spec., *Ribes alpin.*, *Papaver Rhoeas*, *Physalis Allkekengi* (Arillus) und *Begonia manicata*, ferner bei Farbstofflösungen aus den Fruchtschalen von *Capsicum annuum* und den dunkelblauen Beeren von *Atropa Belladonna*.

Aber nicht nur oberirdische Organe enthalten Farbstoffe der Chlorophyllgruppe, sondern auch in unterirdischen findet man auffällenderweise dergleichen. So enthalten z. B. die Radieschen in ihrer Schale einen solchen Farbstoff, der neben zwei Streifen im Gelb und Grün deutlich den Chlorophyllstreifen bei C zeigt. Noch näher dem Chlorophyll steht der schön krystallisirende Farbstoff der Mohrrüben, das Daucin.

Am auffallendsten jedoch ist es, dass auch die Lösung des blaugrünen Farbstoffes des grünfaulen Holzes den Chlorophyllstreifen zeigt. Schon ganz dünne Schichten lassen keinen Zweifel über das Vorhandensein von Streifen I und II (des Chlorophylls). Dieser Farbstoff, welcher bekanntlich den Namen Xylindein (Xylochlorsäure)<sup>1)</sup> trägt, löst sich leicht in Chloroform, nicht in Alcohol.

Es versteht sich wohl von selbst, dass bei Herstellung der Lösungen aller dieser Farbstoffe auf das sorgfältigste verfahren wurde und dass keine Spur eines auch nur ganz mattgrün gefärbten Blättchens in die Lösung kam.

Eine merkwürdige Uebereinstimmung besitzt der gelbe Farbstoff der Wurzeln von *Daucus Carota* mit dem gelben Farbstoffe, den ich durch Ausschütteln der alkalisch-wässrigen Chlorophylllösung mittelst Aether erhielt. Er zeigt nämlich in alkoholischer Lösung, wie dieser, eine Spaltung des Streifens im Roth.

Zwischen allen diesen Farbstoffen und dem Chlorophyll bestehen daher sicher Beziehungen — die Atomgruppe, welche die Schwingungen ausführt, die die so charakteristische, stets an gleicher Stelle auftretende Absorption in Roth hervorruft, muss allen diesen Körpern gemeinsam sein. Dieselbe scheint gleichzeitig auch die beständigste im Chlorophyllmolekül zu sein, da selbst tiefe chemische Eingriffe, wie ich oben gezeigt habe, sie nicht zu zerstören vermögen.

Auch das Erythrophyll Bougarels<sup>2)</sup>, welches, wie aus allen seinen Eigenschaften und der Darstellungsmethode hervorgeht, identisch

1) Liebermann, (Ber. der deutsch. chem. Ges. 7, p. 446), Bley, (Archiv der Pharmacie 94, p. 129), Prillieux, (Bull. soc. bot. de France 24 (1877) p. 167).

2) Sur une nouvelle matière colorante rouge accompagnant la chlorophylle. Bull. d. l. soc. chimique de Paris 27, p. 442 und 16, p. 292.

ist mit dem Chrysophyll Hartsens<sup>1)</sup>, und das ich fast ausnahmslos als Nebenprodukt der Chlorophyllandarstellung erhielt,<sup>2)</sup> wenn die Lösungen nicht alkalisch gemacht waren, gehört in die Chlorophyllgruppe. In dicken Schichten zeigt die Lösung deutlich Streifen I und II, welche Erscheinung keinesfalls auf etwa beigemengtes Chlorophyll zurückzuführen ist, da die Schwerlöslichkeit des Erythrophylls in Alkohol mit leichter Mühe dieses von jenem zu trennen erlaubt. Lässt man die Lösung des Erythrophylls langsam verdunsten, so setzt sich der Körper in prächtig rothen, rhombischen, von der Fläche blauschillernden Crystallen ab und am Rande entsteht, wie bei der Dichromatinsäure Hoppe Seylers, ein blaugrünes Zersetzungsprodukt.<sup>3)</sup>

Da auch in der Pflanze selbst bei geringem Säurezusatz sich unter gewissen Bedingungen an den Chlorophyllkörnern rothe Crystalle darstellen lassen<sup>4)</sup>, die niemals unter den gleichen Bedingungen in etiolirten Pflanzentheilen auftreten und in ihrer Menge continuirlich zunehmen, wenn man die betreffenden Blätter langsam ergrünen lässt und alle Stunden eines derselben in verdünnte Säure legt, diese Crystalle aber identisch mit jenen unter den gleichen Bedingungen in den Lösungen auftretenden zu sein scheinen, so bin ich, namentlich auch im Hinblick auf sein spektroskopisches Verhalten, geneigt, das Erythrophyll Bougarels nicht als einen Begleiter des Chlorophylls, sondern als ein Spaltungsprodukt desselben zu betrachten.

Die Zugehörigkeit des Etiolins (Chlorophor Böhm<sup>5)</sup> Leucophyll Sachs<sup>6)</sup>) zur Chlorophyllgruppe ist durch Pringsheim schon festgestellt worden<sup>7)</sup>. Er fand, dass eine Lösung desselben in dicken Schichten den Streifen im Roth unverändert und die anderen Chlorophyllbänder in nur wenig verschobener Lage zeigt. Nach der Angströmschen Skala liegen die Bänder, bei sehr dicker (350 mm) Schicht:<sup>8)</sup>

Band I	von $\lambda = 67$	bis $\lambda = 64$ ,	dunkel und scharf,
„ IIa	„ $\lambda = 63$	„ $\lambda = 62$ ,	
„ IIb	„ $\lambda = 64,5$	„ $\lambda = 66$ ,	mit IIa durch einen Schatten verbunden,
„ III	um $\lambda = 57$ ,	sehr matt,	

1) Ueber das Chrysophyll, Archiv der Pharmacie CCVII. Band, (1875), p. 136. Analysen liegen weder von Erythrophyll noch von Chrysophyll vor.

2) Vergl. auch Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. phys. Chemie III, p. 344.

3) a. a. O. IV, p. 200

4) Herr Prof. Frank, der diese Beobachtung machte, hat mir gestattet sie zu veröffentlichen.

5) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 37. (1859) p. 477.

6) Ueber das Vorkommen eines farblosen Chlorophyllchromogens in Pflanzentheilen etc. Lotos 1859.

7) Ueber die Absorptionsspektren der Chlorophyllfarbstoffe. Monatsber. d. Berliner Akad. 1874 (October) p. 7.

8) Vergl. auch Pringsheim a. a. O. Taf. Fig. 3.



Band IV von  $\lambda = 54$  bis  $\lambda = 53$ , mit der Endabsorption durch einen Schatten verbunden,  
von  $\lambda = 52$  bis zum Ende Endabsorption.

Die Helligkeitsskala der Bänder ist, vom dunkelsten beginnend, I, IIa, IV, IIb, III.

Charakteristisch für das Etiolin ist die Lage von IIa.<sup>1)</sup>

Lässt man Etiolinlösungen längere Zeit stehen, oder dampft sie ein und nimmt sie wieder mit Alcohol auf, so wird das Spektrum dem des Chlorophylls ähnlicher. Streifen II erscheint nicht mehr gespalten, sondern einfach und liegt nun, wie bei dem Chlorophyllan von  $\lambda = 61$  bis  $\lambda = 59$ . Eine Umwandlung im gleichen Sinne erfährt das Etiolin durch Zusatz kleiner Mengen von Säuren. Setzt man zu einer Lösung einen Tropfen Salzsäure und etwas Aether, so geht das veränderte Etiolin in den letzteren über.<sup>2)</sup> Eine solche aetherische Lösung besitzt folgendes Spektrum:

Band I von  $\lambda = 67$  bis  $\lambda = 64,5$ , sehr dunkel,  
 „ II „  $\lambda = 61$  „  $\lambda = 59$ , von  $\lambda = 60$  bis  $\lambda = 59$  erheblich matter,  
 „ III „  $\lambda = 57$  „  $\lambda = 56$ , dunkel,  
 „ IV „  $\lambda = 54$  „  $\lambda = 53$ .

von  $\lambda = 56,5$  bis zum Ende continuirliche Endabsorption.

Die Helligkeitsskala der Bänder ist, vom dunkelsten beginnend, I, III, IV, II. Die mittleren Bänder sind erheblich dunkler, das ganze Spektrum daher dem des Chlorophyllans ähnlich geworden. Wie ich in einer früheren Publikation hervorgehoben habe,<sup>3)</sup> zeigen auch die Etiolinkörner die Hypochlorinreaction, d. h. die Abscheidung gelbbrauner Tropfen unter dem Einflusse von Säuren. Mikrochemisch sind diese Ausscheidungen von denen des Chlorophyllans nicht zu unterscheiden. Dennoch werden sie sicher von einem anderen Körper gebildet, der, wenschon dem Chlorophyllan verwandt, doch nicht mit diesem identisch ist.

Dass langes Stehen der Lösung oder Einwirkung von schwachen Säuren auch beim Etiolin, wie beim Chlorophyll, Oxydationen hervorbringt, lässt sich dadurch erweisen, dass es leicht möglich ist, die auf die angegebene Art „modifizirten“ Etiolinlösungen mittelst Zinkstaub wieder in Etiolin zurück zu verwandeln.

Durch conc. Salzsäure wird Etiolin bekanntlich erst spangrün dann blaugrün.<sup>4)</sup> Das Spektrum dieser, in dicken Schichten übrigens

1) Durch diese Eigenthümlichkeit ist Etiolin sicher von dem Xanthophyll, mit dem es G. Kraus indentifizirt, unterscheidbar.

2) Auch aus unveränderter Etiolinlösung nimmt Aether alles Etiolin auf.

3) Untersuch. über das Chlorophyll. (II.) Beiträge zur Hypochlorinfrage. Abhandlungen des botanischen Vereins d. Prov. Brandenburg XXIV, p. 131.

4) Vergl. Fremy, Compt. rend. 50, (1860) p. 411. Sachs, a. a. O. p. 14. G. Kraus a. a. O. p. 112.

grün nicht roth durchscheinenden Lösung zeigt verwaschene Streifen. Wichtig erscheint mir die Lage von Band II, von  $\lambda = 61$  bis  $\lambda = 60$ .<sup>1)</sup> Sie stimmt mit der bei Chlorophylllösungen zu beobachtenden Lage dieses Bandes völlig überein. Dennoch ist der entstandene Körper sicher kein Chlorophyll.

Dass genetische Beziehungen zwischen Etiolin und Chlorophyll bestehen, ist schon wiederholt ausgesprochen und mit Argumenten belegt worden.<sup>2)</sup> Aus den oben kurz mitgetheilten Versuchen ergibt sich wenigstens so viel, dass das Etiolin durch Oxydation in einen Körper übergeht, der dem Chlorophyll in seinem Spektrum ähnlicher ist als das Etiolin, es in dasselbe überzuführen ist mir bisher noch nicht gelungen. Mit darauf abzielenden Versuchen bin ich beschäftigt.

Ich kehre noch einmal zu der chlorophyllinsauren Kalilösung, erhalten auf die pag. 173 angegebene Weise, zurück. Selbst anhaltendes Kochen einer solchen Lösung mit überschüssiger Kalilauge, ja selbst Erwärmen derselben im Paraffinbade bis gegen  $200^{\circ}$  C. bewirkt keine weitere Zersetzung. Bei  $210^{\circ}$  jedoch tritt eine allmähliche Umwandlung ein. Unter Entweichen ammoniakalischer Dämpfe wird die anfangs smaragdgrüne Lösung prachtvoll purpurroth und giebt nun, beim Zersetzen mit Aether-Salzsäure an den ersteren, unter Abscheidung einer rothbraunen, in Aether unlöslichen Substanz, eine purpurrothe Säure ab, die ich Phyllopurpurinsäure nennen will. Dieselbe giebt stark roth fluoreszirende Lösungen, ist in Alkohol und Aether löslich und bildet Kali und Barytsalze. Nach ihrem spektroskopischen Verhalten zu urtheilen, ist sie sicher von der Dichromatinsäure Hoppe-Seylers<sup>3)</sup> verschieden und steht dem Chlorophyll näher als diese. Ihr Spektrum zeigt folgende Bänder:<sup>4)</sup>

Band	Ia	von $\lambda = 64,0$	bis $\lambda = 65,5$	
	„	Ib	„ $\lambda = 62,0$ „ $\lambda = 63,0$ ,	mit Ia durch einen Schatten verbunden,
	„	II	„ $\lambda = 57,0$ „ $\lambda = 60,0$ ,	dunkel,
	„	III	„ $\lambda = 53,5$ „ $\lambda = 55,5$ ,	in der Mitte sehr dunkel,
	„	IV	„ $\lambda = 49,0$ „ $\lambda = 51,3$ ,	mit der bei $\lambda = 48$ beginnenden Endabsorption durch einen Schatten verbunden.

1) Band I, II, III sind deutlich sichtbar, was ich ausdrücklich hervorhebe, da G. Kraus angiebt, dass im weniger brechbaren Theile des Spectrums gar keine Bänder liegen.

2) Wiesner, Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze, Wien 1877, p. 25 u. fgd. Fremy, Sachs a. a. O.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie IV, p. 198.

4) Die ursprüngliche Lösung vor Zusatz von Salzsäure-Aether hat ein etwas anderes Spectrum.

Die Helligkeitsskala der Bänder ist, vom dunkelsten beginnend, III, IV, II, Ia, Ib.

Erhitzen mit Kalilauge auf 210° scheint demnach die tiefgehendste der bisher bekannten Veränderungen im Chlorophyllmolekül hervorgerufen: Der so resistente Streifen im Roth ist stark abgeblasst, gespalten und gegen das brechbarere Ende des Spektrums gerückt, die relativen Breiten und Intensitätsverhältnisse sämmtlicher Streifen sind geändert.

Da die ätzenden Alkalien eine so energische Einwirkung auf das Chlorophyll ausübten, hoffte ich mit mehr Erfolg die Carbonate, besonders das in starkem Alkohol fast unlösliche Kalicarbonat anwenden zu können, jedoch leider vergebens. Auch sie zersetzen das Chlorophyll in demselben Sinne wie die ätzenden Alkalien, wenschon weniger energisch.

Auf den angeführten Wegen ist demnach nicht zum Ziele zu gelangen. Ich ging daher wieder zur alkoholischen Chlorophylllösung zurück. Die Hauptaufgabe schien mir zu sein, das Chlorophyll der alkoholischen Lösungen so schnell wie möglich von den mit in die Auszüge übergehenden Substanzen zu trennen. Es sind dies, neben den gelben Farbstoffen, wachsartige und Eiweisssubstanzen, ätherische Oele Pflanzensäuren, organische und anorganische Salze. Ich benutze zu dem Zwecke die Eigenschaft des Chlorophylls in Salzlösungen unlöslich zu sein. Setzt man nämlich zu einer conc. ganz frischen Chlorophylllösung eine conc. neutrale Lösung von Baryumchlorid oder Kupfersulfat, so fällt das gesammte Chlorophyll (Kyanophyll G. Kraus), während die oben angeführten Substanzen in Lösung bleiben, als flockiger Niederschlag über Nacht aus, lässt sich sammeln, mit verdünntem Alkohol waschen und durch wiederholtes Auflösen und Eindampfen von den noch anhängenden Beimengungen trennen. Das so gewonnene Chlorophyll besitzt alle chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des Kyanophylls (G. Kraus).

Ich hoffe auf dem angegebenen Wege, sobald mir das Frühjahr wieder reichlich Material verschafft, endlich zum Ziele zu gelangen, reines Chlorophyll darzustellen. Ein bis jetzt nicht zu beseitigender Aschengehalt, der möglicherweise jedoch in die Constitution des Chlorophylls gehört, lässt mich einstweilen von einer Darstellung der bisher erlangten Resultate absehen. Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen werde ich alsdann den aus dem leicht in Crystallen rein darstellbaren Chlorophyllan mittelst Reduktion durch Zinkstaub zu erhaltenden grünen, höchst wahrscheinlich mit dem Chlorophyll identischen Körper einer näheren Untersuchung unterziehen.

Pflanzenphysiolog. Institut der königl. landwirthschaftl.  
Hochschule in Berlin.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: [1](#)

Autor(en)/Author(s): Tschirch Alexander

Artikel/Article: [Untersuchungen über das Chlorophyll. 171-181](#)