

trachtet werden. Er speist den Leser eben mit den drei abweichenden Analysen ab. Warum unternahm M. keine Verbrennung auch seines Phylloxanthins? Jetzt ist es nicht mehr nöthig, denn das Phylloxanthin hat keine Existenzberechtigung mehr.

Marburg, 7. Juli 1899.

## Ueber Phylloxanthin.

Von

Dr. G. Bode.

Meine Veröffentlichung „Untersuchungen über das Chlorophyll“\*) hat von Seiten des Herrn Dr. Marchlewski eine wiederholte Kritik\*\*) erfahren, die in ihrem Tone nichts weniger denn sachlich genannt werden kann. Ich werde gleichzeitig auf diese Angriffe im Journal für praktische Chemie antworten, benutze aber gern die Gelegenheit, auch in einer botanischen Zeitschrift meine Ansicht über die Chlorophyllfrage und die an dieser Ansicht geübte Kritik etwas näher zu beleuchten. Um aber die durch meine Arbeit aufgerollten Fragen wieder auf den Boden exakter wissenschaftlicher Forschung hinüber zu leiten, von dem sie die Art der Polemik Marchlewski's zu verdrängen droht, habe ich begonnen, die einzelnen Derivate einer sorgfältigen Nachuntersuchung zu unterziehen. Es sollen dabei die bisherigen Anschauungen den meinen gegenüber gestellt werden, so weit sie mit diesen in Widerspruch stehen.

Das strittigste dieser Abbauproducte des Chlorophylls ist entschieden das Phylloxanthin, dem auch meine erste Untersuchung gelten sollte, die leider durch vorliegende andere Arbeiten nicht in dem Maasse gefördert werden konnte, wie es mir im Interesse der Sache wünschenswerth gewesen wäre.

In seiner Monographie des Chlorophylls\*\*\*) giebt Herr Marchlewski umstehende Tabelle der durch Einwirkung von Reagentien erhaltenen Umwandlungen des Chlorophylls.

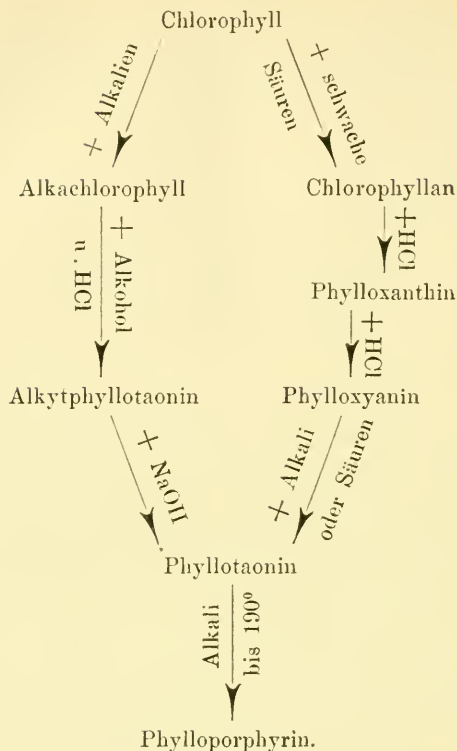
Phylloxanthin wäre demnach durch Einwirkung von Salzsäure auf Chlorophyll entstanden, dazwischen steht das durch schwache Säuren enthaltene Bindeglied Chlorophyllan. Es wird nöthig sein, bevor ich zu den Untersuchungen selbst übergehe, etwas bei diesen drei ersten Gliedern der Tabelle zu verweilen.

Unter Chlorophyll versteht Herr Marchlewski „einen alkoholischen Auszug grüner Pflanzentheile“. Dieser Auszug ent-

\*) Cassel 1898.

\*\*) Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. (Journal für praktische Chemie. Band LVII. p. 330—334 und ebendort Band LIX. p. 22—29.)

\*\*\*) Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg und Leipzig 1895.



hält nach M. reines Chlorophyll, dem die auf p. 10—12 der Monographie angeführten Eigenschaften zukommen. Diese Eigenschaften, Beständigkeit, Einwirkung von Säure, Alkali, Aussehen und spektroskopisches Verhalten kommen aber nur dem alkoholischen Auszuge zu. Ich hatte M. den Einwurf gemacht, dass dieses Extract keineswegs einheitlicher Natur, also kein „reines Chlorophyll“, sei, sondern noch eine grosse Menge von Körpern enthalte, die im Stande seien, nicht nur die Einwirkung von Säuren und Alkalien je nach Art des verwandten Pflanzenmaterials zu variiren, sondern auch das Aussehen und spektroskopische Verhalten in weitgehendem Grade zu beeinflussen und dadurch das sog. Chlorophyll als einen nichts weniger als einheitlichen Körper erscheinen lassen; wenn man bei einem derartig vielgestaltigen Gemisch, wie es ein alkoholischer Pflanzenextract ist, überhaupt von Körper reden darf. Die Antwort, die ich von Herrn Marchlewski erhielt und die ich hier wörtlich folgen lasse, bedarf wohl keines Commentares, um ihre Absicht erkennen zu lassen. Sie lautet: Ich darf die einleitenden Bemerkungen des Herrn Bode, welche sich auf die Zusammensetzung von rohen Pflanzenextracten eventuell ihre Complicirtheit, von der augenscheinlich vor Bode Niemand etwas gewusst hat, ohne der Beschuldigung wichtigen Argumenten eines Gegners ausweichen zu wollen, umgehen.

Nehmen wir an, wir hätten in einem alkoholischen Auszuge nur den Farbstoff, es fehlten die Pflanzensäuren, die, wie M. selbst zugiebt, das Chlorophyll „umwandeln“, es fehlten die in Pflanzenextracten vorhandenen reducirenden Körper, ferner die wenigstens zum Theil optisch activen Kohlenhydrate, so genügt doch allein die Thatsache, dass der Farbstoff nicht als solcher in einer Lösung vorhanden ist, sondern nur einen Bruchtheil einer Erithinartigen Verbindung ausmacht, um uns die Frage vorzulegen: Genügen die durch Einwirkung von Alkalien bezw. Säuren hervorgerufenen Veränderungen in der Zusammensetzung des Lecithins, um die physikalischen Verschiedenheiten — denn nur um solche handelt es sich — bei den verschiedenen sog. Chlorophyllderivaten zu erklären; oder müssen wir thatsächlich einen Abbau annehmen?

Ich muss, um diese Frage klar beantworten zu können, lange Bekanntes von Neuem aufzischen. Die Untersuchungen Hoppe-Seylers haben zur „geistreichen Auffassung der Constitution des Chlorophylls als Lecithin“ (Marchlewski) geführt. Ich habe später diese Versuche wieder aufgenommen und weitere Beweise zu finden gesucht, auf Grund deren ich dann sagte: „Das Chlorophyll (der als chemisches Individuum noch nicht präcisirte grüne Farbstoff) ist ein Theil eines Lecithin-Complexes, mit dem es in relativ stabiler Verbindung steht.“

Als Beweis muss das Chlorophyllan dienen, jener Körper, der als Säureumwandlungsproduct die erste Stelle in der Marchlewski'schen Tabelle einnimmt, neuerdings aber als „Körpergemisch“, aus Phylloxanthin und Phyllocyanin bestehend, hingestellt wird. Mit welchem Recht, wird uns verschwiegen; Herr Marchlewski sagt es, ergo ist es so. Nun, wir werden sehen.

Das Körpergemisch Chlorophyllan hat nämlich verschiedene Eigenschaften, die es doch der Beachtung werth erscheinen lassen. Vor allem krystallisirt es, kann in stets gleichbleibenden Krystallen aus Alkohol, Aether und Eisessig erhalten werden. Diese Krystalle zeigen einen constanten Aschegehalt (Phosphorsäure und Magnesia), auch die von Hoppe-Seyler, Gautier und Rogalski ausgeführten Elementaranalysen gaben recht gut übereinstimmende Resultate. Selbst das Herrn Marchlewski als einzige Waffe dienende spectroscopische Verhalten ist derartig constant, wie bei kaum einem der sog. Chlorophyllderivate.

Hiergegen kann auch Herr Marchlewski keine Gründe vorbringen, die etwa die Theile des Lecithincomplexes, Glycerinphosphorsäure, Cholin, Magnesium, Fettsäuren, als verunreinigende Beimengungen des Farbstoffes erscheinen lassen könnten. Und wer in der That einmal ein sorgfältig beigestreutes Chlorophyllan in der Hand gehabt hat, der wird, Dank der gut ausgeprägten Eigenschaften desselben, weit eher an die constante Zusammensetzung dieses Präparates glauben, als an die eines alkoholischen Chlorophyllextractes. Wie wenig vortheilhaft unterscheidet sich doch dieser von dem Chlorophyllan, das in genau gegebenen Grenzen stets constante Eigenschaften zeigt. Das giebt Herr

Marchlewski ja auch in seinen Forderungen zu, die er an die Herstellung des Chlorophyllextractes stellt, dass sie nur frisch bereitet, aus vorsichtig gewähltem Pflanzenmaterial seine guten Eigenschaften zeigt, Stehen und Lichtwirkung aber dahin führen, dass das Product umgewandelt wird.

Trotzdem wird dieses Gemisch als Norm hingestellt. Was eben nicht aussieht, wie dieses veränderliche Extract, wird zum Derivat mit tönendem Namen. Zu welcher Befangenheit ein solches Verfahren geführt hat und welche Irrthümer es noch zeitigen müsste, ist gar nicht abzusehen. Hier muss einmal Halt gemacht werden.

Für den Chemiker mag es gleichgültig sein, ob der grüne Farbstoff in der Pflanze an ein Lecithin gebunden ist oder nicht, ja er wird sich bemühen, die Glycerin-Phosphorsäure, Cholin, die Fettsäuren, ferner das Magnesium nach Möglichkeit wegzuschaffen, um mit dem Farbstoff allein zu operiren. Für den Physiologen hat jene Thatsache doch eine ausserordentliche Bedeutung und kann viel zur Klärung der Assimilationsfrage beitragen, weshalb ich es doch für nöthig halte, immer wieder darauf hinzuweisen, damit auf der Suche nach der Constitution des Farbstoffes, der im Haushalte der Pflanze bei der Zerlegung der Kohlensäure und dem Aufbau der Kohlenhydrate viel eher die Rolle des Feuers als der arbeitenden Maschine spielen dürfte, nicht die Rücksicht auf die steten und in engster Verbindung mit dem Farbstoff stehenden Begleiter vergessen werde.

Diese Begleiter bez. ihre Nichtberücksichtigung haben die Befangenheit und die Irrthümer des Herrn Marchlewski veranlasst, doch ist es endlich an der Zeit, das schiefe Geleise zu verlassen, um den Karren nicht noch weiter zu verfahren. Es kann natürlich nicht einerlei sein, ob Kalilauge oder Salzsäure auf das Farbstoffmolekel, oder auf einen Lecithinecomplex, an welchen das Molekel gebunden ist, einwirkt. Die Resultate müssen nothgedrungen andere werden. Lasse ich auf ein frisches Extract eine Säure einwirken, so findet eine Umlagerung im Lecithinecomplex statt, wir erhalten Chlorophyllan. Dieses sieht allerdings nicht mehr rein grün aus, sondern olivgrün, ein Umstand, der sogar zusammen mit dem veränderten Spectrum noch kein Beweis für einen Abbau des Farbstoffmoleküles ist, denn er kann leicht durch eine Umlagerung im Lecithinecomplex erklärt werden. Zerlegen wir aber diesen Lecithinecomplex vollständig, so tritt erst dann das Farbstoffmolekül in Reaction mit der zerlegenden Säure, wir erhalten das sog. Phylloeyanin, oder, wie ich es nannte: Säure-Chlorophyll, also ein nicht veränderter Farbstoff in Verbindung mit einer Säure. Nur Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure sind im Stande, diese Verbindung einzugehen, die allerdings derartig labiler Natur ist, dass sie beim Verdünnen mit Wasser bereits zerfällt.

Zwei Punkte müssen in der Chlorophyllfrage unbedingt festgehalten werden. Erstens, dass der Farbstoff an einen Lecithinecomplex gebunden ist, zweitens, dass Säuren

wie Alkalien direct keine Umwandlung des Farbstoffmoleküles hervorzurufen im Stande sind. Punkt 1 wird auch von Herrn Marchlewski nicht bestritten, denn meine Experimente seien richtig, doch zieht er mich falscher Interpretation. Wenn ich aber in einem wohlcharakterisirten Product Glycerinphosphorsäure, Cholin und Fettsäuren finde, so darf ich doch wohl den Schluss ziehen, dass ein Lecithinartiger Complex vorliegt, an den der Farbstoff in irgend einer Weise angelagert sei. Dafür sprachen auch weiter die in meiner Dissertation mitgetheilten Versuche über die Producte etiolirter Pflanzen, auf die hier nur hingewiesen sein möge.

Ueber den zweiten Punkt stehen sich die Ansichten Marchlewski's und die meinen diametral gegenüber. Lassen wir auf den Lecithincomplex, wie er in der Chlorophylllösung oder im Chlorophyllan vorliegt, Alkalien einwirken, so tritt eine totale Spaltung ein, der Farbstoff wird isolirt und tritt nur in Verbindung mit dem Alkali — wir haben beispielsweise ein Kalisalz des Farbstoffs vor uns, aber kein Umwandlungsproduct desselben. Neutralisiren wir die alkalische Lösung genau, so verwandelt sich das intensive Grün in ein Olivbraun, das wiederum in ein schönes Grün übergeht, wenn wir neuerdings mit Kalilauge im Ueberschuss behandeln. Ein Gleiches gilt für Säuren. Dieselben zerlegen den Lecithincomplex und gehen, wenigstens die stärkeren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), mit dem Farbstoff die oben bereits genannte Verbindung Säure-Chlorophyll ein, die sich gegenüber Alkalien ähnlich verhält, wie das Kaliumsalz Säuren gegenüber.

Stehen wir dieser Annahme vorurtheilsfrei und unbefangenen gegenüber, so ist kein gewichtiger Grund gegen dieselbe anzuführen, wenn wir uns nicht ein chemisches Individuum aus einem Spectrum construiren wollen, ein Verfahren, das bei einem Chemiker doch immerhin sehr überraschen muss. Dass naturgemäss ein Farbstoffmolekül, das an Lecithin gebunden ist, andere physikalische Eigenschaften haben muss, als ein Kaliumsalz desselben Farbstoffs, ist klar, dieses physikalische Verhalten ist aber noch kein Beweis für den Abbau der Farbstoffmolekel.

Ich hatte in meiner Erwiderung darauf hingewiesen, dass nach den Untersuchungen von W. Ostwald und J. Wagner die verschiedenen Permanganate, die Eosin-Fluoresceïn-Violursäuresalze etc. etc. ein verschiedenes Spectrum zeigen. Aber nur das Farbstoff-Jon, der electro-negative Bestandtheil, bedingt die Absorption, was daraus hervorgeht, dass die Lösungen zweier verschiedener Salze eines der oben genannten Körper in concentrirtem Zustande wohl ein verschiedenes Spectrum zeigen. Befinden sich aber die Moleküle in dissociirtem Zustande, so verschwindet die Verschiedenheit, die Spectren stimmen überein. Eine gleiche Erklärung dürfte auch bei den verschiedenen Salzen des Chlorophylls Gültigkeit haben. Verschiedene Spectren lassen vielleicht auf eine Bindung an einen Lecithincomplex, ein Kalium- bzw. Säure-Jon schliessen, und können diese erklären, sind aber nie ein Beweis für einen Abbau des Farbstoffmolekel.

Auf diesen Einwurf hielt Herr Marchlewski nicht für nöthig zu antworten, mit keiner Silbe wird er zu widerlegen gesucht, weil mit dem Augenblick, wo seine Richtigkeit zugegeben wird, auch die letzte und einzigste Stütze für so manches schöne Derivat fällt. Wie wenig z. B. aus dem Spectrum eines rohen Chlorophyllextractes auf dessen Zusammensetzung geschlossen werden darf, zeigt eine Arbeit von E. Denssen.\*)

Dieser Forscher fand, dass das Lösungsmittel von äusserst weitgehendem Einfluss auf das Absorptionsspectrum ist, so dass die Identität der Bänder in beispielsweise alkoholischer und wässriger Lösung oft nur durch Zwischenstufen verschiedenprocentiger Gemische der Lösungsmittel festgestellt werden konnte. Zur Erläuterung der Thatsache, dass bei dem gleichen Körper durch Aenderung des Lösungsmittels zwei Bänder zu einem verschmelzen, sei aus Denssen's Arbeit ein Fall citirt. Der Autor fand für Uvanylnitrat in  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{1}{5}$  aequimolekularer wässriger Lösung zehn Bänder; die gleiche Zahl war bei derselben Menge gelösten Salzes, aber einem Zusatz von 50%, 80% und 90% Glycerin vorhanden. In 100%igem Glycerin verschmolzen hingegen die Bänder 3 und 4 zu einem Band, dabei war auch hier die Verschiebung eine derartige, dass nur durch die 50, 80, 90%igen Zwischenstufen die Identität der Bänder in wässriger und Glycerinlösung constatirt werden konnte. Tabelle 5 der Arbeit giebt ein Beispiel für einen umgekehrten Fall:  $\frac{1}{4}$  aequimolekulare Lösung von Uvanylchlorid zeigt in Wasser, 50, 70 und 100%igem Alkohol, 50 und 90%igem Glycerin, wieder ganz abgesehen von der weitgehenden Verschiebung, 10 Bänder, in 100%igem Glycerin aber 11 Bänder.

Da aber bei der Untersuchung des Chlorophylls nicht mit den Cauteleu gearbeitet worden ist, wie sie durch die Untersuchungen von Ostwald, Wagner und Denssen gefordert werden, so beweisen auch die bisherigen Angaben über die Absorptionsspectren der sogen. Chlorophyllderivate so gut wie nichts, vermögen auch nicht den Schatten einer Berechtigung für deren Existenz zu erbringen.

Somit ist aber auch die letzte Stütze für die Annahme eines Abbaues im Sinne der Marchlewski'schen Monographie hinfällig, und ich beantworte die oben gestellte Frage in dem Sinne: Es lässt sich thatsächlich aus dem Umstande, dass der Farbstoff an ein Lecithin gebunden ist und auf der durch Säuren, bezüglich Alkalien bewirkten Spaltung des Lecithincomplexes die Verschiedenheit erklären, die zur Annahme des Vorhandenseins verschiedener Derivate des Chlorophylls geführt hat. Meine Behauptung, dass wir es nicht mit Abbauprodueten, sondern mit salzartigen Verbindungen des Farbstoffes zu thun haben, hat dadurch ihre volle Berechtigung erfahren.

Betrachten wir also noch einmal die Tabelle Marchlewski's von diesem Gesichtspunkte, so können wir folgendermassen formuliren:

\*) Annalen der Physik und Chemie. Bd. LXVI. Heft 5. p. 1128—1148

Das Chlorophyll Marchlewski's ist ein mit mancherlei Verunreinigungen behafteter Extract, dessen Absorptionsspectrum zum Mindesten sehr abhängig ist von der Art der aus der Pflanze weiterhin gelösten Substanzen, dessen wechselnde Zusammensetzung keineswegs berechtigt, ihn als normales reines Chlorophyll hinzustellen. In diesem Extract ist ein Lecithin vorhanden, an welches der Farbstoff angelagert ist. Lassen wir eine schwache Säure einwirken, so findet eine Umlagerung innerhalb des Lecithincomplexes statt, wobei die lecithinartige Natur des Körpers nicht verloren geht, wahrscheinlich aber das noch vorhandene Magnesium eine Rolle spielt.

Lassen wir auf das Lecithin Kalilauge einwirken, so findet ein Zerfall desselben statt, wir sind im Stande, die einzelnen Componenten nachzuweisen. Der Farbstoff tritt, ohne dass wir zur Annahme gezwungen wären, dass er eine molekulare Aenderung erfahren habe, aus dem Lecithincomplex aus und bildet mit dem Alkali ein Kaliumsalz. Entsprechend ist der Vorgang bei Einwirkung von Säure. Als Endproduct erhalten wir eine Verbindung des Chlorophylls mit Säure, ein Säure-Chlorophyll, Phylloeyanin der Tabelle.

Nicht erwähnt habe ich an dieser Stelle das Phylloxanthin, das in der Tabelle zwischen Chlorophyllan und Phylloeyanin steht. Früher habe ich erklärt und Beweise dafür erbracht, dass das Phylloxanthin überhaupt keinen Anspruch auf ein Abbauprodukt machen kann. Ich halte dasselbe für identisch mit dem Chlorophyllan, was untenstehende Untersuchung beweisen wird. Ich kann an dieser Stelle nicht unterlassen, hervorzuheben, wie und mit welchen Mitteln von Seiten Marchlewski's meine Anschauung verächtlich gemacht werden soll.

Ich fragte auf p. 491 nach einer kurzen Gegenüberstellung der Eigenschaften des Chlorophyllans mit dem Phylloxanthin: „Wo bleibt da die Verschiedenheit, die das Phylloxanthin zum Abbauprodukt stempelt?“ Die Antwort Marchlewski's lautet: „Ich gehe nun zur Phylloxanthinfrage über. Die Aeusserungen des Herrn Bode zwingen mich zu der Annahme, dass er sich niemals die Mühe gemacht hat, diese Substanz wirklich in reinem Zustande darzustellen, sonst wäre es mir unbegreiflich, wie es ihm unmöglich wird, die totale Verschiedenheit dieser Substanz vom Phylloeyanin einzusehen.“ Mein Herr Marchlewski. Wenn ich nach dem Unterschied zwischen Chlorophyllan und Phylloxanthin frage, so meine ich damit natürlich nicht den Unterschied zwischen Phylloxanthin und Phylloeyanin. Meine Ansicht über diesen habe ich bereits früher ausgesprochen und in obigem wiederholt. Auf ganz gewöhnlichen Bauernfang aber sind die nach einer zwei Seiten langen nichts Neues bietenden Auseinandersetzung, über einen Unterschied, der zwar nie bestritten, aber ganz anders gedeutet worden ist, berechnet. Sie verdienen auch vor einem botanischen Leserkreis, den ich ob des Breittretens dieses Streitiges um Entschuldigung bitte, festgenagelt zu werden. Aber ich hoffe, dass

gerade die Auseinandersetzung zu mancherlei Klärung in der für die Botanik so wichtigen Chlorophyllfrage führen wird. Die Worte Marchlewski's lauten: „Ich hoffe, durch diese Auseinandersetzungen den unparteiischen Leser von der totalen Verschiedenheit des Phylloeyanins und Phylloxanthins überzeugt zu haben, auch bin ich bereit, Jedem, der sich der Mühe unterziehen will, die Streitfrage selbst zu entscheiden, ätherische Lösungen beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zur Verfügung zu stellen.“

Nun, Demjenigen, der sich für die Frage interessirt, dürfte das Verhalten Marchlewski's wohl aufgefallen sein, und ich kann mich eines weiteren Urtheils über diese Art der Polemik enthalten.

Ich komme nun zur Untersuchung über das Phylloxanthin, bei dessen Darstellung ich mich peinlich genau an die auf p. 24 und 25 der Monographie gegebene Vorschrift gehalten habe. Ich gebe dieselbe in Folgendem wieder: „Es wird ein möglichst concentrirter alkoholischer Blätterextract hergestellt, indem man Grasblätter mit Alkohol längere Zeit kocht und die erhaltene Lösung zur Extraction einer neuen Graspattie benutzt.“ Ich brachte eine grössere Menge Gras in einen Kolben und übergoss mit 4—5 Liter Alkohol und erhitzte am Rückflusskühler etwa drei Stunden. Nun wurde das Gras abgestreut und eine neue Portion mit demselben Alkohol in gleicher Weise behandelt. Der Versuch, eine dritte Portion Gras mit dem gleichen Alkohol zu extrahiren, scheiterte an der immer stärker werdenden sauren Reaction, die zur Verfärbung des Auszuges in Braungrün, also zur Chlorophyllanbildung führte. Diese Portion wurde selbstredend verworfen. Die Ausbeute an concentrirtem Extract betrug ca. 18 Liter.

„Diese Lösung wird für einen oder zwei Tage stehen gelassen, nach welcher Zeit sich eine gewisse Menge dunkel gefärbter Substanzen absetzt, die abfiltrirt wird. In das Filtrat leitet man einen Strom von Chlorwasserstoff. Es bildet sich sofort eine dunkelgrüne, fast schwarze Fällung, deren Menge mit der Zeit zunimmt.“ Die von mir bei diesem Verfahren erhaltene Fällung war mehr braun mit einem Stich in's Grüne. Es wurde nur so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis ein reichlicher Niederschlag entstanden war, dann wurde abfiltrirt und von Neuem Salzsäure eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehen waren neue Mengen Niederschlag nicht mehr entstanden, so dass das Filtrat verworfen werden konnte.

„Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Die Fällung enthält ein Gemisch von Phylloxanthin und Phylloeyanin, ausserdem eine nicht unbedeutende Menge verunreinigender Substanzen, wie Wachs, Fette etc. etc. Behufs Trennung des Phylloxanthin vom Phylloeyanin löst man die ganze Masse in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit concentrirter Salzsäure durch. Nach einigem Stehen bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere, ätherische, gelbgrün gefärbt ist und Phylloxanthin neben Pflanzenfetten enthält, während die untere, dunkelblaue, Phylloeyanin enthält.



Die Flüssigkeiten werden von einander auf bekannte Art getrennt und die ätherische mit neuen Quantitäten Salzsäure geschüttelt, bis endlich letztere nach wiederholtem Erneuern nicht mehr blaugrün gefärbt wird.“

Die von mir zum Ausschütteln benutzte Salzsäure enthielt ca. 20% HCl. Die sich abscheidende saure Flüssigkeit war anfänglich intensiv blaugrün gefärbt. Beim zweiten und folgenden Behandeln aber wurde eine stets gleich bleibende heller blaugrüne Flüssigkeit erhalten, welche Färbung besonders an der Trennungszone zwischen Aether und Salzsäure nach längerem Stehen an Intensität zunahm. Es findet somit nicht ein Herauslösen des vermeintlichen Phylloxyanins aus der ätherischen Schicht, sondern eine successive Einwirkung der Salzsäure auf den Lecithincomplex und eine Zerlegung derselben statt, wobei dann der Farbstoff von der Salzsäure aufgenommen wird. Je länger die Salzsäure auf die ätherische Lösung einwirkt, und je concentrirter die Säure ist, um so stärker wird die Spaltung sein, um so mehr wird der Farbstoff von der Säure aufgenommen. Die Reinigung wurde nach der Vorschrift Marchlewski's vorgenommen, sie sei im Folgenden wiedergegeben:

„Die ätherischen Lösungen werden nun in flachen Schalen langsam verdunstet. Man erhält hierbei dunkelbraune Kuchen, in saurer Flüssigkeit eingebettet, dieselben werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Das trockene Product wird sodann in einer kleinen Menge Chloroform gelöst und die entstandene Lösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen der Lösung scheidet sich der grösste Theil des Phylloxanthins ab, während ein Theil der dasselbe verunreinigenden Fette in Lösung bleibt. Der Absatz wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und in siedendem Eisessig gelöst. Diese Lösung scheidet nach dem Erkalten ebenfalls den grössten Theil des gelösten Phylloxanthins ab; man sammelt den Niedererschlag und behandelt ihn in gleicher Weise zum zweiten Mal mit siedendem Eisessig. Die jetzt gewonnene Abscheidung wird getrocknet und in siedendem Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird in Bechergläsern langsam verdunstet und die sich zuerst abscheidende Masse wird gesondert gesammelt und noch mehreren Reinigungen aus Aether unterworfen.“ Trotzdem diese Procedur vier Mal wiederholt wurde, haftete dem trockenen Rückstand noch ein deutlicher Geruch nach Essigsäure an. Derselbe verschwand aber, als ich den Rückstand 24 Stunden im Vacuum über Chlorcalcium stehen liess. Die Ausbeute betrug 2,7 gr.

War meine Annahme richtig, dass das Derivat Phylloxanthin nur ein mehr oder weniger gut gereinigtes Chlorophyllan wäre, so mussten auch im Phylloxanthin die Componenten des Lecithincomplexes vorhanden sein. Es galt mir deshalb um einen qualitativen Nachweis von Magnesium, Phosphorsäure, Cholin und Fettsäuren, natürlich neben dem Farbstoff. Der Nachweis geschah in folgender Weise: Ein Theil der erhaltenen Substanz wurde mit

Soda und Salpeter verascht, die Schmelze mit Salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und die Hälfte der Lösung mit Ammoniummolybdat versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde mit Ammoniak in Lösung gebracht und durch Zusatz von Magnesiumsulfatlösung die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat nachgewiesen. Die zweite Hälfte des sauren Filtrates wurde mit Natriumphosphat und danach mit Ammoniak versetzt. Neben einer sofortigen Trübung schied sich nach einigem Stehen Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat aus. Die Trübung wurde durch wenig Calcium und einen wegen des spurenhafteu Vorhandenseins nicht identificirbaren Körper, vielleicht Thonerde oder Kieselsäure, verursacht. Es waren somit Phosphorsäure und Magnesium vorhanden, und zwar in organischer Bindung, da das Reinigungsverfahren nicht im Stande war, beide zu entfernen.

Zum Nachweis des Cholins und der Fettsäuren wurde ein weiterer Theil der Ausbeute mit concentrirter, rauchender Salzsäure unter häufigem Schütteln einige Tage stehen gelassen, wobei sich die Salzsäure fast schwarz in dünner Schicht intensiv blaugrün färbte. Die Lösung wurde nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der sich dabei gelblich — vermuthlich von anhaftendem Xanthophyll (Cavotin) herrührend — färbte. Beim Abdestilliren verblieb eine sich fettig anfühlende Substanz, die, in Aether gelöst, auf Papier einen Fettfleck hinterliess. Ob auch noch ein Phytosterin vorhanden sei, konnte nicht entschieden werden, ebenso wenig lag es in meiner Absicht, zu ermitteln, welche Fettsäuren vorhanden seien.

Die saure Flüssigkeit wurde nun mit Baryumcarbonat neutralisirt und mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht. Hierdurch wurde der grüne Farbstoff gefällt und konnte nebst dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt werden. Das Filtrat wurde bei 80° nicht übersteigender Temperatur eingedampft und der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat gab mit Platinehlorid einen gelben Niederschlag, der in wenig Wasser zum Unterschied von Kaliumplatinehlorid löslich war. Nach dem Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol entstand wieder ein Niederschlag. Das zuerst Ausfallende wurde, da es wohl die Hauptmasse des etwa vorhandenen Kaliums enthalten musste, abfiltrirt und in der üblichen Weise geprüft. Es zeigten sich allerdings geringe Spuren Kalium, aber die Hauptmenge der Substanz musste, wie das Aufleuchten der Flamme bewies, organischer Natur sein.

So wurden also früher für Chorophyllan und jetzt für Phylloxanthin gefunden:

Chlorophyllan:	Phylloxanthin:
Phosphorsäure	Phosphorsäure,
Magnesium	Magnesium,
Grüner Farbstoff	Grüner Farbstoff,
Fettsäuren	Fettsäuren,
Cholin	Cholin,

als muthmassliche Verunreinigungen:

Gelber Farbstoff	Gelber Farbstoff,
Phytosterin	?
	Calcium (Spuren),
	Thonerde oder Kieselsäure.

Schon oben habe ich gesagt, dass ich in der letzten Erwiderung (l. c.) die Eigenschaften dieser beiden sogenannten Chlorophyllderivate gegenüberstellte und dann fragte, worin der Unterschied liege, der das Phylloxanthin zum Abbauproduct des Chlorophyllans stempele. Jetzt kann ich auch noch auf die conforme chemische Zusammensetzung verweisen, die wohl die letzte Stütze für die Richtigkeit der Marchlewski'schen Ansicht über die Umwandlungen des Chlorophylls zerbrechen muss.

Kehren wir noch einmal zu der Tabelle Marchlewski's zurück. An der Spitze steht Chlorophyll, das wohl oben genugsam als Lösung von äusserst wechselnder Zusammensetzung charakterisirt ist, die nur den einen Vorzug hat, eine gewisse beschränkte Zeit grün zu sein. Ich kann diese Eigenschaft aber nicht für genügend erachten, um der Lösung den stolzen Namen Chlorophyll beizulegen, noch weniger aber sie als Norm hinzustellen und Alles, was nicht ebensolche physikalische Eigenschaften hat, als Derivat zu bezeichnen. Ich habe deshalb früher vorgeschlagen, das Wort „Chlorophyll“ für den uns in seiner Constitution noch nicht bekannten grünen Farbstoff zu reserviren. Sollte morgen diese Constitution aufgehellt werden, so würde Niemand widersprechen, wenn diesem nun bekannten Körper der Name Chlorophyll zuertheilt würde. Durch meine Untersuchungen, die eine neue Stütze durch die jetzt festgestellte Zusammensetzung des Phylloxanthins, das doch bis heute als ein sehr gut charakterisirtes Derivat galt, erhalten hat, ist erwiesen, dass der Farbstoff in den Granit des Chlorophyllkornes an ein Lecithin gebunden ist. Wir können leicht die Bestandtheile des Lecithincomplexes abspalten und den Farbstoff isoliren. Ich schlage deshalb trotz des Protestes von Marchlewski vor, den alkoholischen Extract mit Roh-Chlorophylllösung zu bezeichnen, den darin enthaltenen, durch Abspaltung des Lecithines zu isolirenden Farbstoff mit Chlorophyll.

Die nächsten Abbauproducte sind Chlorophyllan und Phylloxanthin, zwei Producte, die sich in Nichts von einander unterscheiden. Nur Herr Marchlewski findet noch Unterschiede im Spectrum, doch müssen in diesem Punkte entschieden genauere Untersuchungen gefordert werden, bevor wir auf Grund eines mehr oder weniger nach links oder rechts verschobenen Bandes an ein neues Derivat denken dürfen, was übrigens nach dem heutigen Stande der Untersuchung gänzlich ausgeschlossen ist.

Wir entfernen nun die Lecithintheile durch Alkalien, bezüglich starke Säuren und kommen dadurch zu dem hypothetischen Farbstoff, dem Chlorophyll, das sich mit Basen zu sehr beständigen

Salzen verbindet, mit Säuren zu sehr labilen Verbindungen, die beim Verdünnen der Lösungen schon wieder zerfallen, unter Abscheidung des Chlorophylls. Für die Verbindungen mit Basen schlug ich die entsprechenden Namen — Chlorophyllkalium, Chlorophyllbaryum — statt des nicht für die mancherlei Verbindungen genügenden Alkachlorophylls vor; für die Verbindungen mit Säuren Säure-Chlorophyll, also Salzsäure-Chlorophyll, Schwefelsäure-Chlorophyll.

Man kann mir einwerfen, dass diese letzten Verbindungen doch einen Abbau erfahren haben könnten. Weshalb sie nicht aussehen wie eine Roh-Chlorophylllösung. Warum ihr chemisches Verhalten sich von diesen unterscheidet, wissen wir auch, dass wir aber keinen allzu grossen Werth auf die Verschiedenheit der Spectren legen dürfen, das sagen uns die oben citirten Untersuchungen von Ostwald, Wagner, Deussen. Die Möglichkeit ist vorhanden, doch die Wahrscheinlichkeit äusserst gering, vor allem aber fehlt jeder Beweis.

Dass wir in dem Phylloporphyrin ein Umwandlungsproduct vor uns haben, daran ist nie gezweifelt worden, wohl aber an dem Phyllothaonin, das von anderer Seite untersucht wurde und dem durch diese Untersuchung auch die Existenzberechtigung abgesprochen werden musste.\*)

Während so der stolze Aufbau der Derivate in sich selbst zusammensinkt, öffnet sich auf der anderen Seite eine andere Perspektive. Wie wir uns den Lebensvorgang an die labilen Eiweissmolekeln gebunden denken, so dürfen wir auch annehmen, dass die Assimilation, also die Zerlegung der Kohlensäure in ihre Elementarbestandtheile, andererseits der Aufbau der Kohlehydrate nicht allein der Thätigkeit des Chlorophylls, als des hypothetischen Farbstoffes zukommt, sondern, dass das Lecithin hier eine wesentliche Rolle mitzuspielen hat. Denn nur als unthätiger Begleiter des Farbstoffes dürfte es wohl nicht vorhanden sein. Ich für mein Theil möchte ihm sogar die grössere Rolle zuschieben, die der erzeugenden Maschine. Die Energie liefert die Schwingungen des Lichtstrahles. Im absorbirenden Farbstoff wird diese Energie in chemische Kraft übersetzt, die im Lecithin sich spaltend und aufbauend bethätigt. Ob und welche Rolle das vermuthlich aus eiweissartigen Substanzen bestehende Stroma spielt, mag dahin gestellt bleiben.

Diese rein theoretischen Erwägungen verlangen aber dringend, dass wir ob des Farbstoffes nicht seiner Begleiter vergessen, denn nur der Blick auf die Gesamtheit der Vorgänge und der Körper, in denen sie sich abspielen, kann uns dem Wesen der Assimilation, deren Wirken wir jene Ummengen organischer Substanz verdanken, näher bringen.

Gern benutze ich die Gelegenheit, um Herrn Professor Dr. Sennhofer, Vorstand des chemischen Institutes hiesiger Uni-

\*) Kohl, Untersuchungen über das Chlorophyll und seine Derivate. I. Abhandlung. (Bot. Centralblatt. Bd. LXXIII. 1898.)

versität, wiederholt meines verbindlichsten Dankes für die Ueberlassung eines Arbeitsplatzes und der Mittel des Instituts, ferner auch für die stets bereitwillige Unterstützung durch Rath und That zu versichern, ebenso bin ich den Assistenten des Institutes, Herren Privatdozenten Dr. Hopfgartner und J. Wagner, für ihr thatkräftiges Entgegenkommen zu grossem Danke verpflichtet.

Innsbruck, Botanisches Institut, Juni 1899.

## Gelehrte Gesellschaften.

Miyake, K., The annual meeting of the Tōkyō Botanical Society. (The Botanical Magazine, Tokyo. Vol. XIII. 1899. No. 147. p. 65—70.)

## Botanische Gärten und Institute.

Tacke, B., Mittheilungen der Arbeiten der Moor-Versuchs-Station in Bremen. (Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. XXVII. 1898. Ergänzungsband IV. 557 pp. Mit 24 Tafeln.)

Vorliegende interessante Arbeit behandelt die Mooreultur eingehend und bringt sehr viele, besonders für den Praktiker wichtige Rathschläge zur Behandlung der Moorböden. Die Versuche wurden durch möglichst viele Kontrollparzellen von 1 a Grösse verglichen.

Zuerst wird der Versuche über die Wirkung von Kali, Phosphorsäure, Stickstoff in verschiedener Form und Menge auf den verschiedenen Bodenarten der Hochmooräcker Erwähnung gethan. Der Ausfall in den Erträgen beim Fehlen eines der drei Nährstoffe ist in allen Fällen recht beträchtlich, jedoch für die verschiedenen Bodenflächen, verschiedenen Früchte und verschiedenen Jahre sehr verschieden.

Die Erträge der einzelnen Früchte schwanken überhaupt zwischen folgenden Procenten des Maximalbetrages:

	Beim Fehlen von		
	Kali	Phosphorsäure	Stickstoff
Kartoffeln	30,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> bis 73,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	23,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> bis 79,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> bis 21,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Roggen, Korn	14,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 89,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 52,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	22,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 46,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Stroh	26,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 100,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	6,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 69,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	28,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 48,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hafer, Korn	50,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 80,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	36,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 75,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	24,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 35,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Stroh	59,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 79,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	48,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 76,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	28,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ 38,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Es folgen nun die Berechnungen für die verschiedenen Bodenformen, so aus Heide cultivirtem Boden, auf vorher gebranntem Land. Es ergibt sich daraus, dass das Kalibedürfniss des Heidebodens bei Kartoffelbau im Durchschnitt etwas grösser ist, als das des vorher gebrannten Landes, dasselbe gilt für den Roggen, beim Hafer scheint es umgekehrt zu sein, doch sind die Versuche darüber noch nicht abgeschlossen.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Botanisches Centralblatt](#)

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: [79](#)

Autor(en)/Author(s): Bode G.

Artikel/Article: [Ueber Phylloxanthin. 227-239](#)