

mit den experimentell gefundenen Werten spricht mit grösster Wahrscheinlichkeit gegen die Existenz einer Nullpunktsentropie von  $\beta$ -Graphit. Während die Reaktionen (3) und besonders (1) über die Existenz oder Nichtexistenz einer solchen heute noch nicht mit Sicherheit entscheiden können, ist dies der Fall, und zwar in verneinendem Sinne, bei Reaktionen (4) und (5) und besonders (2).

Auch an dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell herzlichst für die Möglichkeit der Ausführung dieser Arbeit, sowie für seine nützlichen Ratschläge und für die fruchtbaren Diskussionen.

Laboratorium für anorganische Chemie der  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

#### 94. Die Pyro-phäophorbine a und b und ihre Oxime.

(8. Mitteilung über Chlorophyll<sup>1)</sup>)

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(31. V. 34.)

##### *Theoretische Übersicht.*

In vorhergehenden Untersuchungen, über die wir in unserer 6. und 7. Mitteilung berichteten, ist die Herstellung der Oxime der Phäophorbide a und b und ihre Charakterisierung und Analyse lückenlos durchgeführt und belegt worden. Methylphäophorbid a liefert ein Oxim, während die b-Komponente unter primärer Bildung des Monoxims I ein Dioxim bildet, das durch geeignete saure Hydrolyse zum Monoxim II des Phäophorbids b verseift werden kann. Die Carbonylgruppen, von denen das Chlorophyll a eine, das Chlorophyll b zwei besitzt, sind durch diese Untersuchungen über die Oxime zum erstenmal direkt und durch einfache, übersichtliche Reaktionen bewiesen worden, um so mehr als es gelang, die ursprünglichen Phäophorbide in ihrer nativen, d. h. phasepositiven Form aus den Oximen glatt zurückzugewinnen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung, Helv. 17, 456 (1934).

<sup>2)</sup> Diese Tatsachen mussten noch einmal festgestellt werden, da H. Fischer und Spielberger in ihrer letzten Abhandlung (A. 510, 160 (1934)) behaupten, wir hätten über den Nachweis der Ketogruppe in Chlorophyll a „überhaupt nicht gearbeitet“. Wir möchten nur auf die wichtigeren der z. T. wiederum persönlich gefärbten Angriffe H. Fischer's eingehen und beispielsweise den direkten Nachweis des Carbonyls in Chlorophyll a<sub>5</sub> durch Oximbildung und Regeneration des intakten Ausgangsmaterials unserer Arbeit der „Bildung von Chlorin-e-trimethylester aus Phäophorbid sowie aus Chlorophyllid mit Diazomethan in Methylalkohol, weiterhin durch die Synthese des Pyro-phäophorbids aus Chlorin-e-trimethylester, sowie die Isolierung des Phäoporphyryns a<sub>5</sub>

Die Carbonylgruppe des Chlorophylls a und das Carbonyl II<sup>1)</sup> in Chlorophyll b verhalten sich gleichartig und sind bekanntlich als Ketogruppen am Ort C<sub>9</sub> eines substituierten  $\beta$ -Ketocarbonsäureesters formuliert worden<sup>2)</sup>.

Wie wir schon in unserer 6. und 7. Mitteilung festgestellt haben, werden die Carbonylgruppen am Ort C<sub>9</sub> bei Chlorophyll a und b durch die Oximbildung blockiert. Der Ablauf der Phase wird selbst gegenüber 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge verhindert, ebenso die Säurespaltung dieses substituierten Acetessigesters, also die Bildung eines Carboxyls aus dem Carbonyl am Ort C<sub>9</sub>. Die Oxime der Phäophorbide a und die Dioxime bzw. Monoxime II der Phäophorbide b bilden daher ein interessantes Ausgangsmaterial für das Studium der Feinstruktur intakter Chlorophyllderivate. Eine der empfindlichsten Stellen der Molekel (Phase, Aufspaltung zur Carbonsäure, Allomerisation) am Ort C<sub>9</sub> ist weitgehend geschützt.

In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, wie es gelingt, die Estergruppen der Phäophorbide vollständig alkalisch zu verseifen und dazu noch das Carboxyl C<sub>11</sub> zu eliminieren, ohne dass der isocyclische Seitenring unter Bildung eines Carboxyls am Ort C<sub>9</sub> aufgeht. Nach dieser energischen alkalischen Behandlung lassen sich die Oximgruppen durch energische saure Hydrolyse wieder aufspalten und wir gelangen zu neuen Monocarbonsäuren, zu den Pyro-phäophorbinen a und b. Die Oxime dieser Verbindungen sind Vorstufen derselben und werden im folgenden ebenfalls eingehend charakterisiert.

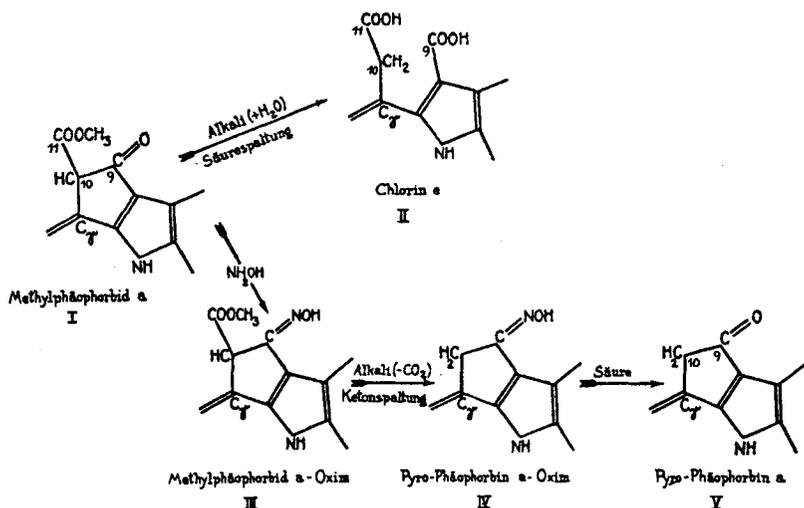
und dessen Konstitutionsbeweis“ *H. Fischer's* gegenüber stellen, die er für die „absolut eindeutige Weise“ erklärt. Aus keinem der *Fischer's*chen Umwandlungsprodukte liess sich natives Phäophorbid a zurückgewinnen. Warum bedurfte es der vielseitigen, indirekten Beweisführung, da doch der von uns erbrachte direkte Nachweis durch die Oximbildung und -spaltung so einfach und glatt gelingt? Es erübrigt sich unter diesen Umständen, auf die Behauptung von *H. Fischer* und *Spielberger* (A. 510, 161 (1934)): „Der Nachweis der Ketogruppe im Phäophorbid ist also in eindeutiger Weise ausschliesslich durch unsere Arbeiten erbracht“ näher einzugehen.

Die Herstellung eines Dioxims bzw. die Oximierung des Carbonyls II im Chlorophyll b und damit der direkte Nachweis, dass die b-Komponente 2 Carbonyle enthält, wurde schon darum erst durch unsere Arbeiten erbracht, weil *H. Fischer* die Herstellung eines Dioxims, wie er ausdrücklich (A. 503, 1 (1933)) feststellte, bei der Komponente b bisher nicht gelang. Die Anwesenheit eines zweiten Carbonyls in Chlorophyll b war bis zu unserer ersten Darstellung der b-Dioxime von *H. Fischer* zwar angenommen, aber keineswegs bewiesen worden. Trotzdem schreiben *H. Fischer* und *Breitner* in ihrer kürzlich erschienenen Arbeit (A. 510, 183 (1934)): „Der Nachweis zweier Carbonylgruppen“ (gemeint ist im Chlorophyll b, die Verf.) „ist durch unsere Arbeiten eindeutig erbracht und von *Stoll* und *Wiedemann* bestätigt worden“. Diese Darstellung entspricht nicht den Tatsachen.

<sup>1)</sup> Helv. 17, 457 (1934).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. *H. Fischer*, für Chlorophyll a: A. 502, 175 (1933), (zusammenfassender Vortrag), für Chlorophyll b: A. 503, 13 (1933) und A. 506, 84 (1933); vgl. auch Helv. 17, 458/59 (1934).

In der folgenden schematischen Darstellung zeigen wir für Methylphäophorbid a, welche Spaltungen die starke alkalische Behandlung bewirkt, wenn das Carbonyl am Ort C<sub>9</sub> frei ist, oder wenn der Ort C<sub>9</sub> vorher durch Oximbildung geschützt wurde. Im ersten Falle verläuft neben der Verseifung der Estergruppen, von denen nur die eine dargestellt ist, die Säurespaltung des Acetessigesters unter Bildung eines neuen Carboxyls und Übergang in Chlorin e, wie seit langem bekannt ist. Im zweiten Falle bleibt der isocyclische Fünfring geschlossen, es erfolgt unter Kohlendioxidverlust die Ketonspaltung.



Pyro-phäophorbin a und sein Oxim werden in dieser Arbeit zum erstenmal beschrieben. Der Monomethylester des Pyro-phäophorbins a und sein Oxim sind bereits früher von *H. Fischer* und *Siebel*<sup>1)</sup> auf anderem Wege, d. h. durch Decarboxylierung von Phäophorbid a und sofortige Veresterung mit Diazomethan, bzw. anschließende Oximierung erhalten worden. Wir haben den Methyl-ester des Pyro-phäophorbin-a-oxims ebenfalls hergestellt und können die Beschreibung, die *H. Fischer* und *Siebel* von der Substanz gegeben haben, bestätigen.

In analoger Weise, wie in der a-Reihe, gelang uns die Reaktionsfolge mit der b-Komponente. Das oben gegebene Schema lässt sich daher für die Bildung von Pyro-phäophorbin b ohne weiteres übernehmen. Das Carbonyl I der b-Reihe bleibt, oximiert oder frei, bei der energischen alkalischen Behandlung unbeeinflusst, da es sich bekanntlich im Rhodin g noch intakt vorfindet.

<sup>1)</sup> A. 494, 80 (1932).

Als Ausgangsmaterial für die Decarboxylierung in der b-Reihe diente uns das Methylphäophorbid-b-dioxim. Es geht durch kurz dauernde heisse Verseifung mit starker methylalkoholischer Lauge unter Verlust beider Methoxyle und eines Mol. Kohlendioxyd glatt in das schön krystallisierte Pyro-phäophorbin-b-dioxim über. Mit schwacher methylalkoholischer Salzsäure entsteht daraus, wie erwartet wurde, der gut krystallisierende Monomethylester.

Die saure Hydrolyse des Pyro-phäophorbin-b-dioxims musste sich in Analogie zum sauren Abbau des Methylphäophorbid-b-dioxims<sup>1)</sup> in zwei Stufen durchführen lassen. Dabei zeigte sich, dass die Oximgruppe II des Pyrophäophorbin-b-dioxims wahrscheinlich infolge des Ersatzes des Carboxyls C<sub>11</sub> durch Wasserstoff noch schwerer verseifbar geworden ist, so dass sich die Hydrolyse der Oximgruppe I im neuen Dioxim noch leichter vorgängig und allein durchführen lässt, als bei den Dioximen der Phäophorbide b.

Durch vorsichtige Einwirkung von starker Säure auf Pyrophäophorbin-b-dioxim erhalten wir daher in erster Stufe das schön krystallisierende Pyro-phäophorbin-b-monoxim II und daraus seinen ebenfalls gut krystallisierenden Monomethylester. Eine intensivere Säurebehandlung des Pyro-phäophorbin-b-monoxims II lieferte die Grundsatzsubstanz, das Pyro-phäophorbin b<sup>2)</sup>.

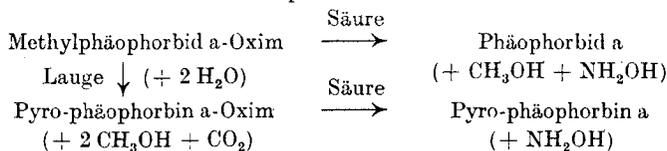
Im folgenden sind die in der vorliegenden Arbeit, ausgehend von Methylphäophorbid-a-oxim bzw. Methylphäophorbid-b-dioxim beschriebenen Umsetzungen für beide Komponenten zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Siehe 7. Mitteilung, Helv. 17, 460 (1934).

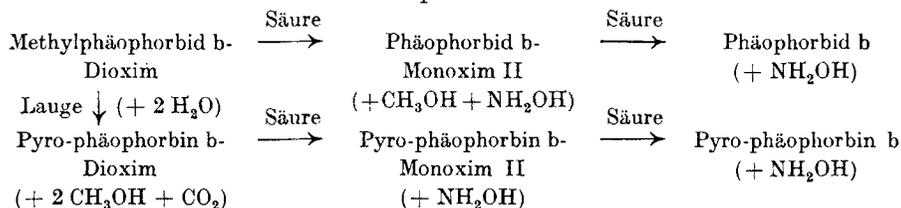
<sup>2)</sup> *H. Fischer, Lukatos und Schnell* beschreiben in ihrer III. Mitteilung „über katalytische Hydrierungen in der Chlorophyllreihe“ (A. 509, 201 (1934)) die Darstellung von „Pyrophäophorbid b“ durch 24-stündiges Erhitzen von Phäophorbid b in Pyridin. Aus dem nachfolgenden Text (S. 212) geht hervor, dass die Autoren mit ihrem „Pyrophäophorbid b“ wahrscheinlich Pyro-phäophorbin b meinen. Sie beschreiben nämlich in der Folge einen „Pyro-phäophorbid b-Methylester“, womit nur der Pyro-phäophorbin b-Methylester gemeint sein kann, da nur Pyro-phäophorbin ein esterifizierbares Carboxyl enthält. Nach der von *R. Willstätter* und *A. Stoll* (A. 378, 25 (1910)) angegebenen Nomenklatur sind die Monomethylester als Phäophorbide, die unveresterten Carbonsäuren als „Phäophorbine“ zu bezeichnen und es ist am einfachsten, wenn diese Nomenklatur für die Pyro-Verbindungen sinngemäss übernommen wird.

Im übrigen ist nach den Angaben von *H. Fischer* und Mitarbeitern unsicher, ob sie in ihrem „Pyro-phäophorbid b“ reines Pyro-phäophorbin b in Händen hatten, da sie dafür nur eine für wasserhaltige Substanz stimmende Kohlenwasserstoffanalyse angeben. Auch ist es ungewiss, welches der 3 möglichen Oxime *H. Fischer* und Mitarbeiter mit ihrem „Oxim des Methylesters“ (loc. cit., S. 213) meinen. Nach unseren Untersuchungen (7. Mitteilung loc. cit. und vorliegende Abhandlung) sind von Pyro-phäophorbin b-methylester zwei isomere Monoxime (I und II) und ein Dioxim möglich. *H. Fischer* und Mitarbeiter sprechen jedoch nur von einem „Oxim“ und geben für dieses Analysenwerte an, die weder auf ein Monoxim noch auf ein Dioxim stimmen. Da die gefundenen Analysenzahlen sowohl mit der Theorie der Monoxime wie des Dioxims verglichen werden, war offenbar eine Entscheidung, welche Verbindung tatsächlich vorlag, nicht möglich.

Komponente a.



Komponente b.



Die decarboxylierten Stammsubstanzen der Chlorophylle a und b, die Pyro-phäophorbine a und b, zeigen in ihren Spektren fast restlose Übereinstimmung mit den Phäophorbiden a und b. Im chemischen Verhalten weisen sie diesen gegenüber einen wesentlichen Unterschied auf: sie sind phasenegativ. In unserer 6. und 7. Mitteilung wurde gezeigt, dass die Blockierung der Carbonyle am Ort C<sub>9</sub> durch Oximbildung den Ablauf der Phase verhindert; durch Spaltung der Oximgruppen unter Rückbildung der Carbonyle werden die phasepositiven Phäophorbide zurückgewonnen<sup>1</sup>). Da ausser Zweifel steht, dass die Pyro-phäophorbine a und b das C<sub>9</sub>-Carbonyl enthalten — sind sie doch zu der charakteristischen Oximbildung befähigt — so muss der positive Ausfall der Phasenprobe mit der Anwesenheit dieser Carbonyle und, wie jetzt gezeigt wurde, auch der Carboxyle C<sub>11</sub> verknüpft sein; m. a. W., die Möglichkeit einer positiven Phase ist bei beiden Chlorophyllkomponenten bedingt durch ihre Acetessigesterkonfiguration. Für die Phase selbst können wir eine Enolatbildung an C<sub>9</sub> nicht allein als verantwortlich ansehen<sup>2</sup>). Die totale Änderung der Farbe und des Spektrums während der Phase dürfte, wie wir bereits früher<sup>3</sup>) erwähnt haben, durch eine Verschiebung konjugierter Doppelbindungen im gesamten Porphinsystem in Verbindung mit Enolisierung im isocyclischen Seitenring hervorgerufen werden.

In der beigehefteten Tafel geben wir Krystallphotographien von Substanzen (Methylphäophorbid a-Oxim in Fig. 1, Methylphäophorbid b-Monoxim I in Fig. 2, Methylphäophorbid b-Dioxim in Fig. 3) wieder, die in unserer 6. und 7. Mitteilung beschrieben wurden und die in der vorliegenden Arbeit als wichtige Ausgangsmaterialien gedient haben. Von den hierin beschriebenen neuen Verbindungen

<sup>1</sup>) loc. cit.

<sup>2</sup>) *H. Fischer*, z. B. A. 502, 194 (1933).

<sup>3</sup>) *Helv.* 15, 1135 (1932).

Tabelle 1.

Substanz <sup>1)</sup>	Krystallform	Farbe der ätherischen Lösung	Maxima der Hauptabsorptionsbanden	Salzsäurezahl	Phase <sup>2)</sup>
Methylphosphorbid a-Oxim $C_{36}H_{11}O_4N_5$	Prismen aus Äther, spitzwinkelige Blättchen aus Methanol Fig. 1 der Tafel	rein grün	I 667,5 II 609,5 III 560,5 IV 532,5 V 500,0	15	—
Phosphorbid a-Oxim $C_{35}H_{39}O_3N_5$	Prismen aus Äther			14	—
Methylphosphorbid b-Monoxim I $C_{36}H_{39}O_4N_5$	Rhomben, z. T. gerade abgeschnitten, aus Äther Fig. 2 der Tafel	olivgrün	I 663,9 II 607,7 III 560,8 IV 544,5 V 513,4	20	+
Phosphorbid b-Monoxim I $C_{35}H_{37}O_4N_5$	Rhombische Tafelchen aus Chloroform-Methanol			18,5—19	+
Rhodin g-Oxim $C_{31}H_{17}O_7N_5$	Rhomben aus Äther	olivgrün	I 661,0 II 604,7 III 559,5 IV 547,2 V 512,0	7	—
Methylphosphorbid b-Dioxim $C_{38}H_{10}O_6N_6$	Prismen oder Rhomben aus Methanol Fig. 3 der Tafel			18,5—19	—
Phosphorbid b-Dioxim $C_{35}H_{38}O_6N_6$	Unregelmässig ausgebildete Prismen aus Äther	braun	I 664,1 II 608,0 III 554,6 IV 513,8	17—18	—
Phosphorbid b-Monoxim II $C_{35}H_{37}O_6N_5$	Rhomben aus Aceton-Methanol	weinrot	I 655,2 II 599,3 III 561,6 IV 527,7	18—19	—

Pyro-phäophorbin a-Oxim $C_{33}H_{37}O_3N_5$	Dünne Prismen aus Methanol Fig. 4 der Tafel	rein grün	I 667,6 II 610,0 III 554,0 IV 533,6 V 501,7	12	—
Pyro-phäophorbin a-Oxim Methylester $C_{34}H_{39}O_3N_5$	Prismen aus Äther-Petroläther			13,5	—
Pyro-phäophorbin a $C_{33}H_{36}O_3N_4$	Rhomben aus Äther	olivgrün	I 663 II 605 III 557,9 IV 533,5 V 501,1	15	—
Pyro-phäophorbin b-Dioxim $C_{33}H_{36}O_4N_6$	verzerrte dreiseitige Pyramiden aus Methanol Fig. 5 der Tafel			14,5	—
Pyro-phäophorbin b-Dioxim Methylester $C_{34}H_{38}O_4N_6$	Rhomben aus Methanol	braun	I 663 II 607,8 III 555,1 IV 518,3	15—16	—
Pyro-phäophorbin b- Monoxim II $C_{33}H_{35}O_4N_5$	Prismen aus Äther			16	—
Pyro-phäophorbin b- Monoxim II-Methylester $C_{34}H_{37}O_4N_5$	Prismen aus Methanol	weinrot	I 657,2 II 600,5 III 563,6 IV 530,0	17	—
Pyro-phäophorbin b $C_{33}H_{34}O_4N_4$	Prismen aus Äther-Petroläther	braun	I 655,3 II 599,4 III 561,0 IV 528,0	18	—

1) Es bleibt noch unentschieden, ob die Formeln wie angegeben oder nach *H. Fischer* um  $H_2$  ärmer zu schreiben sind.

2) Die Zeichen dieser Spalte geben den positiven oder negativen Ausfall der Phasenprobe unter den bekannten Bedingungen an. Davon unabhängig werden alle Verbindungen mit freien Carboxylgruppen von verdünnter Alkalilauge der ätherischen Lösung entzogen.

stellt Fig. 4 das Pyro-phäophorbin a-Oxim und Fig. 5 das Pyro-phäophorbin b-Dioxim dar. Die wichtigsten Eigenschaften der Oxime unserer 6. und 7. Mitteilung und der Pyro-Verbindungen vorliegender Abhandlung sind in vorstehender Tabelle, welche die Mannigfaltigkeit der durchwegs schön krystallisierten Substanzen veranschaulicht, zusammengestellt.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Pyro-phäophorbin a-Oxim.

100 mg Methylphäophorbid a-Oxim werden in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst, in 30 cm<sup>3</sup> zum Sieden erhitzte 30-proz. methylalkoholische Kalilauge eingetragen und nach 60 Sekunden langem schwachem Sieden in 1 Liter Wasser eingegossen. Unter Äther wird mit 4-proz. Salzsäure neutralisiert, worauf der Farbstoff beim Schütteln in den Äther übergeht. Die darauffolgende Fraktionierung mit Salzsäuren steigender Konzentration lässt fast alle Substanz in 13-proz. Salzsäure übergehen. Man wäscht mit Äther und treibt durch Verdünnen mit Wasser die neue Verbindung in Äther über. Die tiefgrüne Lösung wird nach dem Schütteln mit Wasser mit etwas Methylalkohol versetzt und eingeengt, wobei das Oxim in einer Ausbeute von 80 % der Theorie in feinen moosgrünen Nadelchen krystallisiert. Sie sind in Pyridin sehr leicht, in Aceton leicht, in Äther mässig, in Chloroform merkwürdigerweise schwer und in kalten Alkoholen sehr schwer löslich und werden durch wiederholte Umkrystallisation aus erkaltendem Holzgeist, worin sie mit Hilfe von Aceton gelöst worden waren, in prächtigen dünnen Prismen (vgl. Fig. 4 der Tafel) analysenrein erhalten. Das Präparat zeigt bis 280<sup>0</sup> (korr.) keinen Schmelzpunkt. In pyridinhaltigem Äther zeigt die Substanz fast dasselbe Absorptionsspektrum wie Methylphäophorbid a-Oxim<sup>1)</sup>:

I 685,4—649,5	..... Ib 640,0—633,4	II 616,5—604,0
667,6	636,9	610,0
II b sehr schwach, Mitte bei 572,5	III 563 ... 556,5—551,2	IV 537,3—530,0
	554,0	533,6
V 517,5—487,7	Vb 476,5 ca. Vc 464,3 ca.	Endabsorption bei 448,5 m $\mu$
501,7		
Intensitäten: I, V; II; III, IV, Ib; Vb, IIb, Vc.		

Der Verlust des Carboxyls C<sub>11</sub> beeinflusst die Farbe kaum, wie Methylphäophorbid a-Oxim zeigt Pyro-phäophorbin a-Oxim in ätherischer Lösung eine rein grüne Farbe. Es besitzt die Salzsäurezahl 12 und ist phasen negativ. Die Behandlung mit starker Salzsäure führt unter Aufspaltung der Oximgruppe zur Bildung von Pyro-phäophorbin a, wie im folgenden gezeigt wird.

<sup>1)</sup> vgl. Helv. 17, 169 (Zeichnung), 179 (Messung) (1934).



Fig. 1. Methylphäophorbid a-Oxim (aus Methanol).

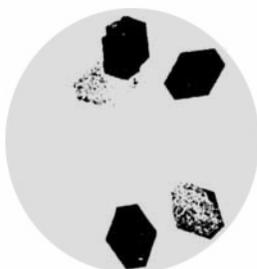


Fig. 2. Methylphäophorbid b-Monoxim I (aus Äther).



Fig. 3. Methylphäophorbid b-Dioxim (aus Methanol).



Fig. 4. Pyro-phäophorbin a-Oxim (aus Aceton-Methanol).



Fig. 5. Pyro-phäophorbin b-Dioxim (aus Aceton-Methanol).

Zur Analyse<sup>1)</sup> wurde Pyro-phäophorbin a-Oxim im Hochvakuum bei 30° getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme beobachtet werden konnte.

4,477; 4,225 mg Subst. gaben 11,86; 11,16 mg CO<sub>2</sub> und 2,60; 2,395 mg H<sub>2</sub>O(0,005; 0,005 mg Asche, nicht ber.).

3,908; 4,023 mg Subst. gaben 0,430; 0,434 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 18°, 755 mm).

3,629 mg Subst. gaben 0,20 mg AgJ (Methoxylbestimmung).

C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 71,83	H 6,76	N 12,70	OCH <sub>3</sub> 0,00%
C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	Ber. „ 72,09	„ 6,42	„ 12,75	„ 0,00%
	Gef. „ 72,24; 72,04	„ 6,50; 6,34	„ 12,78; 12,57	„ 0,73%

## 2. Pyro-phäophorbin a-Oxim-Methylester.

Diese, von *H. Fischer* und Mitarbeitern durch Decarboxylierung von Phäophorbid a in Pyridin, anschliessende Veresterung mit Diazomethan und nachfolgende Oximierung zuerst erhaltene Verbindung<sup>2)</sup> ist sehr leicht aus Pyro-phäophorbin a-Oxim darstellbar: 100 mg Carbonsäure werden mit 50 cm<sup>3</sup> methylalkoholischer Salzsäure übergossen, die durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in absolutem Methylalkohol unter Eiskühlung frisch bereitet worden war. Die dunkelblaugrün gefärbte Lösung bleibt, vor Licht geschützt, etwa 1—2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stehen. Durch Verdünnen mit Wasser wird der Farbstoff in 1 Liter Äther übergeführt und durch Ausschütteln mit 100 cm<sup>3</sup> 0,1-n. wässriger Natronlauge von Spuren nicht veresterten Ausgangsmaterials befreit. Einmaliges rasches Extrahieren mit 14—15-proz. gekühlter Salzsäure und Wiederüberführen in frischen Äther unter Verdünnen mit Wasser vervollständigen die Reinigung. Die rein grüne Ätherlösung des Pyro-phäophorbin a-Oxim-methylesters wird nochmals mit 0,1-n. Natronlauge auf freie Carbonsäure geprüft, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Einengen auf etwa 100 cm<sup>3</sup> und Zusatz von etwas Methylalkohol oder Petroläther wird mit einer Ausbeute von über 70% der Theorie der Oximester in dunkelblaugrünen Prismen mit violettblauem Oberflächen-glanz abgeschieden. Die Substanz sintert erst von 310° (korr.) an, ohne vollständig zu schmelzen, besitzt die Salzsäurezahl 13,5 und stimmt in Farbe und Spektrum ihrer Lösung in pyridinhaltigem Äther ganz, in den Löslichkeitseigenschaften bis auf ihre Schwerlöslichkeit in Methylalkohol weitgehend mit Pyrophäophorbin a-Oxim überein; von dieser Verbindung unterscheidet sich der Ester dadurch, dass er aus ätherischer Lösung nicht in verdünnte Alkalilauge übergeht.

Auf Grund des Vergleichs unserer Beobachtungen mit den wenigen Angaben, die *H. Fischer* und seine Mitarbeiter über den

<sup>1)</sup> Die Mehrzahl der Analysen in dieser Arbeit wurde von Herrn Dr. *H. Roth*, Heidelberg, ausgeführt.

<sup>2)</sup> A. 494, 80 (1932).

von ihnen dargestellten Pyro-phäophorbin a-Oxim-methylester<sup>1)</sup> gemacht haben, scheinen die beiden Präparate verschiedener Herstellung identisch zu sein.

Zur Analyse wurde eine Probe der Substanz im Hochvakuum längere Zeit auf 50° erwärmt. Es trat jedoch keine Gewichtsabnahme ein.

4,112 mg Subst. gaben 10,875 mg CO <sub>2</sub> und 2,56 mg H <sub>2</sub> O
3,591 mg Subst. gaben 0,377 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 742 mm).
4,518 mg Subst. gaben 2,39 mg AgJ (Methoxylbestimmung)
C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> Ber. C 72,43 H 6,62 N 12,43 1 OCH <sub>3</sub> 5,51%
C <sub>31</sub> H <sub>39</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> Ber. „ 72,17 „ 6,95 „ 12,39 „ 5,49%
Gef. „ 72,13 „ 6,97 „ 11,94 „ 6,99%

### 3. Pyro-phäophorbin a.

500 mg Pyro-phäophorbin a-Oxim werden in 30 cm<sup>3</sup> 30-proz., ätherhaltiger Salzsäure aufgelöst und durch einstündiges Erwärmen auf 100° verseift. Das Fortschreiten der Reaktion ist leicht an entnommenen Proben zu sehen, die in Äther übergeführt, nach und nach olivgrüne Farbe annehmen und dann ein dem Phäophorbid a äusserst ähnliches Spektrum zeigen. Die Umwandlung verläuft unter den angegebenen Bedingungen praktisch quantitativ; denn das in Äther gebrachte Reaktionsprodukt erweist sich bei der anschliessenden sorgfältigen Fraktionierung mit Salzsäure als einheitlich. Es geht so gut wie vollständig in 16-proz. Salzsäure über und wird hieraus nach dem Waschen mit Äther durch Verdünnen mit Wasser in frischen Äther übergetrieben. Die ätherische Lösung ist nach dem Waschen mit Wasser sehr behutsam einzuengen, da die neue Verbindung zur Bildung übersättigter Lösungen neigt und sich daraus unter Verspritzen plötzlich in mikroskopischen, aber noch deutlich erkennbaren Rhomben ausscheidet. Bei ganz langsamem Verdampfen der getrockneten Ätherlösung, eventuell unter Zusatz von etwas Petroläther werden in einer Ausbeute von mindestens 75% der Theorie Rhomben von olivgrüner bis brauner Farbe erhalten.

Die Krystalle schmelzen unscharf bei 235° (korr.), besitzen die Salzsäurezahl 15 und sind in Pyridin sehr leicht, in Chloroform, Aceton und auch Methylalkohol leicht, in Äther mässig leicht und in Petroläther sehr schwer löslich. Pyro-phäophorbin a zeigt bei der Phasenprobe nur eine vorübergehende Gelbbraunfärbung des Äthers, während die Lauge sich sofort grün anfärbt (negative Phase). Eine Veränderung der Substanz scheint durch diese Behandlung mit starker methylalkoholischer Kalilauge (Phasenprobe) nicht einzutreten; Spektrum und Salzsäurezahl bleiben gleich.

Einige Kryställchen des Pyro-phäophorbins a genügen schon, um durch Reduktion mit in Eisessig gelöster Jodwasserstoffsäure

<sup>1)</sup> loc. cit.

Phylloerythrin zu erhalten und dieses durch Spektrum und Salzsäurezahl 8—9<sup>1)</sup> zu identifizieren. Die Einwirkung von Hydroxylamin in Pyridin führt Pyro-phäophorbin a wieder in sein oben beschriebenes Oxim zurück.

Pyro-phäophorbin a zeigt in pyridinhaltigem Äther das folgende Absorptionsspektrum:

I	681,5—646,5 663	II	616,0—596,5 605	III	564,2—553,3 557,9
IV	538,5—529,1 533,5	V	512,8—491,3 501,1	VI	479,4—463,4 471,1

Endabsorption bei 438,6 m $\mu$ . Intensitäten: I, IV, V; II; III, VI.

Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum bei 47° zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Gewichtsverlust betrug nur 0,3%, doch konnte bei der getrockneten Verbindung eine gewisse Hygrokopizität beobachtet werden, die vielleicht für die etwas zu tief gefundenen Kohlenstoffwerte verantwortlich zu machen ist.

4,276; 4,249 mg Subst. gaben 11,50; 11,41 mg CO<sub>2</sub> und 2,585; 2,50 mg H<sub>2</sub>O.

4,000; 4,235 mg Subst. gaben 0,355; 0,369 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 17°, 761, 765 mm).

3,924 mg Subst. gaben 0,00 mg AgJ (Methoxylbestimmung).

C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C	73,84	H	6,76	N	10,45	OCH <sub>3</sub>	0,00%
C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ber. „	74,12	„	6,41	„	10,48	„	0,00%
	Gef. „	73,35; 73,24	„	6,70; 6,58	„	10,46; 10,33	„	0,00%

#### 4. Pyro-phäophorbin b-Dioxim.

Die intensive alkalische Verseifung, wie sie zur Darstellung von Pyro-phäophorbin a-Oxim aus Methylphäophorbid a-Oxim ausgeübt wird, konnte ohne Abänderung zur Darstellung des Pyro-phäophorbin b-Dioxims aus Methylphäophorbid b-Dioxim dienen. Die Annahme einer gleichartigen Atomgruppierung am Orte C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> bei beiden Chlorophyllkomponenten<sup>2)</sup> wird hierdurch weiter gestützt.

100 mg Methylphäophorbid b-Dioxim wurden in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst, in 30 cm<sup>3</sup> zum Sieden erhitzte, 30-proz. methylalkoholische Kalilauge eingetragen, und nach einer Minute langem schwachem Sieden sofort in 1 Liter Wasser eingegossen. Nun wird unter 1 Liter Äther mit 2-n. Salzsäure angesäuert und unter kräftigem Schütteln der gesamte Farbstoff in den Äther übergetrieben. Mehrfache Extraktion mit 20-proz. Salzsäure entzieht ihn dem Äther wieder. Die sauren Auszüge werden mit wenig Äther gewaschen und hierauf mit Wasser verdünnt, um sie mit Äther auszuschütteln. Die Isolierung des in Äther relativ leicht löslichen Pyro-phäophorbin b-Dioxims wird durch Zusatz des halben Volumens Petroläther wesentlich erleichtert. Es genügt, die noch mit Wasser gründlich gewaschene Lösung behutsam auf ein Volumen von etwa 100 cm<sup>3</sup> zu konzen-

<sup>1)</sup> H. Fischer und Süss, A. 482, 230 (1930).

<sup>2)</sup> Vgl. die Ausführungen Helv. 17, 458 (1934).

trieren, um den Farbstoff in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie in kleinen, schwarzbraunen Prismen mit grünem Oberflächen-glanz abzuscheiden.

Die neue Substanz besitzt die Salzsäurezahl 14,5; sie gibt, wie Methylphäophorbid b-Dioxim, keine positive Phase und ist in Pyridin leicht, in Chloroform und Äther ziemlich leicht, in Aceton mässig bis leicht, in Alkoholen mässig und in Petroläther sehr schwer löslich. Durch Umkrystallisation werden aus Aceton, evtl. unter Zusatz von Petroläther, analysenreine Prismen, aus Methanol verzerrte dreiseitige Pyramiden (Fig. 5 der Tafel) erhalten, die in Farbe und Spektrum in pyridinhaltigem Äther weitgehend mit Methylphäophorbid b-Dioxim übereinstimmen, wie aus der nachstehenden Messung der Verbindung in pyridinhaltigem Äther erhellt<sup>1)</sup>:

I	681,7—646,4	....	Ib	635,9—631,0	II	616,9—600,5
	663 ca.			632,9		607,8
III	563,4—547,2		IV	533,8—502,5	Endabsorption bei 456,5 m $\mu$ .	
	555,1			518,3		

Intensitäten: I, IV; II, III; Ib.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei 50° getrocknet; eine nennenswerte Gewichtsabnahme trat hierbei nicht ein, doch ist die Verbindung hygroskopisch und liefert wohl deswegen etwas tiefe Kohlenstoffwerte.

4,231; 4,087 mg Subst. gaben 10,52; 10,14 mg CO<sub>2</sub> und 2,30; 2,18 mg H<sub>2</sub>O.  
3,458; 3,070 mg Subst. gaben 0,446; 0,402 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 24°, 738; 739 mm).

C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C	68,48	H	5,92	N	14,53%
C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	Ber. „	68,24	„	6,25	„	14,48%
	Gef. „	67,81; 67,72	„	6,08; 5,97	„	14,50; 14,63%

### 5. *Pyro-phäophorbin b-Dioxim-methylester.*

Pyro-phäophorbin b-Dioxim bildet gleicherweise, wie dies bereits bei Pyro-phäophorbin a-Oxim beschrieben wurde, mit methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte einen Monomethylester. Es ist lediglich darauf zu achten, dass die Salzsäurekonzentration niedrig bleibt, da starke methylalkoholische Salzsäure die Oximgruppe I<sup>2)</sup> partiell verseifen könnte. Ansatz und Aufarbeitung erfolgen, wie unter 2. beschrieben ist, nur wird zum Extrahieren der neuen Verbindung aus Äther auf 0° abgekühlte und mit Äther gesättigte 20-proz. Salzsäure verwendet. Die zunächst aus einem Gemisch von Äther und Petroläther erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisation aus Methylalkohol von den letzten Beimischungen befreit. Die schwarzbraun gefärbten, prächtig glitzernden Rhomben sintern ab 315° (korr.), besitzen die Salzsäurezahl 15—16 und zeigen, in pyridinhaltigem Äther gelöst, Farbe und Spektrum der freien

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Helv. **17**, 466 (1934).

<sup>2)</sup> Vgl. Helv. **17**, 457 (1934).

Säure. Auch die Löslichkeitsverhältnisse stimmen weitgehend damit überein, nur sind die Esterkrystalle durchwegs etwas schwerer löslich, besonders in Alkoholen. Die Substanz besitzt keine sauren Eigenschaften mehr.

Zur Analyse wurden die Krystalle im Hochvakuum bei 50° zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Gewichtsabnahme war sehr gering und betrug nur etwa 0,5%.

4,121; 4,182 mg Subst. gaben 10,37; 10,52 mg CO<sub>2</sub> und 2,375; 2,31 mg H<sub>2</sub>O.  
4,066; 4,193 mg Subst. gaben 1,885; 2,14 mg AgJ (Methoxylbestimmung).

C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 68,89	H 6,13	1 OCH <sub>3</sub> 5,24%
C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	Ber. „ 68,65	„ 6,44	„ 5,22%
	Gef. „ 68,63; 68,61	„ 6,43; 6,18	„ 6,39; 6,31%

### 6. Pyro-phäophorbin b-Monoxim II.

Diese neue Verbindung kann ganz analog wie Phäophorbid b-Monoxim II<sup>1)</sup> bereitet werden, da auch im Pyro-phäophorbin b-Dioxim die Oximgruppe I bei vorsichtiger Arbeitsweise ohne Spaltung der Oximgruppe II (an C<sub>9</sub>) hydrolysierbar ist.

Es werden 100 mg Pyro-phäophorbin b-Dioxim in 25 cm<sup>3</sup> 26-proz., ätherhaltiger Salzsäure gelöst. In Äther übergeführte Proben zeigen nach kurzem Erwärmen auf 50° eine Verschiebung der Farbe von anfänglich olivbraun nach weinrot. Ein rhodinähnliches Vierbandenspektrum, das fast völlig mit dem des Phäophorbid b-Monoxims II identisch ist, erscheint. Sobald das ursprüngliche Spektrum des Dioxims gänzlich erloschen ist, was nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen der Fall ist, wird der Versuch durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln des Farbstoffes mit Äther unterbrochen. Nun wird fast alle Chlorophyllsubstanz mit 20-proz. Salzsäure rasch extrahiert und die Säure mit wenig Äther gewaschen. Durch Verdünnen mit Wasser und kräftiges Schütteln mit einem Gemisch von etwa  $\frac{2}{3}$  Äther und  $\frac{1}{3}$  Petroläther extrahiert man das Monoxim II der sauren Schicht und engt die weinrote Lösung behutsam ein, wobei sich die neue Verbindung in kleinen schwarzen Prismen abscheidet. Durch Wiederholung der geschilderten Fraktionierungsoperation wird die Substanz analysenrein erhalten; sie bildet dann Krystalle von grünlich-schwarzer Farbe und lebhaftem Oberflächen-glanz, besitzt die Salzsäurezahl 16 und zeigt in pyridinhaltigem Äther das folgende Absorptionsspektrum:

I 672,2—642,5	II 608,8—592,4	III 573 (unscharf)—554,4
657,2	600,5	563,6 ca.
IV 542,5—517,5	IVb sehr schwach, Mitte bei 490,0 ca.	
530,0		

Endabsorption bei 460,0 m $\mu$  scharf. Intensitäten: I; II, IV, III; IVb.

Die Ausbeute an diesem Monoxim II erreichte in verschiedenen Versuchen 70% der Theorie.

<sup>1)</sup> Vgl. Helv. 17, 468 (1934).

Zur Analyse wurden die Krystalle im Hochvakuum bei 47° zur Konstanz getrocknet, die nach einem Gewichtsverlust von nicht ganz 1% erreicht war.

4,235; 4,175 mg Subst. gaben	10,815; 10,68 mg CO <sub>2</sub> und	2,32; 2,23 mg H <sub>2</sub> O.
3,935; 4,405 mg Subst. gaben	0,426; 0,485 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (24°; 23°, 739; 744 mm).	
C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 70,31	H 5,90
		N 12,43%
C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	Ber. „ 70,06	„ 6,24
		„ 12,39%
	Gef. „ 69,58; 69,77	„ 6,13; 5,98
		„ 12,20; 12,43%

7. *Pyro-phäophorbin b-Monoxim II-methylester.*

Pyro-phäophorbin b-Monoxim II wird bereits in der Kälte durch die Einwirkung schwacher methylalkoholischer Salzsäure so gut wie vollständig zu seiner Monomethylverbindung verestert. Die Reinigung und Isolierung des Esters erfolgte in gleicher Weise, wie unter 5. beschrieben wurde; bei der Umkrystallisation aus einem Gemisch von Äther und Holzgeist werden derbe, grünlich-schwarze Prismen mit lebhaftem, violettblauem Oberflächenglanz erhalten, die unscharf bei 207° (korr.) schmelzen, die Salzsäurezahl 17 besitzen, keine positive Phase geben und keine sauren Eigenschaften mehr zeigen. In pyridinhaltigem Äther gelöst, zeigt die Substanz die weinrote Farbe und das charakteristische Absorptionsspektrum der freien Säure.

Zur Analyse wurden die Krystalle im Hochvakuum bei 47° zur Konstanz getrocknet, die nach einer Gewichtsabnahme von etwas über einem Prozent erreicht war.

4,247; 4,583 mg Subst. gaben	10,945; 11,85 mg CO <sub>2</sub> und	2,43; 2,67 mg H <sub>2</sub> O.
4,216 mg Subst. gaben	1,75 mg AgJ (Methoxylbestimmung).	
C <sub>34</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 70,68	H 6,11
		I OCH <sub>3</sub> 5,37%
C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	Ber. „ 70,43	„ 6,44
		„ 5,35%
	Gef. „ 70,29; 70,52	„ 6,40; 6,52
		„ 5,48%

8. *Pyro-phäophorbin b<sup>1)</sup>.*

Wird die saure Hydrolyse von Pyro-phäophorbin b-Dioxim über die Stufe des Pyro-phäophorbin b-Monoxims II hinaus fortgesetzt, so fällt auch die Oximgruppe II (C<sub>9</sub>) der Spaltung anheim. Unter abermaliger Änderung des Spektrums und anderer Merkmale entsteht Pyro-phäophorbin b.

100 mg Pyro-phäophorbin b-Dioxim werden in 25 cm<sup>3</sup> 26-proz., ätherhaltiger Salzsäure aufgelöst. Die tief blautichig grüne Lösung bleibt solange in einem auf 70—80° erwärmten Wasserbad, bis die zweimalige Änderung des Spektrums an in Äther übergeführten Proben beobachtet werden kann, was nach einer halben bis ganzen Stunde der Fall ist. Die ätherische Lösung ist nun von braunroter Farbe und zeigt ein dem Phäophorbid b äusserst ähnliches Spektrum. Das Verseifungsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt, wobei die Chlorophyllsubstanz so gut wie vollständig

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Fussnote <sup>2)</sup> S. 840.

in diesen übergeht. Sie wird hieraus nach Vorextraktion einer kleinen Menge Monoxim II mit 16-proz. Salzsäure nunmehr mit 20-proz. Salzsäure extrahiert und nach dem Durchschütteln der sauren Auszüge mit etwas Äther mit Wasser verdünnt und in frischen, petrolätherhaltigen Äther übergetrieben. Diese Lösung scheidet beim Konzentrieren auf ein kleines Volumen Pyro-phäophorbin b in einer Ausbeute von etwa 75 Proz. der Theorie in Prismen krystallisiert ab. Nach der Wiederholung der Fraktionierung zwischen Säure und Äther krystallisiert die Substanz aus einem Gemisch von Äther und Petroläther analysenrein in braunen bis grünlichschwarzen Krystallen mit violetter Oberflächenglanz aus; sie besitzt die Salzsäurezahl 18, ist phasennegativ und zeigt, in pyridinhaltigem Äther gelöst, in Farbe und Spektrum weitgehende Übereinstimmung mit Phäophorbid b:

I 668,5—641,3 655,3	II 607,2—591,8 599,4	III 564,9—557,0 561,0
IV 539,5—(Minimum bei 528,4) 528,0	515,7	V sehr schwach, Mitte bei 489 ca.

Endabsorption: 463,2  $\mu$  scharf. Intensitäten: I; IV, II; III; V.

Zur Analyse wurden die Krystalle bei 50° im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet, die nach einem Gewichtsverlust von 1,8% erreicht wurde. Da die getrockneten Krystalle äusserst hygroskopisch sind, erfolgte die Analyse unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

3,849; 3,530 mg Subst. gaben 10,085; 9,245 mg CO<sub>2</sub> und 2,180; 1,930 mg H<sub>2</sub>O.  
3,632; 3,959 mg Subst. gaben 0,312; 0,341 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> bei 23°, 22° und 753 mm.

C <sub>33</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 72,23	H 5,88	N 10,22%
C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. „ 71,97	„ 6,23	„ 10,18%
	Gef. „ 71,46; 71,43	„ 6,25; 6,03	„ 9,82; 9,87%

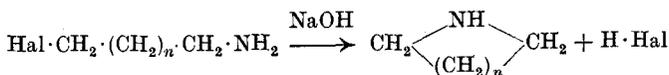
Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der  
Chem. Fabrik vorm. *Sandoz*.

## 95. Zur Kenntnis der Ringbildungsleichtigkeit cyclischer Imine II

von G. Salomon.

(1. VI. 34)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> untersuchte ich den Einfluss der Kettenlänge und des Lösungsmittels (L.M.) auf die Reaktion



<sup>1)</sup> Helv. **16**, 1361 (1933).