Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1928. Heft II

Mai- bis Julisitzung

München 1928
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des Verlags R. Oldenbourg München

PREUSS. AKADEMIE D. WISSENSCHAFTEN

Über den Rhodinen ähnliche Körper.

Von **Hans Fischer** (gemeinsam mit **A. Treibs** und **J. Helberger**).

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.)

Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juni 1928.

Weitgehende Aufklärung über das Chlorophyll verdanken wir Willstätter. Auf Grund seiner Feststellungen ist das Chlorophyll eine zusammengesetzte Verbindung, die aus Farbstoff und Phytol, einem hoch molekularen Alkohol, besteht. Der Farbstoff enthält Magnesium komplex gebunden. Durch Behandlung mit Oxalsäure läßt sich dem Chlorophyll das Magnesium entziehen und man erhält Phäophytin. Letzteres wird durch kurz dauernde Verseifung mit alkoholischem Kali unter verschiedenartigen Bedingungen in Chlorine bzw. Rhodine übergeführt. Chlorine und Rhodine stehen nach Willstätter zum Chlorophyll noch in nahen Beziehungen, denn diese sind nichts anderes als die magnesiumfreien Derivate der entsprechenden Iso-Chlorophylline.

Von den Rhodinen aus gelangt man dann zu den Porphyrinen, die typische Pyrrolfarbstoffe sind. Die Pyrrolnatur ersterer ist noch nicht bewiesen; ihr Abbau hat nur wenig Pyrrole und wenige Oxydationsprodukte gegeben.

Wir haben nun gefunden, daß ganz allgemein Porphyrine unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd oder Schwefelsäure allein, besser unter Zusatz von SO_3 [Oleum] oder durch Behandlung mit Aluminiumchlorid mit und ohne Lösungsmittel in gut kristallisierte Körper übergehen, die in ihren Eigenschaften, auch den spektroskopischen, den Rhodinen prinzipiell ähnlich sind. Bei Körpern vom Ätioporphyrin-

Typ können bei der Behandlung mit Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd ein und mehrere Sauerstoffatome aufgenommen werden[1]) und bei weiterer Oxydation entsteht schließlich Methyläthylmaleinimid. Folglich sitzt der neu eingetretene Sauerstoff entweder am Stickstoff oder wahrscheinlicher an den Methingruppen.

Monocarbonsäuren geben mit SO_3-haltiger Schwefelsäure indifferente Verbindungen vom Rhodintyp, die Tri- und Tetracarbonsäuren saure Produkte. Beim Mesoporphyrin entstehen unter dem Einfluß von Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd indifferente und saure Verbindungen nebeneinander. Die indifferente Verbindung erklärt sich vielleicht durch Laktonbildung zwischen der (hypothetischen) Oxy- und Carboxylgruppe, während Willstätter bei analytischen analogen Körpern die Indifferenz durch Laktambildung erklärt hat. Letztere wird wahrscheinlich den indifferenten Monocarbonsäureprodukten zugrunde liegen[2]).

Mesoporphyrin-Ester gibt mit Aluminiumchlorid in der Schmelze sowie mit Lösungsmitteln, besonders Acetylchlorid, „Rhodin"; bei letzterem Verfahren kristallisiert das Rhodin gut, ebenso mit Oleum.

Beim Abbau verschiedener Porphyrine mit Kaliummethylat erhielten wir Chlorin, jedoch ist hier die Ausbeute noch gering; durch Änderung der Bedingungen, insbesondere Zusatz von Oxydationsmitteln hoffen wir auch hier bessere Erfolge zu erzielen.

Obige Versuche erschließen das Chlorophyll-Gebiet der synthetischen Arbeit und scheinen deshalb zu dieser vorläufigen Mitteilung zu berechtigen.

---

[1]) Vgl. A. 452, 274 (1927).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur:

Die Elementaranalysen der „Rhodine" aus Monocarbonsäuren und Mesoporphyrin (mit Oleum dargestellt) ergaben Werte auf Austritt von 1 Mol. Wasser. Nachdem in beiden Fällen noch Komplexsalzbildung stattfindet und aus den Körpern wieder die ursprünglichen „Rhodine" regeneriert werden, wird vielleicht die Wasser-Abspaltung beim Übergang der Porphyrine in „Rhodine" zwischen Methin- und Carboxylgruppe eintreten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: 1928

Autor(en)/Author(s): Fischer Hans, Treibs Alfred, Helberger Johann H.

Artikel/Article: Über den Rhodinen ähnliche Körper 141-142