bromanthron (das Halbbromid des Anthrachinons) in *Anthrachinondimethylacetal* über, wenn man es mit absolutem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Soda erwärmt. Schmelzp. 129°. Das gleiche Acetal hat Meisenheimer¹⁾ durch Oxydation von *Anthrachinonoximidimethylacetal* erhalten.

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

XXI. Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls;

von *Richard Willstätter* und *Lennart Forsén*.

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 9. Januar 1913.)

Theoretischer Teil.

Die Abkömmlinge des Chlorophylls, z. B. Phäophorbid, Phytochlorin, Phytorhodin und die verschiedenen Porphyrine, auch die Derivate des Hämins lassen sich leicht von Metall substituieren unter Bildung komplexer Verbindungen, die sich durch ihre Beständigkeit in saueren und alkalischen Medien auszeichnen. Solche Metallverbindungen entstehen z. B. bei der Einwirkung von Kupfer-, Zink- und Eisensalzen in Eisessig, oft auch in alkoholischer Lösung auf die stickstoffhaltigen Carbonsäuren und ihre Ester. Mit der Bildung der komplexen Verbindungen gehen bedeutende Veränderungen in der Farbe und in den basischen Eigenschaften Hand in Hand.

¹⁾ Diese Annalen 323, 232 (1902).

Die Aufnahme der Metalle wird dadurch so augenfällig, daß man die allergeringsten Spuren gewisser Metalle, wie Zink oder Kupfer, mit Hilfe von Phytochlorin e nachweisen kann¹⁾, und daß es nur mit besonderen Vorichtsmaßregeln gelingt, die magnesiumfreien Chlorophyll-derivate ganz aschefrei zu erhalten. Der Zinkgehalt der Gläser ist störend, der Kupfergehalt von Lösungsmitteln (z. B. Methylalkohol I von Kahlbaum) verrät sich.

Es gibt auch komplexe Metallverbindungen der Chlorophyllderivate, die gegen Säure unbeständig sind. Sie entstehen unter ganz anderen Bedingungen. Phytochlorin liefert mit überschüssigem wasserfreiem Bariumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung die intensiv blaugrüne Lösung einer Bariumverbindung, und sogar die Alkalien sind zur Bildung analoger Verbindungen fähig. Löst man Phytochlorin und Phytorhodin in konz. alkoholischer Kalilauge auf, so schlägt die Farbe gänzlich um in intensives Chlorophyllgrün, und zwar im einen Fall in das Blaugrün der Komponente a, im anderen Fall in das Gelbgrün der Komponente b des Chlorophylls. Die komplexen Alkaliverbindungen werden schon beim Verdünnen mit Alkohol gespalten. Willstätter, Stoll und Utzinger haben vor kurzem diese Erscheinung spektroskopisch genauer untersucht²⁾ und gezeigt, daß bei den komplexen Metallverbindungen der Chlorophyllgruppe jeder Grad von Beständigkeit verwirklicht wird. Zwischen den Extremen, den höchst unbeständigen Kalium- und den beispieillos beständigen Kupferverbindungen, steht der Magnesiumkomplex des natürlichen Farbstoffs.

Es ist uns nun gelungen, das Magnesium in die metallfreien Chlorophyllderivate einzuführen und dadurch wieder einen kleinen Schritt der Chlorophyllsynthese zu verwirklichen.

¹⁾ Willstätter, Stoll und Utzinger, diese *Annalen* **385**, 182 (1911).

²⁾ a. a. O. 180.

Ein brauchbares Reagens hierfür ist Magnesiumoxyd bei Gegenwart sehr konzentrierter Alkalien. In geschmolzenem Kaliumhydroxyd löst sich Magnesium unter Wasserstoffentwicklung klar auf (z. B. 0,1 g Metall in 25 g KOH); bei weiterem Auflösen des Metalls trübt sich die Schmelze. Auch Magnesiumoxyd löst sich, zwar nur spurenweise, in methylalkoholischer Kalilauge, aber beträchtlich in geschmolzenem Ätzkali (z. B. 0,16 g MgO in 25 g KOH). Die Schmelze enthält vielleicht eine Verbindung der Magnesia mit dem Ätzkali, die man als Magnesiat bezeichnen kann: $\text{Mg}(\text{OK})_2$.

Wenn man Phäophytin oder ein anderes metallfreies Chlorophyllderivat im silbernen Reagierrohr mit methylalkoholischem Kali und Magnesiumoxyd erhitzt, so entsteht eine Reihe der verschiedenen Phylline, die bei vorsichtigem Ansäuern mit grüner und mit leuchtend blauer und roter Farbe und intensiver Fluoreszenz in Äther gehen.

Wir haben so aus dem Phytochlorin e zuerst das entsprechende Chlorophyllin und dann in größerem Maßstabe drei verschiedene Phylline gewonnen, je nachdem die Reaktionstemperatur 180, 200 oder 220° betrug. Die zwei zuerst entstehenden Phylline sind Dicarbonsäuren, welche noch nicht beschrieben worden sind. Sie sind isomer mit dem von Willstätter, Pfannenstiel und Fritzsche beschriebenen Glaukophyllin und Rhodophyllin. Während die letzteren beim Abbau des durch Verseifung in der Kälte gebildeten Chlorophyllinsalzes auftreten, führt die Einwirkung von Alkali auf das in der Hitze entstehende Isochlorophyllinsalz¹⁾ zu den zwei neuen Phyllinen, einem prächtig blauen, das als Cyanophyllin, und einem mit in Lösung roten, das als Erythrophyllin bezeichnet werden soll.

Ihre genauere Beschreibung wird in einer folgenden Mitteilung gegeben werden, die den Abbau der beiden

¹⁾ R. Willstätter und M. Utzinger, diese Annalen **382**, 138 und 153 (1911).

Chlorophyllkomponenten behandeln soll; in der vorliegenden Arbeit dienen diese schönen Verbindungen nur als Beispiel für den glatten Eintritt des Magnesiums.

Als Endprodukt der Reaktion ist die magnesiumhaltige Monocarbonsäure Phyllophyllin erhalten worden,

die bisher nur in Form ihrer Salze bekannt war.

Natürlich gelingt es auch, die Methode zur Einführung von Magnesium auf die Porphyrine der Häminreihe zu übertragen. Überdies konnten wir das Verfahren für die Bildung anderer komplexer Metallverbindungen erweitern, z. B. Eisen in die Porphyrine einführen durch Erhitzen mit methyalkoholischem Kali und Eisenoxyd.

Die Methode hat einen Übelstand. Durch die Anwendung starker Alkalien und hoher Temperatur wird die Bildung des Chlorophylls selbst und die seiner ersten Umwandlungsprodukte aus den magnesiumfreien Derivaten ausgeschlossen. Hier führt eine zweite Methode für die Einführung des Magnesiums zum Ziel, die auf der Reaktion der Chlorophyllderivate mit Grignardscher Lösung beruht.

Man kann Amino- und Iminogruppen bekanntlich quantitativ mit Hilfe der Magnesiumalkylhalogenide substituieren. Mit Phäophytin, z. B. mit der reinen Komponente a desselben, reagiert Methylmagnesiumjodid unter Bildung unlöslicher Magnesiumjodverbindungen. Bei der Einwirkung von 1 Mol. MgCH_3J entsteht eine Fällung, welche 2 At. Magnesium enthält, bei Anwendung der doppelten Menge Grignardscher Lösung ein Salz mit 4 At. Magnesium. Die beiden *so erhaltenen Niederschläge gaben uns unter allen Umständen bei der Zersetzung mit Wasser, Säuren, Salzlösungen und anderen Reagenzien nur Phäophytin zurück*. Ganz anders war das Resultat bei Anwendung einer noch größeren Menge Magnesiummethyljodid (z. B. 8 Mole). Dadurch wird das Phäophytin

quantitativ in Form einer Verbindung niedergeschlagen, die bei Zersetzung mit Wasser und Äther eine *chlorophyllgrüne*, also magnesiumhaltige Lösung liefert. Führt man den nämlichen Versuch mit Chlorophyll selbst aus, so entsteht gleichfalls eine magnesium- und jodreiche Fällung, die bei der Zersetzung ein hinsichtlich des Magnesiumgehaltes und der Phytol- sowie Methoxylzahl unverändertes Chlorophyllpräparat liefert.

Die verschiedenen Estergruppen bleiben also fürs erste intakt bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid.

Dennoch war das Resultat noch nicht brauchbar. Die so gebildeten Magnesiumverbindungen waren kein ganz unversehrtes Chlorophyll, sie gaben nämlich die „braune Phase“ des Chlorophylls bei Einwirkung von Kalilauge nicht, sie waren also unter der Wirkung der bei der Hydrolyse auftretenden basischen Magnesiumverbindung allomerisiert.¹⁾ Als wir aber die Zersetzung der mit Grignardscher Lösung gewonnenen Fällung mit überschüssigem Mononatriumphosphat in rascher Operation ausführten, gelang es, die Phäophytinkomponente a in die reine *Chlorophyllkomponente a* überzuführen.

Auf gleichem Wege können alle möglichen Porphyrine in die entsprechenden Phylline umgewandelt werden.

Eine merkwürdige Beobachtung haben wir bei der Einwirkung der Grignardschen Lösung auf das Phäophytin b gemacht. Hier scheint eine Reduktion dieser sauerstoffreicheren Komponente zu erfolgen, ein Übergang in die a-Reihe, der aber noch nicht glatt ausgeführt werden konnte und noch genauer untersucht werden soll.

Über das Interesse, welches die künstliche Bildung des Magnesiumkomplexes beanspruchen mag, geht eine Folgerung hinaus, zu der unsere Beobachtungen anregen.

¹⁾ Diese Annalen 387, 317, 325 (1912).

In unseren ersten analytischen Untersuchungen über Chlorophyll ist ein Vergleich zwischen Chlorophyll und Grignardschen Verbindungen gezogen worden.¹⁾ Diese Parallele schien ungenau zu sein, da sie den Unterschied zwischen der Bindung des Metalls am Kohlenstoff in den magnesium-organischen Verbindungen und der Substitution am Stickstoff im Chlorophyll unbeachtet ließ. Indessen erscheint uns dieser Unterschied weder scharf noch charakteristisch.

Seit unserer Veröffentlichung hat B. Oddo²⁾ wichtige Untersuchungen über Pyrrolmagnesiumjodid ausgeführt, das mit Kohlensäure und mit Säurechloriden unter Bildung von α -substituierten Pyrrolen reagiert, von α -Carbopyrrolsäure, α -Methyl- und Äthyl- und Phenylpyrrolketonen. Wahrscheinlich entsteht zuerst das N-Magnesiumderivat, das sich weiterhin entweder in die α -Magnesiumverbindung verwandelt oder als solche reagiert. Z. B.

Die Pyrrolmagnesiumderivate haben sich also — vergleichbar mit Natracetessigester — verhalten wie irgendwelche Grignardschen Körper mit Bindung des Metalls am Kohlenstoff.

Zu der nämlichen Klasse magnesium-organischer Verbindungen scheint das Chlorophyll zu gehören. Da in ihm die Pyrrolkerne vollständig substituiert sind, wird es nicht fähig sein, Kohlensäure seinem Molekül einzuverleiben. Aber die Affinität des Magnesiums mag bei der Anziehung und Umformung der Kohlensäure wirksam sein.

¹⁾ Diese Annalen 350, 65 (1906).

²⁾ Gazz. chim. ital. 39, I, 649 (1909) und Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1012 (1910).

Experimenteller Teil.¹⁾

I. Einführung von Magnesium mit Magnesiumoxyd und Ätzkali.

1. Bildung von Cyanophyllin.

Einheitliches Cyanophyllinkalium entstand aus Phytochlorin e bei vierstündigem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und Magnesiumoxyd auf 180°. Wir haben die violette Modifikation des Chlorins (Lactamhydrat) verarbeitet und in Mengen von 1 g mit dem gleichen Gewicht Magnesia und 10 ccm konz. methylalkoholischer Lauge im Autoklaven mit Silbereinsatz erhitzt. Dann fällten wir das Kaliumsalz der gebildeten Magnesiumverbindung durch Zusatz von 50 ccm Wasser und etwas Kochsalzlösung vollständig aus. Das rohe Cyanophyllinkalium, dem noch Magnesia beigemischt war, wurde mit einem Liter Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit 3 Liter Äther ausgeschüttelt, um es vorsichtig mit primärem Natriumphosphat anzusäuern. In Freiheit gesetzt, ging das Phyllin mit rein blauer Farbe und sehr starker, leuchtend roter Fluorescenz in den Äther. Die Lösung haben wir mit viel Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf 10 ccm eingeeengt. Dann war es notwendig, nochmals zu filtrieren, da das Cyanophyllin sich ähnlich zersetzt wie Phyllophyllin, sogar noch leichter als dieses, indem es sich in Magnesiumsalz, hauptsächlich vom entsprechenden Porphyrin, wandelt. Schon beim Stehen in der Kälte wird die ätherische Lösung allmählich trübe und grau. Die Ausbeute an dem freien Phyllin leidet dadurch, wir erhielten nur 0,4 g, obwohl das Kaliumsalz so gut wie quantitativ gebildet war.

Die konz. ätherische Cyanophyllinlösung gab mit Petroläther einen grünblauen flockigen Niederschlag, der für die Analyse im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ge-

¹⁾ Die mitgeteilten Versuche sind im Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden.

trocknet worden ist. Er enthält zwar unter diesen Umständen noch gebundenen Äther; dies stört aber nicht die Bestimmung des Verhältnisses von Magnesium zum Stickstoff.

- I. 0,2097 g gaben 12,43 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).
 II. 0,1015 g „ 0,0060 Asche (MgO).

	Ber. für	Gef.	
	C ₃₃ H ₃₄ O ₄ N ₄ Mg + C ₄ H ₁₀ O	I	II
N	8,66	8,68	—
Mg	3,75	—	3,57

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis N₄:0,95 Mg.

Das Cyanophyllin wird gekennzeichnet durch die Farbe und Fluorescenz seiner Lösungen und durch ihre außerordentliche Unbeständigkeit, ferner durch die basischen Eigenschaften des entsprechenden Porphyrins und die Farbe der saueren Lösungen des letzteren. Die Ätherlösung von Cyanoporphyrin gibt an einprozentige Salzsäure nur Spuren, an dreiprozentige viel ab; die Salzsäurezahl ist 3 bis 3½. Die Farbe in konz. Salzsäure ist bläulich grün, in verdünnter schwach grünstichig blau ohne Stich ins Rote.

2. Bildung von Erythrophyllin.

Ein zweites Phyllin, ebenfalls eine Dicarbonsäure, entsteht bei 4½stündigem Erhitzen von Phytochlorin mit Magnesia und methylalkoholischer Kalilauge auf 200°. Das Erythrophyllinkalium fiel auf Zusatz von 100 ccm Wasser aus, während eine geringe Menge von Cyanophyllin in der Mutterlauge blieb. Das Kaliumsalz wurde getrocknet dann mit Spirit angerieben und darin gelöst. Durch Ansäuern mit Monokaliumphosphat bei Gegenwart von Äther setzten wir das Phyllin in Freiheit, die prächtig rote und leuchtend fluorescierende Ätherlösung wurde durch sehr häufiges Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und auf wenige Kubikzentimeter eingengt. Vor der Analyse ist das Phyllin im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz auf 105° erhitzt worden.

- I. 0,1185 g gaben 8,42 ccm $\frac{2}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).
 II. 0,1523 g „ 0,0103 Asche (MgO).

	Ber. für C ₃₃ H ₃₄ O ₄ N ₄ Mg	Gef.	
		I	II
N	9,77	9,95	—
Mg	4,24	—	4,08

Wir finden wieder das Atomverhältnis N₄:0,95 Mg.

Das Erythrophyllin ist in ätherischer Lösung rot ohne blaue Nuance; sein Ammoniumsalz ist in trockenem Äther löslich. Das zugehörige Porphyrin ist in Äther äußerst schwer löslich; in konz. Salzsäure löst es sich rot mit violetterm Tingieren, in verdünnter Salzsäure ist das Chlorhydrat unlöslich.

3. *Phyllophyllin aus Phytochlorin.*

Wird beim Erhitzen mit Magnesiumoxyd und methylalkoholischer Kalilauge die Temperatur 6 Stunden lang auf 220° gehalten, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure die magnesiumhaltige Monocarbonsäure Phyllophyllin, die von Willstätter und Fritzsche¹⁾ beschrieben und wegen ihrer Zersetzlichkeit nur in Form ihrer Salze analysiert worden ist. Nach dem Erhitzen von 1 g Phytochlorin mit 15 ccm der Lauge und 1 g MgO ist das gebildete Kaliumsalz mit 50 ccm Wasser vollständig ausgefällt worden. Durch Verreiben mit Wasser und Äther wurde es in Lösung gebracht und mit Phosphat vorsichtig angesäuert. Die ätherische Lösung enthielt eine Beimischung von zweicarboxylichem Phyllin, das sich durch viermaliges Anschütteln mit sehr viel 0,025 prozentigem Ammoniak beseitigen ließ. Dann wurde der Äther wieder mit primärem Phosphat durchgeschüttelt, gewaschen und getrocknet. Es gelang aus der bis auf etwa 15 ccm eingengten, nochmals filtrierten Lösung das Phyllophyllin durch Zusatz von Petroläther (400 ccm) in reinem Zustand auszufällen (0,5 g).

Die Substanz ist im Vakuum der Wasserstrahlpumpe

¹⁾ Diese *Annalen* 371, 80 (1909).

getrocknet und mit einem Gehalt an gebundenem Äther analysiert worden; die Zahlen ergeben das Atomverhältnis $N_4:0,92 \text{ Mg}$.

I. 0,2270 g gaben 16,27 ccm $\frac{n}{10}$ - NH_3 (nach Kjeldahl).

II. 0,1727 g „ 0,0115 Asche (MgO).

	Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4\text{Mg}$	Gef.	
		I	II
N	9,27	10,04	—
Mg	4,02	—	4,02

Das Phyllophyllin war in Äther blaustichig rot und zeigte Fluorescenz, sein Calciumsalz war leicht löslich in Äther. Das Phyllin verlor leicht sein Magnesium und lieferte Phylloporphyrin, dessen Identifizierung auf seiner Verteilung zwischen Äther und Salzsäure beruhte. Aus der Lösung von 3 mg dieses Porphyrinpräparates in 100 ccm Äther gingen 32,8 Proz. in 100 ccm 0,5 prozentiger Salzsäure über.

II. Einführung von Magnesium mit Hilfe Grignardscher Verbindungen.

4. Reaktion von Phäophytin mit Methylmagnesiumjodid.

Die für die folgenden Versuche dienende Grignardsche Lösung erforderte zur Neutralisation eines Kubikzentimeters 11,94 ccm $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 0,198 g MgJCH_3 , d. i. 1 Mol. für 1 g Phäophytin a.

Diese Menge der Magnesiumlösung gab mit der Ätherlösung (700 ccm) von 1 g Phäophytinkomponente a eine unvollständige Fällung, dunkle Flocken, die nach der Isolierung unter vollkommenem Feuchtigkeitsanschluß in dem Apparate von E. Beckmann und Th. Paul¹⁾ und nach dem Trocknen ein in allen Solvenzien unlösliches blauschwarzes Pulver bildeten (0,6 g). Es blieb also viel Phäophytin in der Mutterlauge.

Das exsiccatorrockne Präparat enthielt 4,46 Proz. N, 3,85 Mg und 18,0 J, entsprechend dem Atomverhältnis:

$$N_4:2,0 \text{ Mg}:1,8 \text{ J.}$$

¹⁾ Diese Annalen 266, 1 (1891).

Diese Magnesiumverbindung ließ bei der Zersetzung mit allen möglichen Reagenzien kein Chlorophyll entstehen, sondern bildete nur Phäophytin zurück.

Auch die doppelte Menge Methylmagnesiumjodid (2 ccm für 1 g Phäophytin a in 700 ccm Äther) reichte nicht hin, um das Phäophytin vollständig auszufällen; sie gab einen viel magnesiumreicheren Niederschlag, der auch in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich war und aus welchem gleichfalls mit Wasser oder verdünnter Phosphorsäure hauptsächlich Phäophytin regeneriert wurde.

Dieses zweite Präparat enthielt 3,92 bzw. 3,97 Proz. N, 6,88 Mg, 31,4 J und ergab das Verhältnis:

$$N_4 : 4,0 \text{ Mg} : 3,5 \text{ J.}$$

Als wir die Menge der Grignardschen Lösung nochmals verdoppelten, also 4 Mole Methylmagnesiumjodid einwirken ließen, war die Fällung des Phäophytins ziemlich vollständig und der Niederschlag zeigte ein ganz anderes Verhalten gegen Wasser und Säure: ein Atom Magnesium blieb bei der Hydrolyse im Molekül.

Aus den Vorarbeiten für diese Methode der Einführung des Metalls verdient noch Erwähnung, daß reines Chlorophyll beim Fällern mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid (etwa 8 Molen) und Zersetzen des Niederschlages mit Mononatriumphosphat unversehrt zurückgewonnen werden konnte. Weder im Magnesium- noch im Phytolgehalt oder an der Gruppe COOCH_3 war eine Veränderung erfolgt. Die Analyse von solchem wiedergewonnenem Chlorophyll ergab nämlich das Verhältnis:

$$N_4 : 1,02 \text{ Mg} : 0,93 \text{ Phytol}^1) : 0,98 \text{ OCH}_3.$$

5. Umwandlung von Phäophytin a in Chlorophyll a.

Das Ausgangsmaterial für diesen Versuch war ein Präparat der Phäophytinkomponente a, das bei der Hydro-

¹⁾ Bei der Phytolbestimmung (siehe auch Abschnitt 5) kommen oft kleine Verluste vor.

lyse glatt Phytochlorin e lieferte. Die ätherische Lösung dieses Phäophytins (1 g in 1 Liter) haben wir mit der Grignardschen Lösung tropfenweise versetzt, bis eine Probe im Reagierglas beim Durchschütteln mit verdünnter Phosphorsäure eine nicht mehr olivstichige, sondern rein blaue Lösung lieferte. Dann war auch die gesamte Menge in hellgrünen Flocken niedergeschlagen. Die Zersetzung des viel Jod und Magnesium enthaltenden Zwischenproduktes gibt ein schönes Resultat, wenn man sie rasch mit viel überschüssigem primären Phosphat ausführt, indem man z. B. einen Liter 10 prozentiger Mononatriumphosphatlösung auf einmal hinzufügt und sofort kräftig durchschüttelt. Die ätherische Lösung zeigt nun die prachtvoll blaue Farbe der Chlorophyllkomponente a. Nach gründlichem Waschen mit sehr viel Wasser und Trocknen der Lösung wurde das gebildete Chlorophyll mit Petroläther ausgefällt (0,8 g).

Bei unmittelbarem Vergleich stimmte es genau mit der von Willstätter und Isler¹⁾ beschriebenen reinen Chlorophyllkomponente a überein, namentlich in folgenden Merkmalen:

1. Die ätherische Lösung ist konzentriert blau und wird beim Verdünnen mehr grünstichig.
2. Die Magnesiumverbindung gibt mit methylalkoholischem Kali den charakteristischen Farbumschlag, und zwar die ausgesprochen gelbe Phase.
3. Bei der Spaltungsprobe entsteht Phytochlorin e nur mit einer kleinen Beimischung von schwächer basischem Phytochlorin (g).

Für die Analyse ist die Substanz beim Siedepunkt des Acetons im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet worden. Präparat A war aus reinem Phäophytin a gewonnen, B aus gewöhnlichem Phäophytin; natürlich wies nur das erstere die angeführten Merkmale der Einheitlichkeit auf.

¹⁾ Diese Annalen 390, 269 (1912).

Präparat A.

- I. 0,1689 g gaben 7,45 ccm $\frac{N}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).
 II. 0,1637 g „ 0,0071 Asche (MgO).
 III. 0,1428 g „ 0,0332 AgJ (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel).
 IV. 0,2247 g gaben 0,0646 Phytol.

Präparat B.

- V. 0,1804 g gaben 7,51 ccm $\frac{N}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).
 VI. 0,2300 g „ 0,0098 Asche (MgO).
 VII. 0,1036 g „ 0,0248 AgJ (nach Zeisel).
 VIII. 0,3983 g „ 0,0885 Phytol.

Ber. für Chlorophyll a		Gef.			
(nach Willstätter u. Isler)		I	II	III	IV
N	6,21	6,18	—	—	—
Mg	2,70	—	2,62	—	—
OCH ₃	3,44	—	—	3,07	—
Phytol	32,85	—	—	—	28,9
		V	VI	VII	VIII
N	6,21	5,83	—	—	—
Mg	2,70	—	2,57	—	—
OCH ₃	3,44	—	—	3,16	—
Phytol	32,85	—	—	—	28,7

6. *Phyllophyllinmethylester aus dem Porphyrinester.*

Als Beispiel für die bei allen Porphyrinen anwendbare Einführung des Magnesiums in die komplexe Bindung mit Hilfe der Grignardschen Lösung sei die Bildung des Phyllophyllinmethylesters angeführt, wodurch die Kenntnis von diesem besonders interessanten, aber wegen seiner Zersetzlichkeit noch ungenügend beschriebenen Phyllin ergänzt wird.

Der Phylloporphyrinmethylester, den Willstätter und Utzinger¹⁾ beschrieben haben, wurde in siedendem absolutem Äther gelöst (0,7 g in 1 Liter) und nach dem Erkalten Tropfen für Tropfen mit Methylmagnesiumjodid gefällt, bis eben eine kleine Probe nach vorsichtiger Zersetzung mit primärem Phosphat keine Spur Phylloporphyrinester mehr zurückbildete, nämlich nichts mehr aus ätherischer Lösung an 2 prozentige Salzsäure abgab.

¹⁾ Diese Annalen 382, 184 (1911).

Die Substanz war quantitativ in himbeerroten Flocken gefällt; es war nicht nötig, diese zu isolieren, sondern wir schüttelten einfach die Suspension in Äther mit überschüssigem Mononatriumphosphat durch und engten dann die Lösung nach dem üblichen Waschen und Trocknen sehr weit ein. Erst als das Lösungsmittel bis auf ein paar Kubikzentimeter abdestilliert worden war, krystallisierte der Methylester des Phyllophyllins in kleinen rhombenförmigen Blättchen, deren stumpfe Winkel oft abgerundet waren. Aber die einmal auskrystallisierte Substanz war nur recht wenig löslich in Äther, auch schwer in Holzgeist, hingegen leicht in Aceton und Chloroform.

Für die Analyse ist die Substanz im Vakuum der Quecksilberpumpe zur Konstanz getrocknet worden.

I. 0,1600 g gaben 0,0116 Asche (MgO).

II. 0,1139 g „ 0,0470 AgJ (bei der Methoxylbestimmung).

	Ber. für	Gef.	
	$C_{33}H_{38}O_2N_4Mg$	I	II
Mg	4,47	4,37	—
OCH ₃	5,70	—	5,45

Der Phyllophyllinester läßt sich schön umkrystallisieren aus Äthylalkohol, worin er kalt ziemlich schwer, heiß bedeutend leichter löslich ist, und bildet dann große rhombenförmige Tafelchen. Die Lösung in Äther ist bläulich-rot wie diejenige der entsprechenden Carbon-säure, sie zeigt Fluoreszenz. 6prozentige Salzsäure wirkt nur langsam auf die ätherische Lösung dieser Magnesiumverbindung, 15prozentige momentan, methyl-alkoholische Kalilauge schlägt daraus sofort Phyllo-phyllinkalium nieder.