

Regioselektive Ringspaltung von Bacteriochlorophyll-Derivaten durch Photooxidation

Regioselective Ring Cleavage
of Bacteriochlorophyll Derivatives
by Photooxidation

Hans Brockmann (Jr.) und Clemens Belter
Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung,
Braunschweig

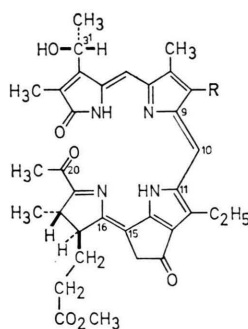
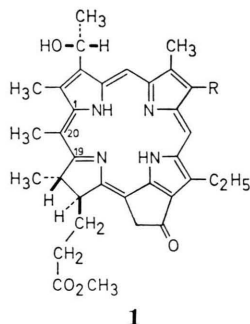
Z. Naturforsch. **34b**, 127–128 (1979);
eingegangen am 21. Oktober 1978

Bacteriochlorophyll Derivatives,
Photooxidation, Regioselective Ring Cleavage

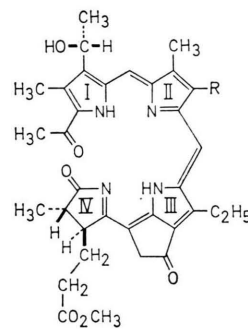
In the presence of oxygen and light magnesium free derivatives of bacteriochlorophyll c form linear tetrapyrroles by oxidative ring cleavage. The structure of these photobilins has been determined by spectroscopic methods.

Bei der chromatographischen Reinigung Magnesium-freier Derivate des Bacteriochlorophylls c, z. B. von **1**, tritt häufig ein stärker polares, rot-violettes Nebenprodukt auf, das zuerst von Uspenskaya *et al.* [1] beschrieben und später von einer englischen Arbeitsgruppe [2] und von uns [3] näher charakterisiert wurde. Wie wir fanden, entsteht der neue Farbstoff aus **1** nur im Licht und bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff; der Magnesium-Komplex von **1** reagiert unter gleichen Bedingungen in anderer Weise [4].

Das UV/VIS-Spektrum und die Lage der ^1H -NMR-Signale des rot-violetten Farbstoffes (**2**) weisen auf eine Umwandlung des Chloringrundgerüsts von **1** in ein lineares Tetrapyrrol oder in einen Makrocyclus mit unterbrochener Konjugation hin, und das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen an, daß **2** um zwei Sauerstoffatome reicher ist als die Stammverbindung **1**. IR-, MS-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren belegen neben dem Erhalt aller funktionellen Gruppen das Vorhandensein einer C-Acetylgruppe, ein Hinweis darauf, daß das von uns als Photobilin-c-methylester bezeichnete **2** ein 1.20- oder ein 19.20-seco-Derivat von **1** ist. Das Entstehen z. B. von **2a** läßt sich dann durch Singulett-Sauerstoff-Addition an die 1.20-Doppelbindung von **1** und Umlagerung eines primär gebildeten Dioxetans verstehen.



2a R = C₂H₅, n-C₃H₇, oder i-C₄H₉ **2b**



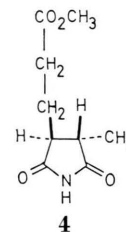
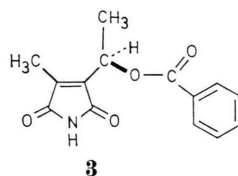
Recht schwierig war zunächst die Entscheidung, ob dem Photobilin-c-methylester die Formel **2a** oder **2b** zukommt. Die ^1H -NMR-Spektren von **2**, seinem 3¹-O-Benzoyl- und seinem 20-Oximino-Derivat gaben dazu keine Hinweise, sie schlossen allerdings das Vorliegen eines Gemisches von **2a** und **2b** aus und bewiesen somit die Regioselektivität der Photooxidation. Die Umwandlung der 20-Keto- in eine 20-Oximinogruppe bewirkte bei den ^{13}C -NMR-Spektren nur für das C-15-Resonanzsignal eine deutliche Hochfeldverschiebung (4,7 ppm), was mit **2a** besser zu vereinbaren ist als mit **2b**.

Ebenfalls für **2a** sprechen die Massenspektren von **2**. Neben Bruchstücken, die durch Abspaltung von Wasser (M-18), der Acetylgruppe (M-43) und der Propionsäureseitenkette (M-87) aus den drei Molekülonen der Massen 626, 640 und 654 (für R = C₂H₅, C₃H₇ bzw. C₄H₉) entstehen, werden drei Ionen bei m/e 419, 433 und 447 gefunden, die durch Verlust des Ringes IV (Bruch zwischen C-15 und C-16 und Wasserstoffverschiebung) aus **2a** entstehen können. Stärker ausgeprägt ist die Fragmentierung der 9.10- und der 10.11-Bindung. Die dabei resultierenden Ionen (m/e 368 und 356) enthalten die Ringe III und IV von **2a** sowie die Acetylgruppe, wie die von ihnen ausgehende weitere Abspaltung von 43 Masseneinheiten anzeigt.

Versuche, durch Chromsäure- oder Chromat-Abbau [5, 6] von 3¹-O-Benzoylphotobilin-c-methylester eine Entscheidung zwischen **2a** und **2b** zu treffen, schlugen fehl. Bei allen von uns durchge-

fürten Experimenten wurde bevorzugt die Acetylgruppe abgespalten. Aus Ring I von **2** entstand 2(1-Benzoyloxyethyl)-3-methylmaleinimid (**3**) und aus Ring IV der in seiner absoluten Konfiguration bekannte (—)-*threo*-Dihydrohämaminsäureimidmethylester (**4**) [5], $[\alpha]_{578}^{20} = -45^\circ$, $c = 0,07$ in Dioxan. Damit ist für **2a** und auch für **1** die Konfiguration (17 S, 18 S) auf chemischem Wege bewiesen.

Photooxidationen, wie die hier beschriebene, konnten inzwischen bei zahlreichen anderen 20-Methyl-substituierten Chlorophyll-Derivaten beobachtet werden [4, 7].



Diese Arbeit wurde dankenswerter Weise vom Technologieprogramm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

-
- [1] V. E. Uspenskaya, E. N. Kondrat'eva und N. K. Akulovich, Dokl. Akad. Nauk SSSR **167**, 702 (1966).
 - [2] G. W. Kenner, J. Rimmer, K. M. Smith und J. F. Unsworth, Phil. Trans. R. Soc. London B. **273**, 255 (1976).
 - [3] H. Brockmann (Jr.), Phil. Trans. R. Soc. London B. **273**, 277 (1976).
 - [4] C. Belter, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1977.
 - [5] H. Brockmann (Jr.), Liebigs Ann. Chem. **754**, 139 (1971).
 - [6] W. Rüdiger, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. **350**, 1291 (1969).
 - [7] U. Jürgens, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1978.