

Nicotiana Tabacum und *rustica* in die als Unterlage benutzte Kartoffelpflanze einwandert.

4. Wir wollen eventuell Versuche darüber anstellen, ob die Alkaloide der Pfropfreiser in der Unterlage verändert werden.

5. In allen Versuchen soll die Pfropfstelle mikrochemisch auf die Lagerung der Alkaloide geprüft werden.

Literatur.

FELDHAUS, Quantitative Untersuchung der Verteilung des Alkaloides in den Organen von *Datura Stramonium*, Dissertation, Marburg 1903.

KIRCHER, Über das mydriatisch wirkende Alkaloid der *Datura metel*, *Datura quercifolia*, *Datura arborea*, Dissertation, Marburg 1905.

SILM JENSEN, Beiträge zur botanischen und pharmakognostischen Kenntnis von *Hyoscyamus niger* L., Bibliotheca botanica Heft 51, 1901: Arbeit aus dem botanischen Institute der Universität Marburg.

H. LINDEMUTH, Über angebliches Vorhandensein von Atropin in Kartoffelknollen infolge von Transplantation und über die Grenzen der Verwachsung nach dem Verwandtschaftsgrade; Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 1906, S. 428.

E. STRASBURGER, Über Verwachsung und deren Folgen; Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 1885, S. XXXIV,

E. STRASBURGER, Zu dem Atropinnachweis in den Kartoffelknollen; Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 1906, S. 599.

V. GRAFE und K. LINSBAUER, Über die wechselseitige Beeinflussung von *Nicotiana Tabacum* und *N. affinis* bei der Pfropfung; Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 1906, S. 366.

21. M. Tswett: Spektralanalytische Untersuchungen über die Chlorophylline und deren nächste Säurederivate (Chlorophyllane).

Mit Tafel III.

Eingegangen am 25. März 1907.

Vorbemerkungen. Mit Recht oder nicht, betrachtet man im allgemeinen die vermeintliche „grüne Komponente“ des Chlorophylls (sehr unzweckmässig auch als Chlorophyll bezeichnet) als den physiologisch wichtigsten Farbstoff der Blätter. Tatsächlich liegen zur Zeit keine Tatsachen vor, welche auf eine unmittelbare opto-

chemische Teilnahme der gelben Chlorophyllfarbstoffe an der Kohlenstoffassimilation deuten.

Die von KOHL (I, 134 und II) dem Karotin zugeschriebene assimilatorische Bedeutung entbehrt der nötigen Berechtigung, da die assimilatorische Wirkung der blauvioletten Strahlen sich ungezwungen durch die entsprechenden Absorptionen¹⁾ des „Chlorophylls“ (Chlorophylline α und β) erklären lässt. Es ist auch gar nicht ausgeschlossen, dass im Falle der assimilierenden gelben Chromatophoren (ENGELMANN, II 441, JOSOPAIT, KOHL, I 136, II) Spuren von Chlorophyllinen darin enthalten waren. Für die sogenannten Etiolinkörner steht sogar die Sache fest, da dieselben nebst Xanthophyllfarbstoffen Protophyllin („Protochlorophyll“) enthalten, ein Farbstoff, welchen KOHL (II 228) unbegreiflicherweise übersehen hat.²⁾

Sonst liegt vorläufig der Schwerpunkt der Chlorophyllforschung in der fluorescierenden „grünen Komponente“ des Chlorophylls. Dieselbe ist aber ein Farbstoffgemisch, und da meine adsorptionsanalytischen Methoden zum erstenmal ermöglichen, diese Farbstoffe in optisch vollständig reinem Zustande und in grösserer Menge zu erhalten, so hielt ich es für lohnend, diese Chlorophylline³⁾ einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung zu unterwerfen.

Methodisches. Die im Folgenden untersuchten Farbstoffe wurden aus verschiedenen Pflanzen, neuerdings besonders aus *Taxus baccata* mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse

1) Zwar glaubt KOHL (I, 101), dass „karotinfreies Chlorophyll überhaupt nichts von der blauvioletten Hälfte des Spektrums absorbiert“. Das irrümliche dieser in der Literatur wohl einzig stehenden Meinung wird schon durch die ältesten Untersuchungen dargetan (vgl. insbesondere die Fluoreszenzuntersuchungen STOKES's (I) und HAGENBACH's (I, II). Auf seinem grundlosen Dogma fussend, wagt sogar KOHL, die exakten Beobachtungen REINKE's über die Zerstörung des Chlorophylls im blauvioletten Lichte ohne weiteres als falsch zu erklären. (loc. cit. p. 101).

2) Betreffend die Existenz eines besonderen Chlorophyllins (δ) in den etiolierten Blättern kann ich nun die Befunde TIMIRIAZEF's und MONTEVERDE's (III), sowie die Beobachtungen GREILACH's bestätigen. Eine spezielle Arbeit über die Farbstoffe etiolierter Blätter steht in Vorbereitung.

3) TIMIRIAZEF, der Urheber des Wortes Chlorophyllin, bezeichnete zwar damit eine Substanz, die sich später als ein Derivat erwiesen hat, er dachte sich aber darunter ein Teilpigment des Chlorophylls, und in derselben Deutung wurde später diese Bezeichnung systematisch von SCHÜTT und von mir (I—IV) verwendet. Wenn deswegen WILLSTÄTTER in seiner vor kurzem erschienenen Abhandlung (S. 57) das Wort Chlorophyllin wieder für gewisse Derivate benutzen will, so sind dagegen ebenso historische wie Zweckmässigkeitsgründe zu erheben. Es wäre wohl ratsam, die WILLSTÄTTER'schen Derivate im Anschluss an TSCHISCH als Chlorophyllinsäuren zu bezeichnen. Die gewöhnlichen Chlorophylline der Pflanzen wären dann, den WILLSTÄTTER'schen Untersuchungen nach, als Ester der Chlorophyllinsäuren zu betrachten.

(TSWETT V, VI) hergestellt. Die mit feinem Schmirgel und etwas CaCO_3 (behufs Abstumpfung der Pflanzensäuren) zerriebenen Blätter wurden mit alkoholhaltigem Petroläther extrahiert, die Lösung filtriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen,¹⁾ um den Alkohol daraus vollständig zu entfernen. Diese Lösung wurde nun (in dem grösseren Apparat) durch eine Säule von „Calcium carbonatum praecipitatum“ durchfiltriert und das erhaltene Chromatogramm mittels C_6H_6 „entwickelt,“ wobei sich die verschiedenen gefärbten Zonen besser differenzieren und zuweilen durch farblose Ringe getrennt erscheinen.

Die Kalkkarbonatsäule wurde nun aus der Trichterröhre hinausgeschoben, die Chlorophyllinzonen mittels eines feinen Skalpells abpräpariert, mittels alkoholhaltigen Petroläthers extrahiert, die Lösungen filtriert und behufs Entfernung etwaiger Xanthophyllbeimengungen, mit 80 prozentigem Alkohol nach KRAUS ausgeschüttelt. Die Reinheit des erhaltenen Präparates kann chromatographisch kontrolliert werden; sie wird bezeugt durch die Bildung einer einzigen homogenen Zone. Ausser dieser Hauptmethode der Chlorophyllindarstellung wurden auch andere, minder bequeme verwendet: Chromatographie von C_6H_6 - oder CS_2 -Auszügen der Pflanzen, Anwendung anderer Adsorbentien, u. a.

Die spektroskopische Untersuchung geschah mittels eines ZEISS'schen Spektralkulares. Das die zu untersuchende Lösung enthaltende Probirröhrchen befand sich in dem Tubus eines Mikroskopstatives. Der ganze Apparat wurde in einem Dunkelkasten etwa nach FLÖGEL (ENGELMANN I, 577) disponiert. Als Lichtquelle diente ein WELSBACH'scher Gasbrenner, dessen Strahlen vermittels eines Reflektors und eines grossen mit Wasser gefüllten Glaskolbens auf den Spiegel des Mikroskopstatives konzentriert waren. Zur bequemerer Untersuchung der mehr brechbaren Strahlen wurde statt des erwähnten Kolbens ein ebensolcher mit Kupferoxydammoniak-Lösung erfüllter eingeschaltet. Die Skala des Spektralkulares wurde vermittels einer besonderen Vorrichtung beleuchtet, wobei eine geringe Drehung der Spektralkulares zur Ausschaltung der Skalabeleuchtung genügte.

Die Einstellung der D-Linie wurde öfters vermittels eines mit alkoholischer Natriumsalicylatlösung gespeisten Spiritusbrenners kontrolliert. Zur Kritik der mitgetheilten Beobachtungen sei bemerkt, dass die Bestimmung der Absorptionsgrenzen vermittels des ZEISS'schen Spektralkulares im Durchschnitte nur über eine Approximation von 1–2 $\mu\mu$ verfügen kann. Dieser Nachteil, im Vergleich mit den grösseren Spektralapparaten, wird wohl durch die geringere Dispersion,

1) Es soll nicht durchgeschüttelt werden, sonst bildet sich leicht eine lästige Emulsion.

folglich durch grössere Schärfe der Absorptionsbänder kompensiert. Es ist zu empfehlen, mit hohen Spektren (langem Spalte) zu arbeiten. Es werden dann schwache Absorptionsbänder wahrgenommen, welche bei Betrachtung eines niedrigen Spektrums der Beobachtung vollständig entgehen können.

Absorptionsspektrum des Chlorophyllins α . Die Äther- oder Petrolätherlösung besitzt im sichtbaren Spektrum sechs Absorptionsbänder, sowie eine sogenannte Endabsorption. Auf der Tafel III, Fig. 2, 3 und 4 sind die den Konzentrationen x , $4x$ und $16x$ der Tabelle entsprechende Spektren abgebildet.

Band	Konzentration					
	x	$2x$	$4x$	$8x$	$16x$	$32x$
I	655—662	652—670	648—672	640—675	640—685	} 590—695 } 558—588
II	—	Spuren	600—620	600—620	595—630	
III	—	—	Spuren	560—580	560—585	
IV	—	—	Spuren	520—536	520—538	516—541
V	—	—	—	—	485—500	485—500
VI	426—438	} von 442	} von 445	} von 450	} v. 470 < 456	} v. 470 < 458
Endabsorption .	von 415					

Intensitätsskala der Bänder: VI > I > II > III > IV > V.

In alkalischer Lösung sind alle Bänder etwas nach links (gegen Ultrarot) verschoben. Die zwei bei der Konzentration x angegebenen Hauptbänder rücken nach 660 bzw. 431—442, vor (Tafel III, Fig. 1). Band IV erscheint viel matter, und auch die anderen Bänder minder scharf begrenzt als in der äquivalenten Ätherlösung. Über Einfluss der Säuren siehe weiter unten. Die ätherische oder petrolätherische Lösung hat, wenn sehr verdünnt, eine grünblaue Farbe, welche bei zunehmender Konzentration in ein reines prächtiges Blau übergeht. In alkoholischer Lösung ist die entsprechende Färbung etwas grünlich. Wird der Alkohollösung KOH zugesetzt, so rücken alle Bänder stark nach rechts. (PIEPER'sche Reaktion.)

Spektrum des Chlorophyllins β . Gleich wie das Chlorophyllin α , besitzt das Chlorophyllin β ein sechsbändiges Absorptionsspektrum, welches aber, der Lage und Intensität der Bänder nach, scharf von dem ersteren differiert.

Auf der Tafel III, Fig. 6—8, sind die den Konzentrationen x , $8x$ und $32x$ der folgenden für eine ätherische bzw. petrolätherische Lösung entworfenen Tabelle abgebildet.

Intensitätsskala der Bänder: VI $\rangle$ I $\rangle$ III $\rangle$ II = IV.

In alkoholischer Lösung erschienen alle Bänder etwas nach links verschoben, besonders stark das VI. Die zwei, bei der Konzentration 2 x oben angeführten Hauptbänder liegen in alkoholischer Lösung bei 640—650, bzw. 460—75 $\rangle$ 80 (Tafel III, Fig. 5). Die ätherische oder petrolätherische Lösung des Chlorophyllins β besitzt eine chlorophyllgrüne Farbe, während die alkoholische Lösung eine ausgesprochen gelbe Tönung aufweist. Will man die Chlorophylline nach der Farbe ihrer ätherischen Farbe bemessen, so ist dem Chlorophyllin α wohl das Prädikat blau angemessen, während Chlorophyllin β als grün (nicht nach SORBY als gelb zu bezeichnen ist).

Wird eine alkoholische Lösung des Chlorophyllins β mit KOH versetzt, so wandern die Bänder nach rechts, wobei Band VI bei 445—460 zu liegen kommt. Einwirkung der Säuren ist weiter unten besprochen.

Kontrollversuche zur Spektroskopie der Chlorophylline. Obgleich bei der Adsorption auf CaCO_3 die Annahme einer chemischen Modifikation der Chlorophyllfarbstoffe sehr unwahrscheinlich erscheint und die eben ermittelten Spektren als den gemeinen Farbstoffen angehörend zu betrachten sind, hielt ich es für geboten, diese Resultate, so weit als möglich, durch andere Methoden zu kontrollieren. Zunächst wurde CaCO_3 , an dessen Oberfläche, in der kapillaren Wasserhaut, sich OH-Ionen finden, durch Saccharose ersetzt. Die Resultate blieben dieselben.

Weiter bereitete ich noch Chromatogramme des Chlorophylls auf CaCO_3 und extrahierte dieselben, ohne sie zu zerlegen, mit alkoholhaltigem Petroläther (unter Zugabe des durchfiltrierten Karotins). Die Lösung zeigte dasselbe Absorptionsspektrum wie die anfängliche, zur Adsorption verwendete. In anderen Versuchen wurde durch Mischung der isolierten, spektralanalytisch untersuchten Farbstoffe das Spektrum der originalen Lösung hergestellt. Endlich wurde Chlorophyllin α , auch ohne Adsorption, in kleiner Menge dargestellt: Mit Schmirgel und CaCO_3 zerriebene *Taxus*-Blätter wurden gründlich mit reinem Petroläther extrahiert, um, so weit als möglich, das Karotin zu entfernen. Dann wurde der Brei mittels alkoholhaltigen Petroläthers extrahiert und mit 80 prozentigem Alkohol ausgeschüttelt, um die Xanthophylle und das Chlorophyllin β zu entfernen, welches letzteres sich in dem genannten Alkohol reichlicher auflöst als Chlorophyllin α . Dann wurde die Petrolätherlösung mit stärkerem (90 pCt.) Alkohol ausgeschüttelt, welches den grössten Teil des Chlorophyllins aufnimmt, während die Petrolätherlösung hauptsächlich die letzten Spuren des Karotins behält. Das Chlorophyllin, in Petroläther übergeführt, zeigte dann das schon bekannte

Band	Konzen-		
	x	2 x	4 x
I	Spuren	636 - 646	636—647
II	—	—	—
III	—	—	—
IV	—	—	—
V	—	—	—
VI	448—62	448—465	} von 470
Endabsorption	von 430 <	von 430 <	

Spektrum, namentlich auch die schwachen Bänder IV und V, in derselben Lage und Intensität. Bestätigung des Chlorophyllin- β -Spektrums liefern die in dem das Spektrum des Chlorophylls behandelnden Paragraphen mitgeteilten Versuche.

Historisch Kritisches. Bekanntlich haben es mehrere Forscher versucht, die Farbstoffe des Chlorophylls optisch zu isolieren, und es ist angezeigt, ihre Leistungen vom Standpunkte der von mir gewonnenen Tatsachen zu beleuchten. Es sollen aber nur solche Arbeiten berücksichtigt werden, welche an der Hand physikalischer Methoden ausgeführt wurden, da die eigentlich chemischen Methoden (Benutzung von Säuren oder Alkalien) bekanntlich nur zur Derivaten der Chlorophylline führen können.

Der erste, welcher eine spektroskopisch verfolgte Entmischung des Chlorophylls unternahm, war STOKES (II, III), welcher leider über seine Untersuchungen nur höchst lakonische Berichte veröffentlicht hat. Doch scheinen seine Resultate mit den folgenden SORBY's zusammenzufallen. SORBY (II), welcher die STOKES'sche Entmischungsmethode (Verteilung im zweiphasigen System Alkohol + CS₂) mit grossem Geschick verwendete, erkannte im Blattgrün zwei fluoreszierende Farbstoffe, nämlich unsere Chlorophylline α und β , die er als blaues, bzw. gelbes Chlorophyll bezeichnete. In Anbetracht der grossen Komplexität des Chlorophyllfarbstoffgemisches ist es leicht begreiflich, dass SORBY mittels der benutzten Methode zu keinem ganz reinen Produkte gelangte (er gesteht es selbst für das Chlorophyllin β), doch traten in seinen Präparaten die Verunreinigungen ganz zurück, um die Absorptionen der Hauptpigmente hervortreten zu lassen. Aus SORBY's Zeichnungen (Spektrogramme der Benzollösungen lassen sich die beiden abgebildeten Hauptabsorptionsbänder als folgend berechnen:

	I	VI
Chlorophyllin α	667—675	435—442
Chlorophyllin β	647—667	448—468

tration

8 x	16 x	32 x	64 x
635 - 648	630 - 650	629 - 660	625 - 665
Spuren	610 - 615	610 - 615	610 - 615
585 - 600	585 - 600	585 - 600	580 - 605
Spuren	560 - 570	560 - 570	560 - 570
535 - 550	532 - 550	530 - 550	530 - 550
von 470	von 475	von 480	von 510 < 485

Betreffend das I Band sieht man, dass seine absolute Lage nicht mit der von mir ermittelten zusammenstimmt, was ich auf eine fehlerhafte Einstellung der Linie C bei SORBY hauptsächlich zurückführe. (Die nach SORBY's (I) Angaben entworfene Dispersionskurve seines Spektroskopes weist eine auffallende Unregelmässigkeit zwischen B und D auf). SORBY's Angabe, dass Chlorophyllin β einige mit denjenigen des Chlorophyllins α vollständig zusammenfallende Absorptionsbänder besitzt, lässt sich aus dem Studium meiner Reinpräparate als irrtümlich beweisen.

Eine der STOKES'- und SORBY'schen analoge Entmischungsmethode des Chlorophylls führte G. KRAUS ein, welcher bekanntlich das Chlorophyll in eine blaugrüne Benzinphase („Kyanophyll“) und eine gelbe alkoholische („Xanthophyll“) Phase zerlegte. KRAUS' Kyanophyll zeigt in der mehr brechbaren Spektrumhälfte zwei Absorptionsbänder,¹⁾ welche KRAUS als einem und demselben Farbstoff angehörend betrachtet. In der Tat gehören sie nicht dem Xanthophyllfarbstoff, weil die Bänder des letzteren keine nennenswerthe Lageverschiedenheit in Alkohol und Petroläther aufweisen, während die erwähnten Bänder durch Zusatz von absol. Alkohol stark nach links rücken. Ich habe gefunden, dass das erstere, schwächere dieser Bänder von dem Chlorophyllin β herrührt, und es ist leicht, das „Kyanophyll“ frei davon zu machen, indem man es wiederholt mit 80 prozentigem Alkohol ausschüttelt, welcher mehr Chlorophyllin β als α aufnimmt. „Kyanophyll“ ist demnach hauptsächlich Chlorophyllin α , welchem Chlorophyllin β und auch Chlorophyllan α (siehe weiter unten) Xanthophyll und Karotin beigemischt sind. Die

1) Ihre Lage ist etwas variabel. Aus KRAUS' Angaben (S. 100) lässt sie sich für *Ribes aureum* als bei 450—470 bzw. 425—437 liegend berechnen. Aus SACHSSE's Zeichnung für das Kyanophyll von *Allium ursinum* berechnet man 452—462 und 430—442 (S. 25).

Zusammensetzung des „Kyanophylls“ lässt sich sehr leicht durch die chromatographische Adsorptionsanalyse bestimmen. Was das KRAUS'schen „Xanthophyll“ betrifft, so ist es ebenfalls ein Farbstoffgemenge, welches ausser den Xanthophyllen α , α' und β (TSWETT VI) kleine Mengen der Chlorophylline enthält (Chlorophyllin β ist dem Chlorophyllin α gegenüber in relativ reichlicherer Menge als im „Kyanophyll“ vorhanden. Ausserdem tritt manchmal in der KRAUS'schen Xanthophyllschicht ein besonderes Derivat (MONTEVERDE's „kristallisierbares Chlorophyll“, vgl. TSWETT II, III) auf, was einige abweichende Beobachtungen SACHSSE's (S. 24) über den Verlauf der KRAUS'schen Reaktion erklärt.

MONTEVERDE's (I, II) „amorphes Chlorophyll“ (mittels des KRAUS'schen Verfahrens hergestellt) ist ebenfalls ziemlich reines Chlorophyllin α . Dies wird schon bezeugt durch das Fehlen des schattenartigen Anhangs des Hauptbandes im Rot, sowie durch Abwesenheit des ersten Bandes hinter F, welche beide Absorptionen von Chlorophyllin β herrühren. Die chromatographische Analyse einer nach MONTEVERDE's Vorschrift hergestellten Lösung des „amorphen Chlorophylls“ (aus *Aspidistra elatior*) zeigte mir jedoch das spurweise Vorhandensein von Chlorophyllin β , Chlorophyllan α , Xanthophyll und Karotin.

Reines „Chlorophyll“ (Chlorophyllin α) glaubte C. A. SCHUNCK (I, II) spektrophotographisch zu definieren, indem er einen heiss bereiteten alkoholischen Blätterauszug nach Erkalten filtrierte und das Filtrat optisch untersuchte. Es wurden zwischen den Linien F und K β (404,5) drei Bänder bestimmt. Aus der Tatsache, dass dieselben mit denjenigen des Chrysophylls (Karotins) nicht zusammenfallen, kann aber nicht gefolgert werden, wie es SCHUNCK (II, 183) und MARCHLEWSKI und SCHUNCK (II, 258) tun, dass diese Bänder dem „Chlorophyll“ (der vermeintlichen „grünen Komponente“) angehören. Es ist ausserdem klar, dass die untersuchte Lösung sämtliche Chlorophyllpigmente nebst Derivaten enthielt, und die beobachteten Bänder könnten sehr wohl Interferenzbänder sein. MARCHLEWSKI und SCHUNCK (I, II) haben es versucht, die Chlorophylline α und β (MARCHLEWSKI's „Chlorophyll“ und „Allochlorophyll“) nach SORBY zu isolieren. Es gelang ihnen aber nicht in befriedigender Weise.¹⁾ Denn die entsprechenden Lösungen zeigten im Blauviolett entweder die drei Bänder der Rohchlorophylllösung oder die Bänder der Xanthophyllfarbstoffe. Diese drei Bänder des Chlorophylls sind aber Interferenzbänder, welche hauptsächlich durch Chlorophyllin β

1) Über MARCHLEWSKI's (I, II) unberechtigte Ansprüche, betreffend die Erforschung der gemeinen Chlorophyllfarbstoffe habe ich mich schon ausführlich (VII) ausgesprochen.

(Band hinter F) und Chlorophyllin α (Band vor G) verursacht sind. Darüber weiter unten.

MARCHLEWSKI und C. A. SCHUNCK glauben bewiesen zu haben, dass „Chlorophyll“ (d. h. Chlorophyllin) kein Band im Grün verursacht. Das entsprechende IV. Band einer gewöhnlichen Chlorophylllösung soll ausschliesslich von einem Derivate herrühren. Es wurde bei Zimmertemperatur im Dunkeln ein alkoholischer Auszug aus *Ficus repens*-Blättern gemacht, welcher das IV. Band nur schwach ausgeprägt besass; nach KRAUS mittels Petroläther im Dunkeln gereinigt zeigte dann das „Chlorophyll“ keine Spur des IV. Bandes. Zahlenmässige Daten fehlen, und der Gedanke liegt nahe, dass MARCHLEWSKI und SCHUNCK ihre Lösung in zu schwacher Konzentration (geringer Dicke) untersucht haben. Ich habe diesen Versuch wiederholt. Einmal wurde genau nach der gegebenen Vorschrift verfahren und die nach KRAUS erhaltene petrolätherische Lösung dreimal mit 80prozentigem Alkohol ausgeschüttelt. In einem anderen Versuche wurde der alkoholische Auszug schnell aus geriebenen Blättern hergestellt. In beiden Fällen war das IV. Band bei fallender Konzentration leicht zu konstatieren. Z. B.: Dicke der Schicht 110 mm. Bänder: I (630 bis 680) > II (600—620) > III (565—585) > IV (526—540); Endabsorption von 490 ab. Bei halber Dicke der Schicht war noch das IV. Band deutlich zu unterscheiden.

Über die Säurederivate der Chlorophylline. Eine regelrechte chemische Untersuchung einer Substanz muss mit der Darstellung dieser letzteren anfangen. Diesem Grundpostulate, betreffend das „Chlorophyll“ (die Chlorophylline), konnte man bisher nicht genug tun, und eine exaktere chemische Erforschung dieser Farbstoffe kann daher nur jetzt anfangen. Es wird sich dabei zeigen, dass manches als definitive Errungenschaft gepriesenes Resultat der Wirklichkeit nicht adäquat ist. Die sog. „Chemie des Chlorophylls“ harret einer vollständigen Revision. Es soll hier vorläufig nur über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline berichtet werden, welche ich im Anschluss an HOPPE-SEYLER als Chlorophyllane zu bezeichnen proponiere.

Jedes Chlorophyllin liefert ein besonderes Chlorophyllan, welches mit dem entsprechenden Buchstaben zu bezeichnen ist. Bei Einwirkung der starken Säuren (HCl , H_2SO_4) erleiden die Chlorophyllane eine weitere Modifikation, wobei aus dem Chlorophyllan α das in der Literatur als „Phyllocyanin“ bekannte Produkt entsteht, während Chlorophyllan β sog. Phylloxanthin liefert. Spektroskopisch sind diese Stoffe den entsprechenden Chlorophyllanen ähnlich. Über diese Derivate sowie über die vermeintliche Umwandelbarkeit des Phyllo-

cyanins in Phylloxanthin werde ich an anderem Orte ausführlich berichten.

Um Chlorophyllane darzustellen kann man in zweifacher Weise verfahren. Entweder bereitet man sich reine Chlorophyllinlösungen und behandelt dieselben mit Oxal- oder Essigsäure, oder man bearbeitet von vornherein das Pflanzenmaterial mit organischen Säuren und stellt sich daraus einen petrolätherischen Auszug her, welcher dann in bekannter Weise der chromatographischen Zerlegung unterworfen wird. Die Chlorophyllane erscheinen im Chromatogramme als braungelbgrüne (Chl. β) bzw. stahlgraue (Chl. α) Zonen, welche in willkommener Weise durch einen Xanthophyllring getrennt auftreten. Die Isolierung der Chlorophyllane geschieht nach der für die Darstellung der Chlorophylline gegebenen Vorschrift. Die beiden Methoden der Chlorophyllanbereitung liefern identische Produkte.

Spektrum des Chlorophyllans α . Die graugrüne ätherische oder petrolätherische Lösung gibt folgende Spektralbilder. Auf Taf. III Fig. 9 und 10 sind die den Konzentrationen 2 x und 16 x der Tabelle entsprechenden Spektren abgebildet.

Band	Konzentration					
	x	2 x	4 x	8 x	16 x	32 x
I	660 - 670	660—670	658—675	652—678	650 - 680	645—682
II	—	—	—	—	632 - 638	632—638
III	--	—	—	600—615	600—620	600—628
IV	—	—	—	—	Spuren	552—568
V	—	Spuren	530—539	530—539	530—539	528—540
VI	—	Spuren	495—510	495 - 510	492—511	490—515
VII	—	—	—	—	Spuren	462—478
Endabsorption .	von 425 <	von 425 <	von 430	von 435	von 440	von 445

Intensitätsskala der Bänder: $I > V = VI > III > IV > II = VII$.

Die alkoholische Lösung ist von violettgrauer Farbe. Die Absorptionsbänder erscheinen denjenigen der ätherischen Lösung gegenüber etwas nach links verschoben. Band I bleibt jedoch in seiner Lage unverändert.

Spektrum des Chlorophyllans β . Die grüngelbe ätherische oder petrolätherische Lösung ist durch folgendes Spektrum charakterisiert. Auf Taf. III Fig. 11 und 12 sind die den Konzentrationen x und 8x der Tabelle entsprechenden Spektren entworfen.

Band	Konzentration					
	x	2 x	4 x	8 x	16 x	32 x
I	650—660	650—660	650—660	642—665	640—670	632—670
II	—	—	—	Spuren	622—628	622 628
III	—	—	Spuren	592—608	590—610	590—612
IV	—	—	Spuren	552—563	551—565	550—566
V	—	—	530—539	530—539	515—540	510 540
VI	—	—	515—522	515—522		
VII	—	—	—	Spuren	480—490	480—490
VIII	448—452	von 452	von 455	von 460	von 465	von 470
IX	430—440					
Endabsorption .	von 420					

Insensitätsskala der Bänder: IX > VIII > I > V = VI > III = IV > VII > II.

In alkoholischer Lösung sind die Bänder, I ausgenommen, etwas nach links verschoben; ausserdem fließen V + VI sowie VIII + IX zu mehr oder weniger einheitlichen Bändern zusammen.

Über das Spektrum des Chlorophylls. Das Spektrum einer Chlorophylllösung ist nicht und kann nicht etwas konstant Definiertes sein, und dies aus drei Gründen: 1. Das Chlorophyll ist ein komplexes Farbstoffgemisch, und es ist nicht zu erwarten, dass seine Komponenten immer in denselben relativen Proportionen vorkommen. 2. Bei der Extraktion des Chlorophylls können die Farbstoffe modifiziert werden, insbesondere unter dem Einfluss der wohl selten fehlenden Pflanzensäuren. 3. Bei gleichartigem Material und unter Beseitigung der chemischen Einwirkungen ist die Zusammensetzung der Chlorophylllösung von der Art und Dauer der Extraktion abhängig, da die verschiedenen Komponenten sich nicht in gleichem Schritte auflösen und durch etwaige unverletzte Zellhäute diosmieren. Als Spektrum des Chlorophylls wird im folgenden das Spektrum einer Lösung untersucht, welche durch schnelle, aber vollständige Extraktion mit absolutem Alkohol von mit gepulvertem Glas fein zerriebenen Blättern (*Ficus repens*, *Symplocos japonicus*) erhalten wurde.

In der linken Spektrumschälfte zeigen solche Lösungen die vier bekannten, nach rechts ausklingenden Absorptionsbänder. Das sehr matte Band IV liegt bei 531—543. Band I erscheint bei geringer Konzentration als aus einer starken linken (652—670) und schwachen

rechten (640—652) Hälfte gebaut. Zwischen F und h sind bei passender Verdünnung ein Band 465—485 und ein anscheinlich stärkeres 432—443 zu sehen. Dieselben sind hauptsächlich durch Chlorophylline bestimmte Kombinationsbänder. Nimmt man nämlich eine dünne Schicht der Lösung, welche die erwähnten Bänder nur schwach aufweist, und versetzt dieselbe mit KOH, so erblickt man nach vollendeter Wirkung statt des früheren ein bei 445—460 liegendes starkes Band und eine bei 430 beginnende Endabsorption. Das Band 445—460 ist aber, wie wir früher sahen, dem Alkaliderivat des Chlorophyllins β eigen. Nimmt man eine dickere Schicht der Lösung, so bleibt nach KOH-Einwirkung hinter F ein Band 470—485, welches ein Interferenzband der durch KOH nicht veränderten Xanthophyllfarbstoffe ist. Ähnliche Wirkung wie KOH hat Oxalsäure, wobei auf 450 das früher ermittelte Band des Chlorophyllans β erscheint.

Die vier Bänder der linken Chlorophyllspektrumschälfte sind aber auch ausgesprochene Kombinationsbänder, besonders das I. doppelte Band sowie das IV., welches durch teilweise Überdeckung der entsprechenden Chlorophyllinbänder sowie eventuell des V. Bandes des Chlorophyllans α entsteht.

Schüttelt man die alkoholische Chlorophylllösung unter vorsichtigem Wasserzusatz mit Petroläther nach KRAUS, so erscheint in der schwach grünlichgelben Xanthophyllschicht bei genügender Dicke das IV. Band als bei 535—550 liegend und dem bei 570 beginnenden und links schlecht abgegrenzten III. Band gleich oder selbst überlegen. Die zweite Hälfte des I. Bandes erscheint relativ intensiver als in der ursprünglichen Lösung, und unter Umständen erhält man sogar diese beiden Hälften äquipotent und durch ein Absorptionsminimum getrennt. In einer solchen Lösung ist das III. Band nicht mehr zu unterscheiden, während das IV. bei 535—550 hervortritt. Schüttelt man das „Kyanophyll“ wiederholt mit 80prozentigem Alkohol, so zeigen die alkoholischen Phasen zwischen F und h die beiden erwähnten Chlorophyllinbänder, von denen das erstere, schwächere, dem Chlorophyllin β angehörende, allmählich schwächer und schwächer wird und endlich vollständig verschwindet. Alle diese Tatsachen waren ersichtlich aus den von mir ermittelten Absorptionsspektren der Chlorophylline vorauszusehen und bilden daher eine letzte, fast überflüssige Bestätigung desselben.

Hauptergebnisse. Die beiden hier zuerst in reinem Zustande untersuchten fluoreszierenden Komponenten des Chlorophylls (Chlorophylline α und β) besitzen jede ein scharf charakteristisches, sechsbandiges Spectrum. Bei geringer Konzentration überdecken sich die Absorptionen der Chlorophylline α und β nicht. Unter Einfluss der schwachen Säuren liefern die Chlorophylline nicht die in der

Literatur als Phylloeyanin und Phylloxanthin bekannten Produkte, sondern jedes verwandelt sich zu einem besonderen Chlorophyllan. Das Spektrum einer vollständigen Chlorophylllösung ist ein Kombinationsspektrum, ebenso in der rotgelben wie in der blauviolettten Hälfte. Die erste Hälfte des Hauptabsorptionsbandes im Rot gehört dem Chlorophyllin α , die zweite dem Chlorophyllin β . Das IV. Band entsteht durch teilweise Überdeckung der entsprechenden Chlorophyllinbänder sowie des V. Chlorophyllin α -Bandes. Das V. hinter F liegende Band gehört dem Chlorophyllin β , während das VI. (vor G) vom Chlorophyllin α herrührt. Es findet somit zwischen den fluoreszierenden Komponenten des Chlorophylls eine weitgehende optische Arbeitsteilung statt.

Literatur.

- ENGELMANN, TH., I. PFLÜG. Arch. **23** (1880) 571; — II. Bot. Zeit. **39** (1881) 441.
 GREILACH, H., Wiener Sitzungsab. **113** (1904) 121.
 HAGENBACH, E., I. POGG. Ann. **141** (1870) 245; — II. Ibid. **146** (1872) 508.
 JOSOPAIT, A., Über die photosynth. Assimilationstätigkeit einiger chlorophyllfreier Chromatophoren. Dissert. Basel, 1906.
 KOHL, FR. I. Unters. über das Karotin. Leipzig, 1902; — II. Diese Berichte **24** (1906) 222.
 KRAUS, G., Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe. Stuttgart, 1872.
 MARCHLEWSKI, L., I. ROSCOE-SCHORLEMMER's Lehrbuch der Chemie. VIII (1901), S. 854; II. diese Berichte **24** (1906) 534.
 MARCHLEWSKI, L. und SCHUNCK, C. A., Journ. Chem. Soc. **27** (1900) 1081, — II. Journ. für prakt. Chem. **62** (1900) 247.
 MONTEVERDE, N., I. Scripta botan. Petrop. **3** (1890) 107; II. Acta horti Petr. **13** (1893) 123; — III. Ibid. S. 201.
 PREYER, W., Die Blutkrystalle, Jena 1871, S. 50 ff.
 REINKE, J., Bot. Zeit. **43** (1885).
 SCHUNCK, C. A., I. Proc. Roy. Soc. **63** (1898) 389; — II. ibid. **65** (1899) 177.
 SCHÜTT, F., I. diese Ber. **5** (1887) 259; — II. ibid. **6** (1888) 36.
 SORBY, H., I. Proc. Roy. Soc. **15** (1867) 433; — II. ibid. **21** (1873) 442.
 STOKES, G., I. Philos. Trans. 182, I, S. 463; — II. Proc. Roy. Soc. **13** (1864) 144; — III. Journ. Chem. Soc. **17** (1864) 304.
 TIMIRIAZEF, C., C. R. **109** (1889) 414.
 TSWETT, M., I. C. R. **131** (1900) 842; — II. ibid. **132** (1901) 149; — III. Trav. Soc. Natur. Kazan **35** (1901); — IV. diese Ber. **24** (1906) 235; V. ibid. S. 316; VI. ibid. S. 384; — VII. ibid. **25** (1907).
 WILLSTÄTTER, S., LIEBIG's Ann. **350** (1906) 48.

Erklärung der Tafel.

Absorptionsspektren der Chlorophylline und Chlorophyllane (ZEISS' Spektralokular;
WELSBACHER Gaslicht).

- Fig. 1. Chlorophyllin α in alkoholischer Lösung. Schwache Konzentration.
 „ 2. Dasselbe in ätherischer (oder petrolätherischer Lösung). Schwache Konzentration.
 „ 3. Dasselbe; vierfache Konzentration.
 „ 4. Dasselbe; 16-fache Konzentration.
 „ 5. Chlorophyllin β in alkoholischer Lösung. Schwache Konzentration.
 „ 6. Dasselbe in ätherischer Lösung. Schwache Konzentration.
 „ 7. Dasselbe; achtfache Konzentration.
 „ 8. Dasselbe; 32-fache Konzentration.
 „ 9. Chlorophyllan α in ätherischer Lösung. Schwache Konzentration.
 „ 10. Dasselbe; achtfache Konzentration.
 „ 11. Chlorophyllan β in ätherischer Lösung. Schwache Konzentration.
 „ 12. Dasselbe; achtfache Konzentration.
-

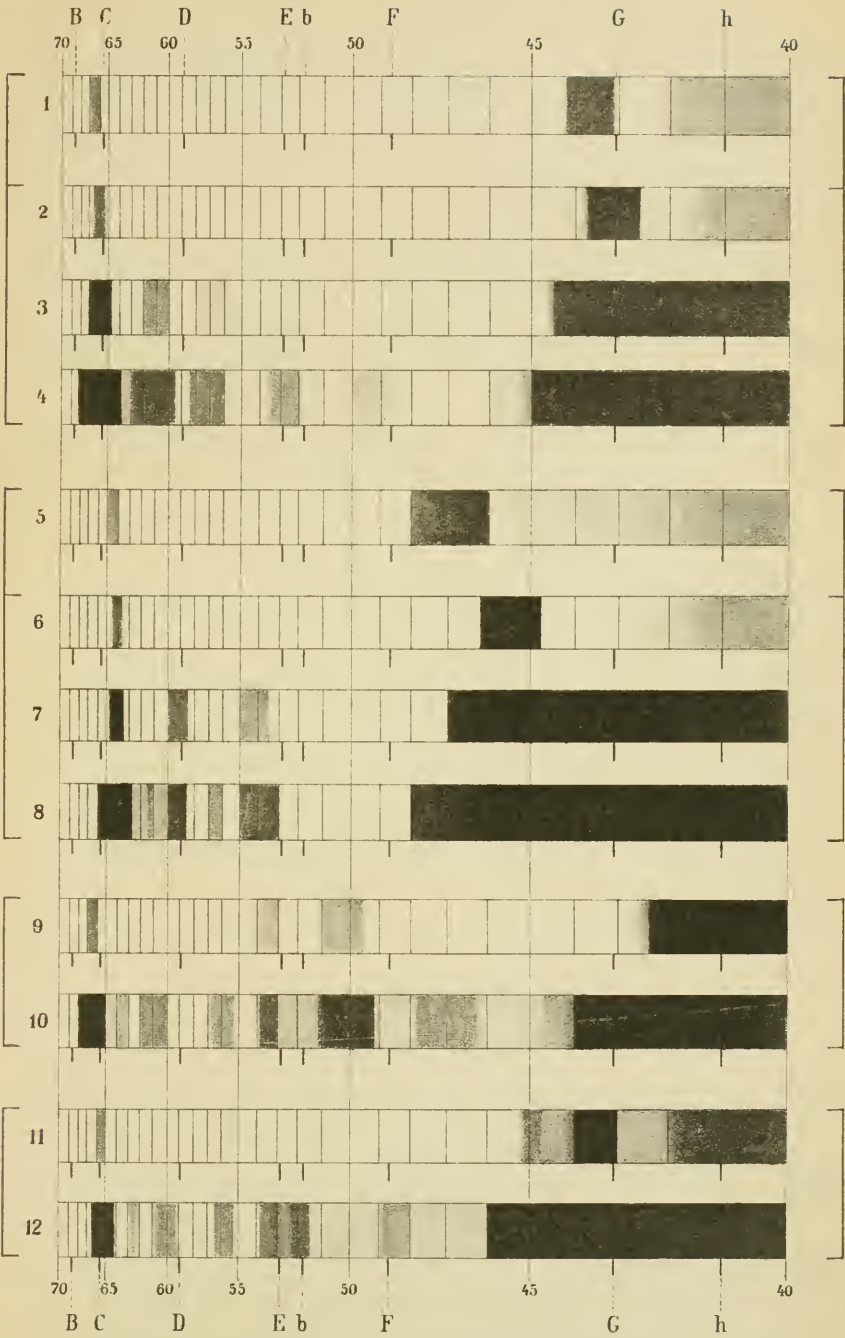
22. C. A. Weber: *Euryale europaea* nov. sp. foss.

Mit Tafel IV.

Eingegangen am 27. März 1907.

Von Herrn W. SUKATSCHOFF in St. Petersburg erhielt ich im Dezember des vorigen Jahres einen ihm unbekannten fossilen Samen, den er in einem interglazialen Süßwassermergel bei Lichwin im Gouvernement Kaluga gefunden hatte, zur Bestimmung. Der Samen zeigte auf den ersten Blick Eigentümlichkeiten, die mich lebhaft an die der Samen von *Euryale ferox* Salisb. erinnerten, welche ich bei einer früheren Gelegenheit kennen gelernt hatte. Ich beschloss daher, die Frage, ob er mit dieser Art oder Gattung in nähere Beziehung gebracht werden könne, eingehend zu prüfen, und teile im Folgenden das Ergebnis meiner Untersuchung mit, da vorderhand keine Aussicht vorhanden ist, mehr fossiles Material zu erhalten, und Herr SUKATSCHOFF das Ergebnis für seine demnächst stattfindende ausführliche Veröffentlichung über die betreffende interglaziale Fundstätte zu verwerten wünscht.

Der fossile Samen ist von dunkelbrauner Farbe, 5,60 mm hoch, 5,65 mm breit und 4,10 mm dick. Er lässt Operkulum, Hilum und Raphe erkennen und ist durch Druck während der fossilen Auf-



G. Ritter, Über Kugelhefe und Riesenzellen bei einigen <i>Mucoraceen</i> :	
Fig. 1a	257
W. Rubland, Zur Physiologie der Gummibildung bei den <i>Amygdaleen</i> :	
Fig. 1. Schnitte durch das gummibildende Gewebe	305
Fig. 2—3.	312
F. W. Neger, Eine Krankheit der Birkenkätzchen:	
Fig. 1. Birkenkätzchen mit gebräunter Spitze	369
Ed. Fischer, Über einige kalifornische <i>Hypogaeen</i> :	
Fig. 1	374
A. Usteri, Studien über <i>Carica Papaya</i> :	
Fig. 1. <i>Carica Papaya</i> f. <i>Ernesti</i> , Fruchtknoten. Übergang von Staubblättern in Carpelle.	488
H. Miehle, <i>Thermoidium sulfureum</i> n. g. n. sp., ein neuer Wärmepilz.	
Fig. 1. Keimende Sporen	512
Fig. 2. Junges, bei 43° in 24 Stunden herangewachsenes Mycel . .	512
Fig. 3. Einige sporogene Hyphen	513
Fig. 4. Reife Sporen	514
Fig. 5. Verschiedene Sporenformen	514
Fig. 6. Knotige Hyphen	514
Haas Winkler, Über Pfropfbastarde und pflanzliche Chimären:	
Fig. 1. Schematische Darstellung der regenerierenden Schnittflächen	571
Fig. 2. Habitusbild der Chimäre	573
Fig. 3. Blattformen	574
F. C. von Faber, Über Verlaubung von Cacao Blüten:	
Fig. 1. Normale und deformierte Blüten	578
P. Claussen, Zur Kenntnis der Kernverhältnisse von <i>Pyronema confluens</i> :	
Fig. 1. Tangentialer Schnitt durch ein junges Apothecium	588
L. Kny, Nachruf auf C. MÜLLER. Porträt C. MÜLLERS	(41)

Übersicht der Hefte.

- Heft 1 (S. 1—42) ausgegeben am 21. Februar 1907.
 Heft 2 (S. 43—98) ausgegeben am 25. März 1907.
 Heft 3 (S. 99—176) ausgegeben am 23. April 1907.
 Heft 4 (S. 177—216) ausgegeben am 28. Mai 1907.
 Heft 5 (S. 217—266) ausgegeben am 26. Juni 1907.
 Heft 6 (S. 267—340) ausgegeben am 24. Juli 1907.
 Heft 7 (S. 341—414) ausgegeben am 28. August 1907.
 Heft 8 (S. 415—482) ausgegeben am 27. November 1907.
 Heft 9 (S. 483—534) ausgegeben am 24. Dezember 1907.
 Heft 10 (S. 535—590) ausgegeben am 27. Januar 1908.
 Generalversammlungsheft I. Teil, S. (1)—(12), ausgegeben am 1. September 1907.
 Generalversammlungsheft II. Teil (Schlussheft), S. (13)—(107), ausgegeben am 27. Februar 1908.

Berichtigungen.

- Seite 138, Zeile 15 von oben lies „Somit“ statt „Sonst“.
 „ 138, „ 3 von unten lies „gemeinen“ statt „gewöhnlichen“.
 „ 138, „ 8 von unten lies „später“ statt „sptäer“.

- Seite 138, Zeile 8 von unten lies „I—V“ statt „I—IV“.
- „ 140, „ 13 von oben lies „655—667“ statt „655—662“.
- „ 140, „ 21 von oben lies „alkoholischer“ statt „alkalischer“.
- „ 140, „ 23 von oben lies „nach 660—670“ statt „nach 660“.
- „ 140, „ 8 von unten lies „PREYER“ statt „PIEPER“.
- „ 141, „ 1 von oben
lies „VI > I > III > V > II = IV“ statt „VI > I > III > II = IV“.
- „ 141, „ 2 von oben lies „erscheinen“ statt „erschienen“.
- „ 141, „ 9 von oben lies „gelbere“ statt „gelbe“.
- „ 141, „ 10 von oben lies „Lösung benennen“ statt „Farbe bemessen“.
- „ 141, „ 20 von oben lies „genninen“ statt „gemeinen“.
- „ 141, „ 19 von unten lies „mich“ statt „hoch“.
- „ 142, „ 7 von unten lies „genug“ statt „ganz“.
- „ 144, „ 2 von unten lies „genuinen“ statt „gemeinen“.
- „ 145, „ 4 von oben lies „Chlorophyllin a“ statt „Chlorophyllin“.
- „ 145, „ 17 von oben lies „zerriebenen“ statt „geriebenen“.
- „ 145, „ 18 von oben lies „passender“ statt „fallender“.
- „ 146, „ 1 von oben lies „Phylloxanthin in Phylloeyanin“ statt „Phyllo-
cyanin in Phylloxanthin“.
- „ 147, Tabelle, lies „Intensitätsskala“ statt „Insensitätsskala“.
- „ 149, Zeile 8 von oben lies „des V. Chlorophyllan- α -Bandes“ statt „des
V. Chlorophyllin- α -Bandes“.
- „ 204, Zeile 16 von oben lies „kürzere“ statt „längere“.
- „ 437, „ 17 von oben, ist hinter „Schieferletten“ einzuschieben: „vorkommen,
haben die Sporen bisher nur in Schieferletten“.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: [25](#)

Autor(en)/Author(s): Tswett (Zwet) Michail Semjonowitsch

Artikel/Article: [Spektralanalytische Untersuchungen über die Chlorophylline und deren nächste Säurederivate \(Chlorophyllane\). 137-150](#)