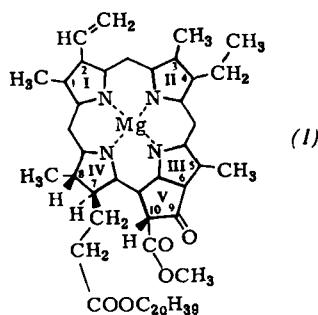


Neuere Untersuchungen über Chlorophylle

Von K. Ballschmiter^[*]

Intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung und im Festzustand ergeben sich bei den Chlorophyllen viel stärker als bisher angenommen aus den koordinativen Eigenschaften des Zentralatoms Magnesium, wobei die Koordinationszahl 5 gegenüber 6 bevorzugt ist^[1]. Das koordinativ ungesättigte Magnesiumatom wird in polaren Lösungsmitteln durch das Lösungsmittel als axialen Liganden abgesättigt. Kann ein Lösungsmittel wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff keine Ligandenfunktion übernehmen, tritt von einem weiteren Chlorophyll-a-Molekül (1) die Ketogruppe im Ring V in koordinative Wechselwirkung mit dem Magnesiumatom^[2].



Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die Dimeren entgegen verbreiterter Ansicht nicht bei erhöhter Temperatur (65°C) dissoziieren^[3]. Auch in sehr verdünnten Lösungen (10^{-6} M) in Tetrachlorkohlenstoff tritt bei 23°C nach Ausschaltung aller polaren Verunreinigungen — wobei Wasser die wahrscheinlichste ist — nach den Elektronenspektren keine merkliche Dissoziation ein^[4].

Wasserfreies Chlorophyll a ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, n-Hexan und Hexadecan leicht löslich^[5]; es lassen sich Lösungen bis zu 10^{-1} mol/l herstellen. IR-spektroskopische Untersuchungen^[6] und Molekulargewichtsbestimmungen^[3] zeigen, daß sich die Chlorophyll-a-Dimeren in diesen Lösungsmitteln zu größeren Aggregaten zusammenlagern, wobei $n = 12$ für $(\text{Chl}_2)_n$ bei 25°C in 10^{-1} M Lösung in n-Hexan als größter Wert gemessen wurde. Die Aggregation erfolgt über eine neue Magnesium-Koordination

der noch freien Ketogruppen im Ring V. Die Oligomeren-C=O/Mg-Bande ist gegenüber der Dimeren-C=O/Mg-Bande im IR-Spektrum zu kleineren Energien verschoben.

Chlorophyll a liegt nach den üblichen Präparationen, die ein Ausfällen aus Petroläther in Gegenwart von Wasser als letzten Schritt angeben, als Monohydrat vor^[5]. Die spektralen und sonstigen physikalischen Eigenschaften des Monohydrats unterscheiden sich grundlegend von denen des wasserfreien Chlorophylls a. Wasser ist ein notwendiges Struktur-Element für kristallines Chlorophyll a und b; im Chlorophyll a ist es an das Magnesium koordiniert und geht dazu eine Wasserstoffbrückenbindung zur Ketogruppe im Ring V des benachbarten Chlorophyll-Moleküls ein, $\text{Mg} \cdots \text{OH}_2 \cdots \text{O}=\text{C}$ ^[6]. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen bleibt diese Anordnung erhalten.

Die Spezifität der Struktur von Chlorophyll a im Hinblick auf die beschriebenen C=O/Mg- und C=O/H₂O/Mg-Wechselwirkungen zeigen Untersuchungen am Pyro-Chlorophyll a, Chlorophyll b, Bakteriochlorophyll und Phäophytin a, bei denen in allen Fällen Abweichungen vom Verhalten des Chlorophylls a festgestellt wurden^[3, 5, 6].

Die Ergebnisse über die molekularen Wechselwirkungen der Chlorophylle *in vitro* erlauben Schlüsse über den Zustand des Chlorophylls *in vivo*^[7].

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 26. Juni 1969 in Mainz] [VB 209]

[*] Dr. K. Ballschmiter

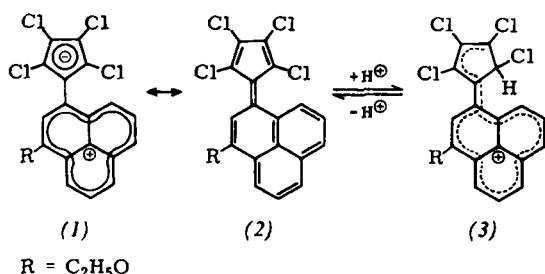
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Joachim-Becher-Weg 24

- [1] J. J. Katz, *Developments appl. Spectroscopy* 6, 201 (1968).
- [2] J. J. Katz, R. C. Dougherty u. L. J. Boucher in *L. P. Vernon u. G. R. Seely: The Chlorophylls*. Academic Press, New York 1966, S. 185.
- [3] K. Ballschmiter, K. Truesdell u. J. J. Katz, *Biochim. biophysica Acta*, im Druck.
- [4] K. Ballschmiter, K. Truesdell u. J. J. Katz, noch unveröffentlicht.
- [5] K. Ballschmiter, T. M. Cotton, H. H. Strain u. J. J. Katz, *Biochim. biophysica Acta* 180, 347 (1969).
- [6] K. Ballschmiter u. J. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2661 (1969).
- [7] K. Ballschmiter u. J. J. Katz, *Nature (London)* 220, 1231 (1968).

RUNDSCHAU

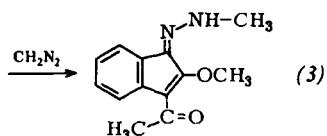
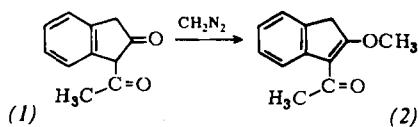
2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlorpentaphenafulvalen (2), das erste Derivat des bisher unbekannten Pentaphenafulvalens, stellten I. Murata, I. Nakazawa und M. Okazaki durch Reaktion von Äthoxyphenalenium-tetrafluoroborat mit Natrium-tetrachlorcyclopentadienid in Form dunkelblauer Nadeln her (aus Benzol umkristallisiert, $\text{Fp} > 250^{\circ}\text{C}$). (2), eine schwache Base, löst sich reversibel in 80-proz. Schwefelsäure unter Bil-

dung des roten Kations (3). (Die angegebene Position des Protons ist noch nicht völlig gesichert.) Dipolmoment und NMR-Spektrum deuten auf eine signifikante Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur wie (1) am Grundzustand von (2). Dies entspricht HMO-Berechnungen für das unsubstituierte Pentaphenafulvalen. / *Tetrahedron Letters* 1969, 1921 / —Kr. [Rd 56]



Die Lage der inneren H-Atome im Phthalocyanin bestimmten B. F. Hoskins und S. A. Mason durch Neutronenbeugung. Sie fanden, daß diese H-Atome in der Ebene des „großen Ringes“ liegen — das Phthalocyaningerüst ist innerhalb der Fehlergrenze eben — und daß im Durchschnitt jeweils $1/2\text{ H}$ mit einem der vier Pyrrol-N-Atome verbunden ist. Demnach liegen ähnliche Verhältnisse wie in zwei Porphinstrukturen vor. Die vier „halben H-Atome“ befinden sich nahezu auf der Verbindungsleitung der zentrosymmetrischen Pyrrol-N-Atome. / *Chem. Commun.* 1969, 554 / —Kr. [Rd 60]

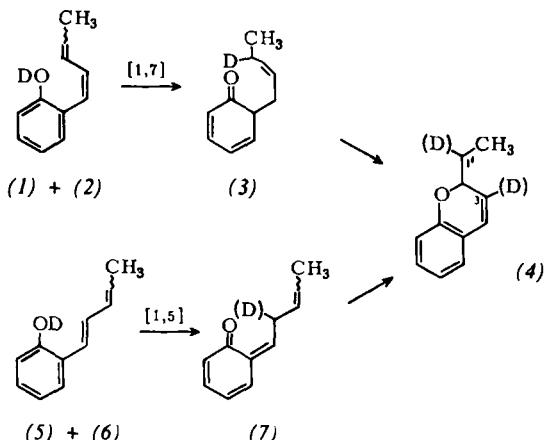
Eine neuartige Reaktion des Diazomethans beobachteten K. Hartke und W. Uhde, die aus 1-Acetyl-2-indanon (1) über 3-Acetyl-2-methoxyinden (2) u. a. 3-Acetyl-2-methoxy-1-indenon-methylhydrazon (3) erhielten, rote Nadeln aus Cyclohexan, Fp = 120–121 °C, 83 % Ausbeute. Das Ergebnis



dieser Reaktion entspricht der Kupplung aromatischer Diazoniumsalze mit CH-aciden Verbindungen zu Arylhydrazenen. Auch 3-Acetyl-2-äthylthio- und 3-Acetyl-2-morpholininden bilden mit Diazomethan Methylhydrazone. / Tetrahedron Letters 1969, 1967 / -Kr. [Rd 57]

[Rd 67]

Über aromatische [1,7]- und [1,5]-sigmatrope H-Verschiebungen berichten R. Hug, H.-J. Hansen und H. Schmid am Beispiel von Isomerengemischen, die bei der Umsetzung des Natriumsalzes von Salicylaldehyd mit Crotyl-triphenylphosphoniumbromid (*trans/cis*-Gemisch) erhalten wurden. [(1) + (2)] = *cis*, *trans*- + *cis,cis*-o-(1,3-Pentadienyl)phenol (7:3)



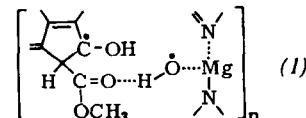
geht bei 121 °C in Octan (20 Std.) quantitativ in 2-Äthyl-2H-chromen (4) über. [(5) + (6)] = *trans,trans*- + *trans,cis*-o-(1,3-Pentadienyl)phenol (7:3) liefert erst bei 190 °C das gleiche Produkt. Durch D-Markierung des phenolischen H-Atoms ergab sich, daß [(1) + (2)] unter [1,7]-sigmatroper H-Verschiebung über (3) in [1'-D]-**(4)** umgewandelt wird. [(5) + (6)] liefert eine Verbindung (4) mit 0.5 D an C-1' und 0.4 D an C-3, die durch [1,5]-sigmatrope H-Verschiebung über (7) bzw. über einen raschen H/D-Austausch am O und folgende [1,7]-sigmatrope Verschiebung entstehen. Die 1,3-Butadienylderivate reagieren analog. / Chimia 23, 108 (1969) / -Kr. [Rd 58]

Ein planarer Tropylium-Ring mit durchschnittlichen CC-Abständen von 1.401 Å liegt im $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+[BF_4]^-$ nach einer Röntgenstrukturanalyse von G. R. Clark und G. J. Palenik vor. Das Mo-Atom ist oktaedrisch von drei CO-Gruppen mit d MoC = 2.035 Å und dem Tropylium-Ring mit MoC_{Ring}-Abständen zwischen 2.29 und 2.33 Å umgeben. Das C₇H₇⁺-Ion ist als 6π-Aromat, nicht als Triolefin gebunden. Der MoC(O)-Abstand ist deutlich länger als in analogen Olefin-Komplexen wie dem (Cycloheptatrien)-Mo(CO)₃, der MoC(O)-π-Bindungsgrad gegenüber Mo(CO)₆ also nicht wie in den Olefin-Komplexen erhöht. / Chem. Commun. 1969, 667 / -HB. [Rd 66]

Die Adsorption von Hexafluorbenzol an graphitiertem Ruß untersuchte C. Pierce. Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen kann man schließen, daß bei geringer Oberflächenbelegung aromatische Sechsringmoleküle ortsfest an bestimmten Stellen des Graphitgitters adsorbiert werden. Bei höherer Belegung deutet eine Änderung in der Krümmung der Isothermen eine andere Adsorptionswärme und den Übergang zu beweglicher Adsorption an, bis eine geschlossene, dicht gepackte Monoschicht aufgebaut ist. Ausgehend von einem Adsorptionsquerschnitt von 47.2 \AA^2 für Benzol an Graphit erhält man für den Flächenbedarf von C_6F_6 bei lokalisierter Adsorption 70 \AA^2 , bei beweglicher 55 \AA^2 . — Der allgemein angenommene Wert von 16.2 \AA^2 für den Flächenbedarf von Stickstoff ist richtig für dichteste Packung; bei scheinbar gefüllter Monoschicht von Stickstoff an Graphit beträgt der Flächenbedarf 19.3 \AA^2 . Nach BET gemessene Oberflächen von Graphiten sollten daher um den entsprechenden Faktor vergrößert werden. / J. physic. Chem. 73, 813 (1969) / -Hz.

[Rd 67]

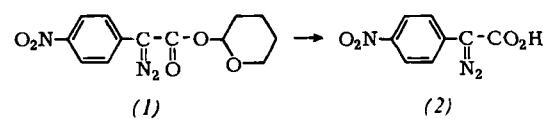
Das ESR-Spektrum von bestrahltem Chlorophyll (Chl) untersuchten M. Garcia-Morin, R. A. Uphaus, J. R. Norris und J. J. Katz unter verschiedenen Bedingungen. Wasser- und sauerstofffreies Chlorophyll gibt weder im Dunkeln noch bei Bestrahlung mit Rotlicht (600–900 nm) ein ESR-Signal. Chlorophyll-Wasser-Micellen, wie sie sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bilden, geben bei Bestrahlung mit Rotlicht ein scharfes reversibles Signal (d.h. es verschwindet im Dunkeln wieder), das sich durch Delokalisierung eines Elektrons in der Micelle erklären lässt. Unter Bedingungen, die für die Micellbildung ungünstig sind, z.B. in Benzollösung, geht die Photooxidation, die sich durch ein breites, irreversibles Signal zu erkennen gibt, viel schneller als beim Vorliegen von Micellen. Ein primäres Photoprodukt der Struktur (1) wird zur Erklärung der Befunde vorgeschlagen; es kann



als Vorläufer der Radikalionen Chl^\ominus und Chl^\oplus angesehen werden, die die Reduktion von CO_2 und die Oxidation von H_2O bei der Photosynthese besorgen. / J. physic. Chem. 73, 1066 (1969) / -Hz. [Rd 54]

[Rd 54]

Die Darstellung einer freien α -Diazocarbonsäure gelang erstmals K. Schank. Die Umlagerung von *p*-Nitrophenyl-diazoessigsäure-tetrahydropyranylester (1) mit Eisessig in Gegenwart von *p*-Toluolsulfinsäure unter Eiskühlung gab in 77-proz. Ausbeute 4-Nitrophenyl-diazoessigsäure (2). $E_\text{p} = 125^\circ\text{C}$

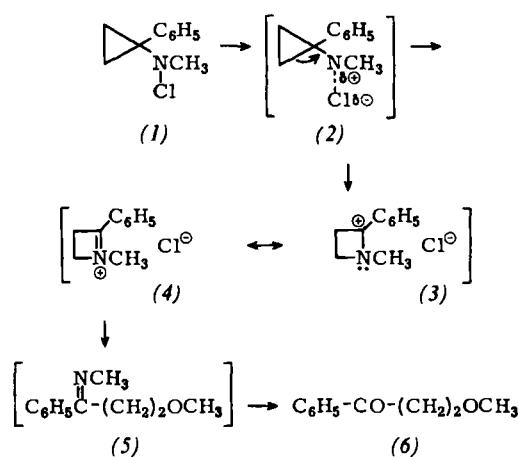


(Zers.). Die Konstitution der stabilen Säure wurde durch IR-Spektrum und Umsetzung zum Methylester bestätigt. / Liebigs Ann. Chem. 723, 205 (1969) / -Ma. [Rd 55]

[Rd 55]

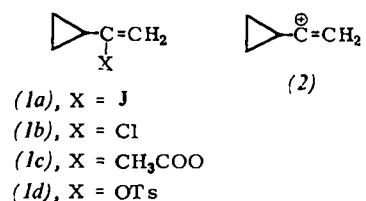
Trichlorobis(triphenylphosphin)indium (1) ist der erste In-Komplex, für den eine trigonal-bipyramidale Struktur röntgenographisch gesichert werden konnte. (1) kristallisiert nach M. D. Veidis und G. J. Palenik orthorhombisch in der Raumgruppe Pcab mit $a = 18.117 \pm 0.002$, $b = 22.533 \pm 0.006$, $c = 17.198 \pm 0.004$ Å; $Z = 8$. Die mit einem automatischen Diffraktometer gesammelten Daten ergeben mit 2.723 und 2.701 ± 0.005 Å ungewöhnlich lange InP-Abstände; die trigonale Bipyramide ist mit einem PInP-Winkel von $173.0 \pm 0.1^\circ$ geringfügig verzerrt. Der mittlere InCl-Abstand (2.383 Å) liegt zwischen jenen von InCl_4^- und InCl_5^- ; der InP-Abstand ist 0.2 Å länger als für eine Einfachbindung erwartet. / Chem. Commun. 1969, 586 / -HB. [Rd 53]

N-Methyl-1-phenyl-cyclopropylnitreniumchlorid (2), ein Stickstoffanalogon der Cyclopropylmethylverbindungen, erhielten P. G. Gassman und A. Carrasquillo als Zwischenprodukte bei der heterolytischen Spaltung von *N*-Chlor-*N*-methyl-1-phenyl-cyclopropylamin (1), die als Hauptprodukt (85%)



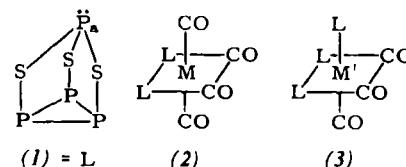
β -Methoxypropiophenon (6) liefert. Das Nitreniumchlorid (2) soll nicht in Form freier Ionen auftreten, sondern – während sich die positive Ladung am Stickstoff aufzubauen beginnt – bereits unter Ringerweiterung in (3) übergehen. Über (4) und (5) bildet sich daraus (6). Das *p*-Methoxyderivat von (1) reagiert analog. / Chem. Commun. 1969, 495 / –Kr. [Rd 61]

Das 1-Cyclopropylvinylkation (2) konnten A. A. Sherrod und R. G. Bergmann sowie M. Hanack und T. Bässler unabhängig voneinander nachweisen. Bergmann et al. erzeugten das Kation aus 1-Cyclopropyl-1-jodäthylen (1a) mit wäßrig/äthanolischem AgNO_3 bei Raumtemperatur. Als Endprodukt entsteht Cyclopropyl-methyl-keton. Das analoge 2-Jod-3-methyl-1-but-en geht eine entsprechende Reaktion erst unter drastischen Bedingungen ein. (1a) bildet mit $\text{Ag}\text{-Acetat}$ und $\text{Ag}\text{-Tosylat}$ bei Raumtemperatur das Acetat (1c) bzw. Tosylat



(1d). Hanack et al. setzten 1-Chlor-1-cyclopropyläthylen (1b) bei Raumtemperatur mit AgClO_4 in Essigsäure zum Cyclopropylvinylkation (2) um [Endprodukt: Cyclopropyl-methyl-keton]; aus $\text{AgClO}_4/\text{Na-Acetat}$ und (1b) erhielten sie das Acetat (1c). 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-but-en reagiert unter diesen Bedingungen nicht. / J. Amer. chem. Soc. 91, 2115, 2117 (1969) / –Kr. [Rd 63]

Übergangsmetallkomplexe von Tetraphosphortrisulfid (1) beschreiben R. Jefferson, H. F. Klein und J. F. Nixon. $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sowie $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}'(\text{CO})_3$ ($M' = \text{Cr}, \text{Mo}$) liefern mit P_4S_3 in siedendem CS_2 die orangegeleben Komplexe *cis*-(P_4S_3)₂ $\text{M}(\text{CO})_4$ (2) bzw. *cis*-(P_4S_3)₃ $\text{M}'(\text{CO})_3$ (3). (2), $M = \text{Mo}$, reagiert mit PF_3 in schlechter Ausbeute zu *cis*-(PF_3)₂ $\text{Mo}(\text{CO})_4$, bleibt aber beim Erhitzen mit wenig



Schwefel unverändert. Erst ein großer Schwefelüberschuss führt zur Bildung von P_4S_7 . Der Komplex mit Nickel⁰, $\text{Ni}(\text{P}_4\text{S}_3)_4$, bildet sich bei der Umsetzung von Bis(π -allyl)-nickel mit P_4S_3 oder aus Nickelocen. Die Koordination von P_4S_3 an das Übergangsmetallatom in diesen Komplexen wurde NMR-spektroskopisch bewiesen. / Chem. Commun. 1969, 536 / –Kr. [Rd 59]

Hexameres (HF)₆ ist nach Elektronenbeugungsuntersuchungen von J. Janzen und L. S. Bartell bei -19 und $+22^\circ\text{C}$ neben dem Monomeren und Spuren eines Dimeren ein Hauptbestandteil des gasförmigen Fluorwasserstoffs, der bei diesen Temperaturen die Zusammensetzung $\text{HF} + (\text{HF})_6$ bzw. $4.2 \text{ HF} + (\text{HF})_6$ hat. Die sechs F-Atome des $(\text{HF})_6$ bilden einen gewellten sechsgliedrigen Ring mit FF-Abständen von 2.525 (-19°C) bzw. $2.533 \pm 0.003 \text{ \AA}$ (22°C) [2.49 \AA im kristallinen HF bei -125°C]; der FFF-Winkel beträgt 104° . Wegen der großen Deformationsamplituden des Ringes werden die Konformationen zwischen Wannen- und Sesselform schnell durchlaufen. Etwa die Hälfte der FHF-Brücken ist asymmetrisch mit einer kurzen HF-Bindung, die 0.040 \AA länger als im monomeren HF ist. In den übrigen symmetrischen FHF-Brücken scheint der Wasserstoff eine Position zu bevorzugen, die nicht auf der FF-Achse liegt. / J. chem. Physics 50, 3611 (1969) / –HB. [Rd 65]

LITERATUR

The Wave Mechanics of Atoms, Molecules and Ions. Von C. J. H. Schutte. Edward Arnold (Publishers), London 1967. XIII, 502 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. 84s.

Dieses Buch soll an Studenten gerichtet sein, die ein besseres Verständnis für die mathematischen Grundlagen der heute in der physikalischen Chemie üblich gewordenen quantentheoretischen Methoden erlangen möchten. Das Buch ist in 16 Kapitel eingeteilt, wobei jedem Abschnitt mehrere Übungsbeispiele als Ergänzung zum dargestellten Stoff beigegeben wurden.

Die Kapitel befassen sich der Reihe nach mit den Grundlagen der Quantenmechanik, der Gruppentheorie und den MO-Methoden der Quantenchemie. Erst der dritte Teil des Buches enthält Anwendungen der Theorie in der Spektroskopie, wobei insbesondere die Eigenschaften der Vibrations-, Rotations- und Kernresonanzanregung von Molekülen zur Sprache kommen. Ein interessantes, obwohl etwas zu kurz

geratenes Kapitel innerhalb des umfangreichen Buches wurde den Übergangsmetall-Ionen gewidmet.

Das Buch ist ausreichend mit Tabellen und Abbildungen ausgestattet und ist damit auch als Nachschlagewerk eine wertvolle Hilfe für den lernenden Studenten. Die reichlichen Literaturzitate und Hinweise auf Originalarbeiten, deren Ergebnisse zusammengetragen wurden, sind für den interessierten Leser von großem praktischen Nutzen.

Obwohl der Autor im Vorwort sein Werk dem praktischen Chemiker empfiehlt, kann kaum von einem Lehrbuch im üblichen Sinne gesprochen werden. Die komprimierte Anordnung des Stoffes setzt eine Vertrautheit mit der Handhabung der mathematischen Formulierung voraus, die ja gerade dem praktischen Chemiker nicht eigen ist. So werden zum Beispiel auf Seite 42 die Auswahlregeln der Übergangsmomente mit Hilfe direkter Produkte von irreduziblen Darstellungen diskutiert, ohne daß die benutzte Symbolik vorher