

BACTERIOCHLOROPHYLL B ¹⁾

Hans Brockmann jr. und Ingrid Kleber

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH

3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

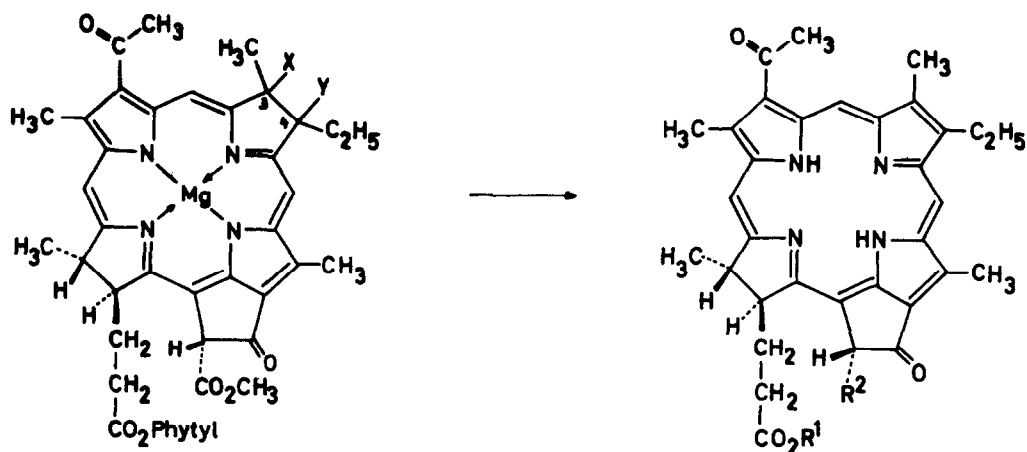
(Received in Germany 3 April 1970; received in UK for publication 24 April 1970)

Vor einigen Jahren wurde von Eimhjellen et al. ²⁾ aus Rhodopseudomonas sp. ein neues Bacteriochlorophyll isoliert und durch R_F -Werte sowie Absorptionsspektren charakterisiert. Dem Nomenklaturvorschlag der Autoren ^{2, 3)} folgend, soll dieser Farbstoff als Bacteriochlorophyll b bezeichnet werden, seine Konstitution war bisher unbekannt ⁴⁾.

Aus einem Rhodopseudomonas viridis-Stamm ⁵⁾ haben wir Bacteriochlorophyll b (1) isoliert und konnten zunächst die spektroskopischen und chromatographischen Befunde ^{2, 3)} sowie die außerordentlich leichte Zersetzlichkeit von (1) bestätigen. In Aceton gelöst wandelt sich (1) am Licht in kurzer Zeit quantitativ in eine grasgrüne, chromatographisch einheitliche Verbindung um, die wir Des-bacteriochlorophyll b (2) genannt haben.

(2) enthält Magnesium als zentralgebundenes Metall, das sich unter milder Säure-Einwirkung (0.1 n-HCl, 20°C) durch zwei Wasserstoffatome ersetzen läßt und im Hydrolysat mit Titan gelb nachgewiesen wurde. Aus (2) entsteht dabei Des-bacteriophäophytin b (3), ein Phytylester, wie die alkalische Hydrolyse ⁶⁾ und nachfolgende chromatographische Identifizierung ⁷⁾ von Phytol zeigte.

Kochen von (3) mit 4-proz. methanol. Schwefelsäure liefert schließlich Des-bacteriomethylphäophorbid b in kleinen braungrünen Rauten, $F_p = 274 - 276^\circ\text{C}$ aus Methylenchlorid/Methanol,



(1)

(2) $\Delta^{3,4}$ statt X und Y(3) $R^1 = \text{Phytyl}, R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ (4) $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ (5) $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$

das aufgrund des Schmelzpunktes sowie folgender Befunde mit 2-Acetyl-2-desvinyl-methylphäophorbid a (4)⁶⁾ identisch sein muß. 1. Entsteht aus (4) durch 48-stündiges Kochen in Pyridin 2-Acetyl-2-desvinyl-pyro-methylphäophorbid a (5), das in allen physikalischen Eigenschaften (Fp, Absorptions-, IR-, NMR-, ORD- und Massenspektrum) mit Proben von (5) aus Bacteriochlorophyll a¹⁾ und Chlorophyll a⁸⁾ identisch ist. 2. Im Massenspektrum von (4) treten neben dem Molekülion bei $m/e = 622$ (relat. Int. $\approx 100\%$) zwei starke Fragmentationen auf, die dem Verlust von Methanol [(M-32)⁺ = 45 %] bzw. dem Verlust der 10-Methoxycarbonylgruppe unter Wasserstoff-Verschiebung [(M-58)⁺ = 52 %] entsprechen. 3. NMR-spektroskopisch unterscheidet sich (4) von (5) vornehmlich durch das Fehlen der 10-CH₂-Absorption bei 5.17 ppm, dafür treten zwei neue Singuletts bei 6.26 (C-10-H) und 3.87 ppm (10-CO₂CH₃) auf.

Die bisherigen Ergebnisse beweisen also für Des-bacteriochlorophyll b die Konstitution und absolute Konfiguration (2).

Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von Bacteriochlorophyll b und Bacteriochlorophyll a sowie die der entsprechenden Phäophytine ^{2, 3)} ist nur mit einer Konstitution (1) des Bacteriochlorophylls b vereinbar, in der die Kohlenstoffatome 3 und 4 tetraedrisch substituiert sind. Vermutungen, daß X und Y in (1) zwei zueinander cis-ständige Wasserstoffe sind, stehen im Einklang mit der leichten Abspaltbarkeit von X und Y unter Dehydrierungsbedingungen, mit der Tatsache, daß das langwellige Absorptionsmaximum von (1) gegenüber dem von Bacteriochlorophyll a bathochrom verschoben ist ^{2, 9)}, und mit dem Befund, daß aus (1) beim Behandeln mit 0.1 n-HCl neben Bacteriophäophytin b und (3) auch bis zu 20 % Bacteriophäophytin a entstehen.

REFERENCES

1. Zur absoluten Konfiguration der Chlorophylle, 4. Mitteilung — 3. Mitteilung: H. Brockmann jr. und I. Kleber, Angew. Chem. 81, 626 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 610 (1969). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Unterstützung dieser Arbeit.
2. K. E. Eimhjellen, O. Aasmundrud und A. Jensen, Biochem. biophys. Res. Commun. 10, 232 (1963).
3. K. E. Eimhjellen, A. Jensen und O. Aasmundrud, Biochem. biophysica Acta 88, 466 (1964).
4. vgl. A. S. Holt, in L. P. Vernon und G. R. Seely, The Chlorophylls, Academic Press, London 1966, S. 111.
5. Für den Rhodospseudomonas viridis Stamm Nr. 2750 sowie für wertvolle Ratschläge zu dessen Kultivierung danken wir Herrn Professor Dr. N. Pfennig, Göttingen.

6. H. Fischer, R. Lambrecht und H. Mittenzwei, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 253, 1 (1938).
7. A. R. Wellburn und F. W. Hemming, Phytochemistry 5, 969 (1966).
8. H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mählop und C. -D. Mengler, Liebigs Ann. Chem. 704, 188 (1967).
9. vgl. H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1969, 1145.