

ZUR WEITEREN KENNNTNIS DES CHLOROPHYLLS UND DES HÄMINS XI

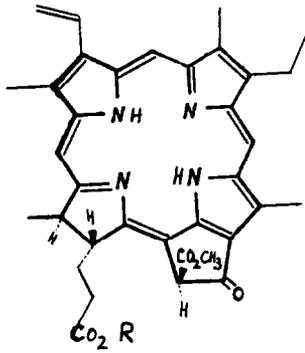
EIN WEG ZUM PROTOCHLOROPHYLL

H. H. Inhoffen und H. Biere
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Received 8 August 1966)

Über Dehydrierungen von Chlorinen bzw. Chlorin-Komplexen mit Chinonen ist schon berichtet worden (1, 2, 3). Untersuchungen (4) über die Dehydrierbarkeit von Chlorinen mit isocyclischem Fünfring (z. B. I und IV), wie ihn die Chlorophyll-Derivate besitzen, sowie deren Metallkomplexen mit Chinonen ergaben, daß Tetrachlor-o-benzochinon, 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-p-benzochinon (DDC) und 2.3-Dibrom-5.6-dicyan-p-benzochinon geeignet sind, die hochsubstituierten 2-Vinylphäoporphyrine (z. B. II und V) zu erzeugen. DDC erwies sich in unseren Fällen als am besten geeignet. Obwohl die eingesetzten Chlorine mit isocyclischem Ring ein sehr reaktives, oxydationsempfindliches Zentrum am C-Atom 10 besitzen, konnten Ausbeuten von 30 bis 40 % erzielt werden.

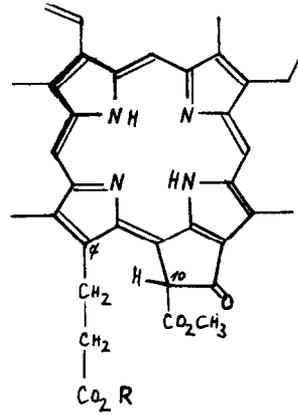
Aus Methylphäophorbid a (IV) wurde 2-Vinylphäoporphyrin a₅-dimethylester (V) dargestellt, dessen Struktur durch sein sichtbares Spektrum (Oxo-rhodotyp), IR-Spektrum, Massenspektrum, NMR-Spektrum sowie durch Analyse bewiesen und verglichen werden konnte (5, 6).



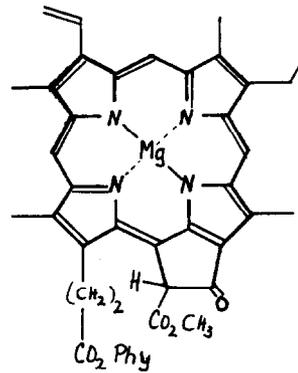
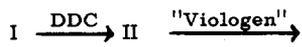
I Phäophytin a

IV Methylphäo-
phorbid a

R = Phytol

R = CH₃

II Protophäophytin

V 2-Vinyl-phäopor-
phyrin a₅-dimethyl-
ester

III Protochlorophyll

Hieraus ergibt sich ein Weg, (I \rightarrow II \rightarrow III), das als biogenetische Vorstufe des Chlorophylls erkannte Protochlorophyll (III) (7, 8, 9) partialsynthetisch herzustellen, das bislang aus etioliertem Blattmaterial oder Kürbiskernhäuten extrahiert worden war (10).

In abs. Aceton bei 10 bis 15^o C wurde I mittels DDC zu II umgesetzt.
Ausbeute: 30 % (nach Chromatographie).

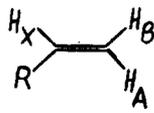
Elektronenspektrum von II (in Dioxan):

λ_{\max}	639	588	567	523	420	298	275
$\epsilon \cdot 10^{-4}$	0, 239	1, 38	1, 80	0, 85	19, 8	1, 91	2, 33

IR (CHCl₃): 3200 cm⁻¹ (NH); 2880 cm⁻¹ (CH)
1720 cm⁻¹ (CO-Ester); 1680 cm⁻¹ (CO-Keton)

C₅₅H₇₂O₅N₄ ber.: C 75,95 H 8,35 N 6,44
gef.: C 75,75 H 8,19 N 6,58

Die angegebenen NMR-Werte beschränken sich auf einige wesentliche Signale. Wie zu erwarten, sind im Spektrum von III keine N-H-Protonen zu sehen. Gemessen wurde eine 0,05 m Lösung in CDCl₃/CD₃OD mit dem internen Standard TMS. Die chemischen Verschiebungen sind in δ (ppm) angegeben.

Vinyl			
	H _X		8, 19
	H _A		6, 33
	H _B		6, 11
	C ₁₀ -H		6, 49

In II wurde unter N₂ mittels "Viologen" (11) Magnesium eingeführt (unterhalb 50^o C).

Ausbeute an III: 35 %.

Das sichtbare Spektrum von III zeigte in der Lage der Maxima die gleichen Werte wie sie schon von Koski-Smith (10) publiziert worden sind; die Extinktionskoeffizienten unserer Substanz waren nur wenig niedriger.

Im IR-Spektrum (CHCl_3) war keine wesentliche Veränderung gegenüber dem IR-Spektrum von II zu erkennen. NH-Schwingungen traten nicht auf, dagegen ein etwas breiterer Peak bei 3300 cm^{-1} , der auf H_2O schließen ließ. Weiter war bei 1660 cm^{-1} eine breite Schulter zu sehen, die auf Aggregation zurückzuführen ist (12).

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von III mit 1 n HCl wurde sofort II zurückerhalten, wie das Spektrum zeigte.

Unseres Wissens ist bisher nichts darüber bekannt, wie das natürliche Protochlorophyll am C-Atom 10 konfiguriert ist. Während bei den Chlorophyll-Derivaten durch die sterische Hinderung zwischen den Substituenten der tetragonalen C-Atome 10 und 7 trotz der leichten Enolisierbarkeit die trans-Konfiguration vorliegt, gilt dies für die entsprechenden Porphyrine II und V infolge des trigonalen C-Atoms 7 nicht mehr.

Das ORD-Spektrum von V[†]) (bei optimaler Konzentration gemessen) zeigte keine Cotton-Effekt-Kurven; geringe Abweichungen von der Nulllinie lagen innerhalb der Meßfehlergrenze.

Das ORD-Spektrum von II[†]) wies ebenfalls keine CE-Kurven auf und nur so geringe Drehwerte, daß sie nicht eindeutig als außerhalb der Meßfehlergrenze liegend angesehen werden können.^{††})

Vergleichsweise zeigten zwei enantiomere Phäoporphyrine mit spiegelbildlicher Konfiguration am C_{10} deutliche CE-Kurven. Hieraus wird gefolgert, daß III wie II als Diastereomeregemisch vorliegt.

†) Gemessen von Herrn Dr. H. Wolf.

††) Das in II vorhandene optisch aktive Phytol läßt deshalb keinen Effekt erkennen, weil die Meßkonzentration an II wegen des stark absorbierenden Chromophors niedrig gehalten werden muß.

LITERATUR

- 1) M. Calvin u. Fr. M. Huennekens, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4024 (1949)
- 2) U. Eisner u. R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1955, 3749
- 3) R. Samblebe, Dissertation Braunschweig 1966
- 4) H. Biere, Dissertation Braunschweig 1966
- 5) H. Fischer u. A. Oestreicher, Z. physiol. Chemie 262, 243 (1939-40)
- 6) S. Granick, J. Biol. Chem. 183, (1950), 713
- 7) a) N. A. Monteverde, Acta Hortae Petropolitani 13, II 201 (1894)
b) N. A. Monteverde u. W. N. Lubimenko, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg 1911, 73; 1912, 607
- 8) K. Noack u. W. Kiessling, Angew. Chem. 44, 93 (1931)
- 9) A. Stoll u. E. Wiedemann, Fortschr. d. Chem. Forschung I, 159 (1938), Springer-Verlag
- 10) V. M. Koski u. J. H. C. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3558 (1948)
- 11) A. H. Corwin u. P. E. Wei, J. Org. Chem. 27, 3344, 4285 (1962)
- 12) J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas u. H. H. Strain, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3801 (1963).