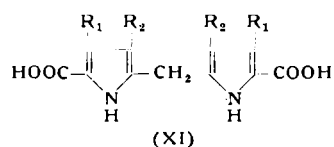
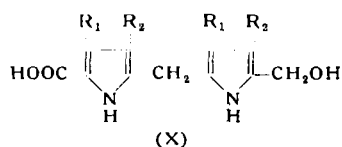


Ein solches Schema ließe vermuten, daß aus Porphobilinogen nur der Typ *I* entstehen kann, bei dem gleichsinnig jeweils die Aminomethyl-Gruppe in die  $\alpha$ -Stellung des Nachbarkerns eingreift und so die konsequent alternierende Anordnung der  $\beta$ -Substituenten verursacht. Das analoge Problem liegt der Uroporphyrin-Synthese nach Treibs und Off<sup>34)</sup> zugrunde, bei der aus einem Pyrrol (IX) Uroporphyrin *III* entsteht.

Die Autoren erklären den Vorgang damit, daß  $-\text{COOH}$  und  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ungefähr gleich schnell abgespalten werden und die Pyrrol- $\alpha$ -methingruppe mit der Methylol-Gruppe und mit Formaldehyd rascher reagiert als obige Spaltungen erfolgen. Die Carbinol-



Gruppe, die an noch intakten Pyrrol-Kernen haftet, hat dann die Wahl, entweder auf der Seite der Essigsäure- oder der Propionsäure-Gruppe teilweise abgebauter Molekeln einzugreifen. So entstehen — offenbar in etwa gleichen Mengen — zwei verschiedene Pyrromethane (X) (XI).

<sup>34)</sup> A. Treibs u. W. Off, Naturwiss. 40, 476 [1953].

<sup>35)</sup> Fischer-Orth: Chemie des Pyrrols, Leipzig 1937 Bd. II/1, 504.

Doch bedarf es spezieller Annahmen, um die Bevorzugung der Mischreaktion der Dipyrromethane (X) und (XI) vor ihrer Selbstkondensation zu begründen, wodurch allein die überwiegende Bildung des Typs *III* verständlich würde. Analoge Verhältnisse gelten auch für die Biosynthese des Uroporphyrins aus Porphobilinogen, doch scheinen weitere Überlegungen verfrüht, solange wir noch nicht wissen, ob überhaupt der Zusammenschluß zur Porphin-Molekel aus 2 Dipyrromethan- bzw. Methen-Bausteinen erfolgt oder aus 4 einzeln aneinander gereihten Pyrrol-Einheiten. Tatsache ist jedenfalls, daß auch der formal naheliegend erscheinende Weg der alternierenden Verknüpfung zum Uroporphyrintyp *I* gelegentlich im biologischen Geschehen beschränkt wird: Die große Menge Uroporphyrin, die der berühmte im Jahre 1925 verstorbene Porphyr-Patient Petry ausgeschieden hatte<sup>35)</sup>, gehörte überwiegend dem Typ *I* an.

Wenn auch die letzten Phasen des Zusammenbaues des Porphingerüsts noch Fragen offen lassen, so besitzen wir doch heute schon einen recht instruktiven Überblick über die wesentlichen Vorstufen der biologischen Häminsynthese. Das experimentelle Tatsachenmaterial hierzu wurde, gerade in letzter Zeit, in rascher Folge von vorläufigen Kurzmitteilungen veröffentlicht; man kann mit Interesse der Bekanntgabe weiterer experimenteller Einzelheiten entgegensehen. Das Thema der Biosynthese des Hämins ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie sich schwierig erscheinende Probleme elegant lösen lassen, sobald die Zeit mit neuen methodischen Voraussetzungen dafür reif geworden ist.

Eingeg. am 24. Juni 1954 [A 614]

## Die Biosynthese des Chlorophylls

Von Prof. Dr.-Ing. habil. WALTER SIEDEL

Frankfurt (M.)-Höchst, Farbwerke Hoechst AG\*)

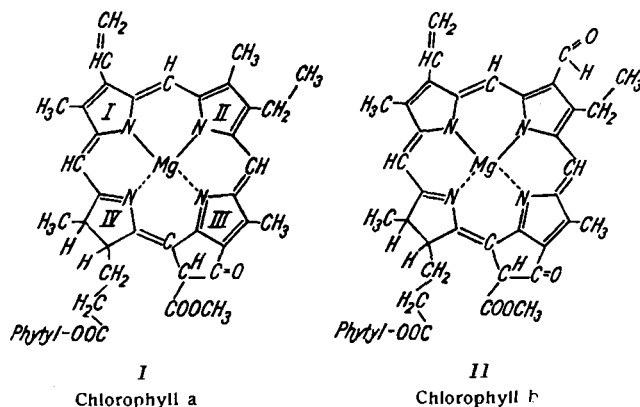
In den letzten Jahren wurden mit Hilfe der Isotopentechnik und durch die Züchtung von Chlorella-Mutanten wesentliche neue Erkenntnisse über die Chlorophyll-Synthese der lebenden Pflanze gewonnen. So ließ sich zeigen, daß Chlorophyll aus dem Protoporphyrin entsteht und dieses über die gleichen Zwischenprodukte gebildet wird wie im menschlichen und tierischen Organismus. Phylogenetisch scheint der Blutfarbstoff älter zu sein als das höher entwickelte Chlorophyll.

### Einleitung

Wie die vorstehenden Ausführungen von K. Zeile zeigen, ist das Problem der biologischen Bildung des Häms, der prosthetischen Gruppe des roten Blutfarbstoffes, als weitgehend gelöst anzusehen. Was den zweiten, gleicherart wichtigen Pyrrol-Farbstoff der Natur, das Chlorophyll, betrifft, so sind heute ebenfalls schon tiefe Einblicke in das Wesen seiner biologischen Bildung erzielt worden<sup>1)</sup>.

Selbstverständlich gehen die Versuche, Zwischenstufen der Chlorophyll-Bildung zu fassen und auf diesem Wege die einzelnen Phasen der Chlorophyll-Synthese in der Pflanze zu klären, schon viele Jahre zurück. Mit Hilfe der klassischen Methoden der organischen Chemie hat man aber nur wenig Positives erreicht und mußte den Schluß ziehen, daß die Bildung des Chlorophylls in der Pflanzenzelle sehr schnell vor sich geht. Man glaubte auch schon frühzeitig, annehmen zu dürfen, daß der Aufbau des Chlorophylls, bzw. der Chlorophylle a und b, deren Strukturen von Hans Fischer<sup>2)</sup> und seiner Schule 1939 end-

gültig im Sinne der Formeln I und II festgelegt worden sind, aus verhältnismäßig niedermolekularen Bausteinen erfolgt.



Nur eine Substanz wurde als Vorstufe des Chlorophylls gefaßt, das Protochlorophyll. Es wurde 1893 von N. A. Monteverde<sup>3)</sup> in Keimpflanzen, die im Dunkeln herangezogen worden waren, ebenso in etiolierten Pflanzen ent-

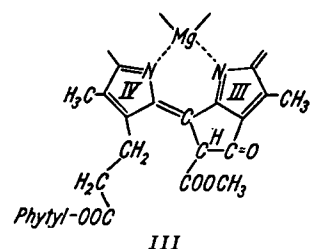
\*) Vorgetragen auf der Tagung der Hans-Fischer-Gesellschaft, am 5./6. März 1954 in München.

<sup>1)</sup> K. Egle, Naturwiss. 40, 569 [1953].

<sup>2)</sup> H. Fischer u. H. Wenderoth, Liebigs Ann. Chem. 537, 170 [1939].

<sup>3)</sup> N. A. Monteverde, Scripta horti Petropol. 13, 201 [1893].

deckt. Nachdem K. Noack und W. Kiessling<sup>4)</sup> das Protochlorophyll als ein Magnesium-Porphyrin-Derivat erkannt hatten, wurde seine Konstitution schließlich von H. Fischer, H. Mittenzwei und A. Oestreicher<sup>5)</sup> als die eines Magnesiumsalzes des Vinylphäoporphyrin  $\alpha_5$ -phytylesters (III) aufgeklärt. Durch Teilsynthese konnte diese Strukturannahme auch bestätigt werden.



III  
Protochlorophyll a = Vinylphäoporphyrin  $\alpha_5$ -phytyl ester

Damit war gezeigt, daß sich das Protochlorophyll vom Chlorophyll a lediglich durch den Mindergehalt an den beiden Wasserstoff-Atomen im Kern IV unterscheidet, und daß der Übergang des Protochlorophylls zum Chlorophyll a nur in der Hydrierung des Kernes IV besteht. Ob dieser Vorgang bei den im Licht ergrünenden Pflanzen ein photochemischer Prozeß ist, ist noch ungewiß, denn unter den höheren Pflanzen können z. B. die Coniferen-Keimlinge auch in vollkommener Dunkelheit Chlorophyll bilden, in geringem Maße auch im Dunkeln herangezogene Haferkeimlinge. Man darf wohl vielmehr annehmen, daß der Hydrierungsprozeß ein allgemeiner enzymatischer Vorgang ist, der, wenn er unter Lichteinwirkung verläuft, lediglich durch die absorbierten Lichtquanten ausgelöst wird<sup>6)</sup>. Da durch starke Abkühlung der Keimpflanzen eine Neubildung von Protochlorophyll verhindert wird, war es J. H. C. Smith<sup>7)</sup> möglich, an etiolierten Gerstenkeimlingen durch Belichten bei 0 °C die quantitative Umwandlung des Protochlorophylls in Chlorophyll zu beweisen. (Über den Einfluß der Temperatur auf die Chlorophyll-Bildung s. a. S. 738).

Durch Untersuchungen von A. Seybold und K. Egle<sup>8)</sup> ist im übrigen gezeigt worden, daß das Protochlorophyll chromatographisch in zwei Komponenten zerlegbar ist. Sie werden als Protochlorophyll a und b bezeichnet. Wenn es auch nicht gelungen ist, die b-Komponente rein darzustellen, so wird doch an eine genetische Beziehung der beiden Protochlorophylle zu den beiden Chlorophyll-Komponenten a und b gedacht.

Nach einer etwa zehnjährigen Pause in der Erforschung der Biosynthese des Chlorophylls gelang es nunmehr zwei amerikanischen Arbeitskreisen unter Verwendung moderner Forschungsmethoden, die Kenntnisse über die natürliche Entstehung des Chlorophylls bedeutend zu erweitern. Die eine Forschergruppe um K. I. Altman und K. Salomon (Department of Radiation Biology and Biochemistry, University of Rochester N.Y.) verwertete die Isotopentechnik als analytisches Hilfsmittel, die andere Arbeitsgruppe um S. Granick (Rockefeller Institute for Medical Research, New York) stellte die „biochemische“ Mutation eines pflanzlichen Organismus in den Dienst ihrer Untersuchungen. Beide Gruppen legten ihren Experimenten das gleiche Standardobjekt, die einzellige Grünalge *Chlorella vulgaris*, zugrunde, die sich leicht auf anorganischen Nährböden unter Zusatz von Glucose züchten läßt.

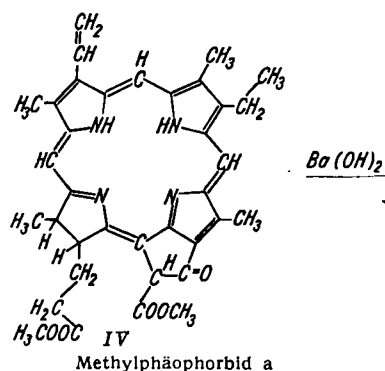
### Untersuchungen mit <sup>14</sup>C

In Anlehnung an die Arbeitsmethode bei der Aufklärung der biologischen Synthese des Häm (vgl. vorstehende Zusammenfassung sowie<sup>9)</sup>) konnten R. J. Della Rosa, K. I.

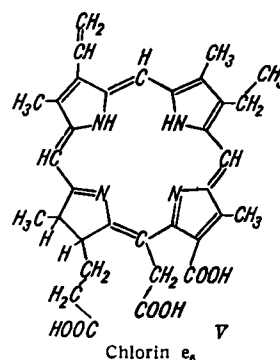
Altman und K. Salomon<sup>10)</sup> zeigen, daß die *Chlorella vulgaris* in einer Nährlösung, die Acetat und Glycin enthält, beide markiert mit <sup>14</sup>C, ein radioaktives Chlorophyll bildet. Damit ist bewiesen, daß der Aufbau des Chlorophylls in der Natur seinen Ausgang von denselben kleinen Bausteinen, Essigsäure und Glycin nimmt, wie der des Häm bzw. Protoporphyrins. Dabei darf man auch hier annehmen, daß die Bildung des Porphyrin-Gerüsts auf dem Wege: Citronensäure-Cyclus — Succinyl-Co-Enzymkomplex — Aminolävulinsäure — Porphobilinogen — Porphyrin —, vor sich geht.

Ein Unterschied ist allerdings beobachtet worden. Während beim Protoporphyrin bzw. beim Häm die Carboxyl-Gruppe des Glycins nicht zum Aufbau verwendet wird, stellten Della Rosa, Altman und Salomon fest, daß beim Chlorophyll auch der Einbau des Kohlenstoffatoms der Glycin-Carboxyl-Gruppe vorgenommen wird, und zwar findet sich bei den Isotopenversuchen dieses Kohlenstoffatom in der Ester-Methyl-Gruppe am Carboxyl des isocyclischen Ringes wieder. Die Bestimmung der Aktivität dieses Methyl-C-Atoms wurde so vorgenommen, daß die Chlorophylle in die Methylphäophorbide a (IV) und b übergeführt wurden. Mit Bariumhydroxyd wurde dann das Methylphäophorbid a zum Chlorin e<sub>8</sub> (V) unter Aufspaltung des isocyclischen Ringes verseift. Der Vergleich der <sup>14</sup>C-Aktivitäten bei Methylphäophorbid a und Chlorin e<sub>8</sub> ergab, daß der aktive Methyl-Rest 25% der gesamten <sup>14</sup>C-Aktivität des Methylphäophorbids enthält.

Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchung ist die Feststellung, daß das Chlorophyll b gleichzeitig mit dem Chlorophyll a gebildet wird, und daß nicht, wie man bisher annahm, das Chlorophyll b aus der a-Komponente entsteht. In den von beiden Komponenten abgeleiteten Methylphäophorbiden ist nämlich die <sup>14</sup>C-Isotop-Konzentration gleich. Würde Chlorophyll b aus der a-Komponente entstehen, dann hätte auf alle Fälle eine Isotopen-„Verdünnung“ eintreten müssen.



Nach der Feststellung, daß das Chlorophyll aus denselben Molekelbausteinen aufgebaut wird wie der Blutfarbstoff, war nunmehr zu klären, ob die weiteren Synthese-Phasen in der pflanzlichen Zelle denen der Häm-Synthese entsprechen, insbesondere, ob auch hier das Uroporphyrin und schließlich das Protoporphyrin gebildet werden.



Daß die pflanzlichen Zellen die Fähigkeit haben, die prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffes zu synthetisieren,

<sup>10)</sup> R. J. Della Rosa, K. I. Altman u. K. Salomon, J. biol. Chemistry 202, 771 [1953].

<sup>4)</sup> K. Noack u. W. Kiessling, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 182, 13 [1929]; 193, 97 [1930].

<sup>5)</sup> H. Fischer, H. Mittenzwei u. A. Oestreicher, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 257, IV [1939]; H. Fischer u. A. Oestreicher, ebenda 262, 243 [1940]; vgl. A. Stoll u. E. Wiedemann, Fortschr. Chemie organ. Naturstoffe 7, 159 [1938] (Wien).

<sup>6)</sup> S. Granick, Annu. Rev. Plant Physiol. 2, 115 [1951].

<sup>7)</sup> J. H. C. Smith, Arch. Biochemistry 19, 449 [1948].

<sup>8)</sup> A. Seybold u. K. Egle, Planta 29, 119 [1938].

<sup>9)</sup> W. Siedel: Der Stoffwechsel der Porphyrine, Physiologische Chemie II, 1, S. 1221ff. (herausgeg. von B. Flaschenträger u. E. Lehnartz), Springer-Verlag Heidelberg. Erscheint demnächst.

ist schon lange bekannt. So haben bereits *H. Fischer* und *H. Fink*<sup>11)</sup> aus Hefezellen neben Koproporphyrin Hämin isoliert. Freies Protoporphyrin wurde von *H. Fischer* und Mitarbeitern<sup>12)</sup> schließlich auch in zahlreichen Pflanzen, wie Erbsen, Mais, Brennnesseln, Kartoffeln, Runkelrüben, sowie in Eschen- und Ahornblättern aufgefunden. Auch ungekeimte Gerste, Hafer und Mandeln enthalten Protoporphyrin (*O. Schumm*<sup>13)</sup>). Eisenhaltige Porphyrine, die sich vom Protoporphyrin ableiten, wie die Cytochrome, die Cytochromoxydase, die Katalase und die Peroxydase sind in allen Pflanzenzellen enthalten.

Ein interessanter Befund aus der neueren Zeit ist die Isolierung eines Hämoglobins aus den Wurzelknöllchen der Leguminosen durch *A. I. Virtanen*<sup>14)</sup>. Diese als Leghämoglobin bezeichnete Substanz enthält ebenfalls das Protoporphyrin und unterscheidet sich lediglich in der Eiweißkomponente vom Hämoglobin des Blutes.

### Ergebnisse an *Chlorella*-Mutanten

Während sich aus diesen Porphyrin-Befunden eine direkte Beziehung zum Chlorophyll allerdings nicht ableiten läßt, beweisen nun die Untersuchungen von *S. Granick* und Mitarbeitern eindeutig, daß einerseits das Chlorophyll aus dem Protoporphyrin gebildet wird und daß andererseits dieses über die gleichen Zwischenprodukte synthetisiert wird wie im menschlichen und tierischen Organismus.

Wie schon erwähnt, basieren die Arbeiten von *Granick* auf der Erzeugung „biochemischer“ Mutanten der *Chlorella vulgaris*, und zwar entweder durch Einwirkung von Röntgenstrahlen oder von UV-Licht. Dabei werden *Chlorella*-Typen erhalten, die nicht mehr ergünen, und bei denen durch Blockierung enzymatischer Reaktionsketten eine Anhäufung von Zwischenprodukten der Chlorophyll-Synthese eingetreten ist. Je nach dem Ort der Unterbrechung des normalen Synthese-Verlaufs, werden die verschiedenen Zwischenprodukte erfaßbar.

So erhielt *S. Granick*<sup>15)</sup> durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf *Chlorella*-Kulturen eine Mutante, der die Bezeichnung *W<sub>5</sub>B* gegeben wurde. Die Zellen dieser Mutante, die zwei- bis dreimal größer sind als die ursprünglichen, produzieren einen braunen Farbstoff, der als Protoporphyrin identifiziert werden konnte. Damit ist der Beweis erbracht worden, daß die Biosynthese des Chlorophylls tatsächlich über das Protoporphyrin (VIII) (entspr. Mg-Protoporphyrin IX) verläuft.

Mit Hilfe der *Chlorella*-Mutante *W<sub>5</sub>B* 17, die durch UV-Bestrahlung der Type *W<sub>5</sub>B* erzeugt wurde, konnten nun *L. Bogorad* und *S. Granick*<sup>16)</sup> im vergangenen Jahre zeigen, daß wie bei der Häm-Synthese auch beim Chlorophyll als Vorstufe des Protoporphyrins das Uroporphyrin III (VI) auftritt. Aus den hellbraunen Kolonien dieser *W<sub>5</sub>B*-17-Mutante wurde mit Aceton-Salzsäure ein Porphyrin-Gemisch isoliert, das mittels der Methoden der Papierchromatographie<sup>17)</sup> und der Gegenstromverteilung<sup>18)</sup> für Porphyrine in die einzelnen Komponenten zerlegt werden konnte. Es zeigte sich, daß das Farbstoffgemisch Porphyrine mit 2,3,4,5,6,7 und 8 Carboxyl-Gruppen enthält.

<sup>11)</sup> *H. Fischer* u. *H. Fink*, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 140, 57 [1924].

<sup>12)</sup> *H. Fischer* u. *H. Hilmer*, ebenda 153, 167 [1926]; *H. Fischer* u. *F. Schwerdtel*, ebenda 159, 120 [1926].

<sup>13)</sup> *O. Schumm*, ebenda 152, 147 [1926]; 154, 171 [1926]; 158, 77 [1926].

<sup>14)</sup> *A. I. Virtanen*, diese Ztschr. 65, 1 [1953].

<sup>15)</sup> *S. Granick*, J. biol. Chemistry 172, 717 [1948]; vgl. auch *H. Gilder* u. *S. Granick*, J. gen. Physiol. 31, 103 [1947].

<sup>16)</sup> *L. Bogorad* u. *S. Granick*, J. biol. Chemistry 202, 793 [1953].

<sup>17)</sup> *R. E. H. Nicholas* u. *C. Rimington*, Scand. J. Clin. Lab. Invest. 1, 12 [1949].

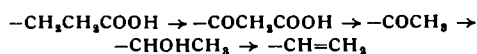
<sup>18)</sup> *S. Granick* u. *L. Bogorad*, J. biol. Chemistry 202, 781 [1953].

Die vorherrschenden Porphyrine sind diejenigen mit zwei Carboxyl-Gruppen, wobei solche mit einer und mit zwei Vinyl-Gruppen und schließlich solche ohne Vinyl-Gruppen auftreten.

Aus diesem Befund geht hervor, daß bei der natürlichen Chlorophyll-Synthese wie bei der Blutfarbstoff-Synthese zuerst das Uroporphyrin III (VI) gebildet wird und daß dessen Carboxyl-Gruppen dann schrittweise bis zu dem Produkt mit zwei Carboxyl-Gruppen, also zwei Propionsäure-Gruppen, abgebaut werden. Dieses letztere Porphyrin wird dann unter Ausbildung der beiden Vinyl-Gruppen in das Protoporphyrin übergeführt.

Unabhängig von diesen Untersuchungen wurde von *H. Goodwin* und Mitarbeitern<sup>19)</sup> das Uroporphyrin in den zytoplasmatischen Körperchen bestimmter Epidermiszellen verschiedener Wickenarten entdeckt. Allerdings war damit noch nicht bewiesen, daß dieses Porphyrin mit der Chlorophyll-Synthese im Zusammenhang stehen könnte.

Bei der Untersuchung des Porphyrin-Gemisches aus der zuletzt genannten *Chlorella*-Mutante *W<sub>5</sub>B* 17 wurde von *S. Granick* und Mitarbeitern<sup>20)</sup> noch eine weitere interessante Feststellung gemacht: Das oben erwähnte Porphyrin, das zwei Carboxyl-Gruppen, jedoch keine Vinyl-Gruppe besitzt, konnte als Hämatoporphyrin (VII) identifiziert werden, also als ein Porphyrin mit zwei Oxyäthyl-Gruppen an Stelle der Vinyl-Gruppen des Protoporphyrins. Damit ist bei der Biosynthese des Chlorophylls eine Zwischenstufe aufgefunden worden, die beim Häm noch der Beobachtung entgangen ist. Die Isolierung des Hämatoporphyrins auf dem Syntheseweg vom Uroporphyrin zum Protoporphyrin gibt uns nun auch zum ersten Male einen Einblick in den Chemismus der Vinyl-Gruppen-Bildung im Porphyrin. Nach der Auffindung der Oxyäthyl-Gruppe als Vorstufe der Vinyl-Gruppe ist heute die Annahme gestattet, daß sich der Übergang von der Propionsäure-Seitenkette zur Vinyl-Gruppe auf dem Wege der  $\beta$ -Oxydation entsprechend dem Schema vollzieht:



Ohne Zweifel darf man diese Annahme auch auf den Mechanismus der Häm-Synthese übertragen.

Während nun beim Blutfarbstoff mit der Bildung des Protoporphyrins und dem Einbau des Eisenatoms der Aufbau der prosthetischen Gruppe beendet ist, sind zur Bildung der Chlorophyll-Molekel noch einige Umformungen am Protoporphyrin nötig. Diese sind nun ebenfalls auf dem Wege über *Chlorella*-Mutanten geklärt worden. So gelang es *S. Granick*<sup>21)</sup> aus der *Chlorella*-Mutante 60 das Magnesium-Protoporphyrin (IX) zu isolieren und zu zeigen, daß auch auf dem Synthesewege zum Chlorophyll das Protoporphyrin die Stufe ist, bei der das Metallatom in das Porphyrin-Gerüst eingebaut wird. Schließlich konnte *S. Granick*<sup>22)</sup> aus der hellgrünen durch Röntgenstrahlen erzeugten *Chlorella*-Mutante 31a das Magnesium-Vinylphäoporphyrin *a<sub>5</sub>* (X) isolieren.

Ob auf dem Wege vom Mg-Protoporphyrin zum Mg-Vinylphäoporphyrin *a<sub>5</sub>* noch einige Zwischenstufen isoliert werden können, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen. Tatsächlich sind ja in der Reaktionsfolge IX—X noch etwa vier Phasen anzunehmen: 1.) die Hydrierung der einen Vinyl-Gruppe zur Äthyl-Gruppe, 2.) die Oxydation der Propionsäure-Seitenkette am Kern III, 3. die Veresterung mit Methanol und 4.) die Cyclisierung zum Cyclopentanon-Ring.

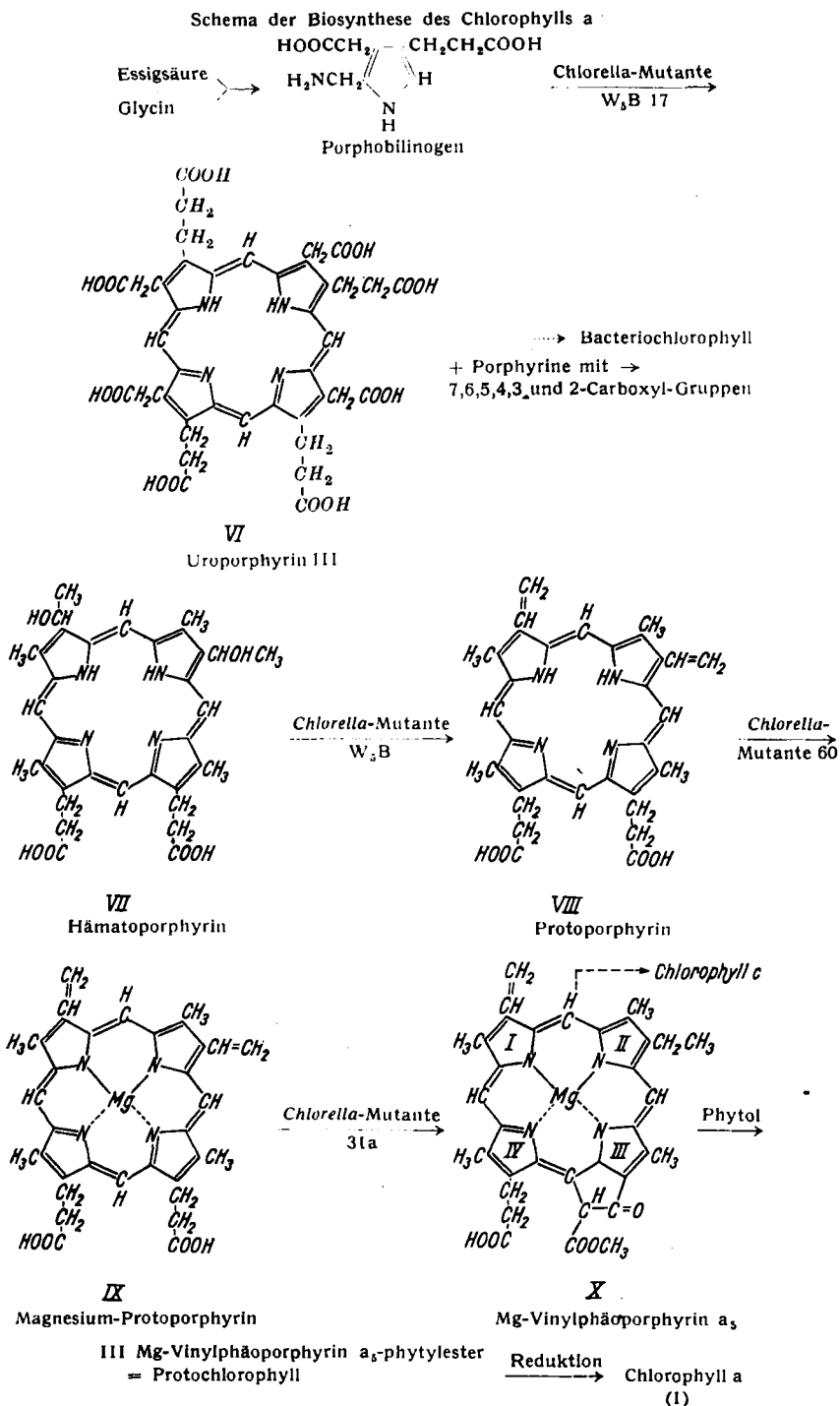
<sup>19)</sup> *H. Goodwin*, *V. M. Koski* u. *O. v. H. Owens*, Amer. J. Bot. 38, 629 [1951].

<sup>20)</sup> *S. Granick*, *L. Bogorad* u. *H. Jaffe*, J. biol. Chemistry 202, 801 [1953].

<sup>21)</sup> *S. Granick*, ebenda 175, 333 [1948].

<sup>22)</sup> *S. Granick*, ebenda 183, 713 [1950].

Die letztere *Chlorella*-Mutante 31a bildet nun unter geeigneten Temperaturbedingungen (über 6 °C) Chlorophyll. Das heißt, daß das Mg-Vinylphäoporphyrin  $a_8$  mit Phytol zum Protochlorophyll (III) verestert und schließlich im Kern IV hydriert worden ist. Hierbei scheint die Temperatur eine besondere Rolle zu spielen. So wurde



beobachtet, daß bei niedriger Temperatur (etwa 0 °C) das im Dunklen gebildete Mg-Vinylphäoporphyrin  $a_8$  bei Belichtung verschwindet, ohne daß Chlorophyll-Bildung eintritt. Man nimmt deshalb an, daß bei tiefer Temperatur die Veresterung des Mg-Vinylphäoporphyrin  $a_8$  mit Phytol nicht eintritt und daß das nichtveresterte Porphyrin im Lichte instabil ist und zerstört wird. Dieses Phänomen kann bei manchen spätkeimenden Gemüsearten im Herbst beobachtet werden. Infolge der häufig niederen Temperaturen in dieser Jahreszeit bilden die Keimlinge oft kein Chlorophyll mehr und bleiben weiß bzw. farblos.

## Ausblick

Wenn somit der Weg der natürlichen Chlorophyll-Synthese (vgl. Schema) in seinen wesentlichen Phasen klargelegt ist und manche Vorstellung, die man sich schon länger von dem Chemismus dieses Geschehens gemacht hatte, bestätigt worden ist, so sind doch noch einige wichtige Fragen zu klären. So ist vor allem die Rolle des Eisens noch unbekannt, das in minimalen Grenzdosen für die Chlorophyll-Bildung unentbehrlich ist. Ungeklärt ist auch noch der Bildungsmechanismus der Formyl-Gruppe des Chlorophylls b. Dagegen kann man sich bei dem Bacteriochlorophyll, das die Purpurbakterien und Chlorobakterien zur Photosynthese befähigt und das im Kern I an Stelle der Vinyl-Gruppe eine Acetyl-Gruppe und im Kern II zwei weitere  $\beta$ -ständige Wasserstoff-Atome besitzt<sup>23)</sup>, vorstellen, daß sein Syntheseweg bereits vor der Bildung des Protoporphyrins abzweigt. Tatsächlich müssen wir ja die Acetyl-Gruppe, wie auf Seite 737 beschrieben ist, als Vorstufe der Oxyäthyl-Gruppe und Vinyl-Gruppe betrachten.

Das Chlorophyll c, das in neuerer Zeit von H. H. Strain<sup>24)</sup> und von S. Granick<sup>25)</sup> bearbeitet worden ist, steht dem Protochlorophyll näher als dem Chlorophyll, denn seine Konstitution ist die eines Magnesium-Phäoporphyrins, das den isocyclischen Pentanonring, jedoch kein Phytol enthält.

Abschließend sei noch die besondere Bedeutung der geschilderten Forschungsergebnisse für die Phylogenie der Pyrrol-Farbstoffe hervorgehoben, also für das Problem der zeitlichen Aufeinanderfolge vom Häm und Chlorophyll in der Entwicklungsgeschichte der Organismen. Angesichts der Synthesewege von Häm und Chlorophyll liegt es nahe, den Blutfarbstoff als den phylogenetisch älteren Farbstoff zu betrachten, wie es H. Fischer<sup>26)</sup> schon vor Jahren postuliert hat. H. Fischer verwies dabei darauf, daß Cytochrom und Häm auch in Chlorophyll-freien Pflanzen vorkommen und ein Pflanzenwachstum ohne Eisen nicht möglich ist. Hieraus ginge hervor, daß es auf unserem Planeten eine Zeit gegeben haben muß, in der ein Leben ohne Chlorophyll-führende Pflanzen möglich war. K. Egle<sup>27)</sup> vermutet für diese Epoche die Existenz von Organismen, die kohlenstoff-autotroph gewesen sind und die bei einem Besitz von Zellhäminen die

Energie zur Reduktion des aufgenommenen Kohlendioxyds durch chemische Umsetzungen gewonnen haben, also eine Chemosynthese vollzogen, wie etwa die heute noch weit verbreiteten eisenfreien und farblosen Schwefelbakterien.

Eingeg. am 19. Juli 1954 [A 615]

<sup>23)</sup> H. Mittenzwei, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 275, 93 [1942].

<sup>24)</sup> H. H. Strain, W. M. Manning u. G. Hardin, J. biol. Chemistry 148, 655 [1943].

<sup>25)</sup> S. Granick, ebenda 179, 505 [1949].

<sup>26)</sup> H. Fischer u. H. Orth: Chemie des Pyrrols, 11, 2, S. 37, Leipzig 1940.

<sup>27)</sup> K. Egle, Naturwiss. 40, 575 [1953].