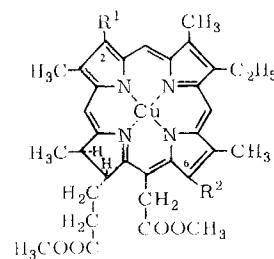


Acetylierungsreaktionen an Chlorinen, zugleich ein Beitrag zur Münchener Chlorophyll-Chemie

H. H. Inhoffen, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 27. Januar 1964

Durch Behandeln von 2-Desvinyl-isochlorin e₄-dimethyl-ester-Cu-Komplex (*1a*) mit SnCl₂ (2H₂O) und Acetanhydrid bei 100 °C (10 min) erhielten H. Fischer und Mitarbeiter [1] das 2,6-Diacetyl-Derivat (*1b*). Nach Stehenlassen des entkupferten (*1b*) in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur wurde die 2-Monoacetyl-Verbindung (*1c*) (Cu-frei) in 5 % Ausbeute isoliert. Hieraus schloß Fischer, daß eine partielle Entacetylierung in 6-Stellung möglich sei. (*1c*) ist bei den Versuchen von Strell zur Chlorophylla-Synthese ein wichtiges Zwischenprodukt.



(*1a*): R¹ = R² = H

(*1b*): R¹ = R² = COCH₃

(*1c*): R¹ = COCH₃; R² = H

(*1d*): R¹ = H; R² = COCH₃

Bei der Nachprüfung dieser Angaben hat sich herausgestellt, daß bei der Acetylierung von (*1a*) unter den Fischer-Bedingungen (*1b*) und (*1c*) gebildet werden, und zwar im Verhältnis 4:1. Reines (d. h. von (*1c*) freies) (*1b*) ließ sich nicht nach H. Fischer in 6-Stellung partiell entacetylieren. Auch erheblich stärkere Bedingungen, wie konz. wäßrige Salzsäure bei Zimmertemperatur sowie bei 100 °C, waren ohne Einfluß auf die 6-Acetyl-Gruppe in (*1b*).

Wird (*1a*) bei 0 °C acetyliert (60 Min.), so läßt sich in 70 % Ausbeute eine neue Monoacetyl-Verbindung isolieren, die – nach Entkupferung mit konz. HCl/Eisessig – auf Grund umfangreicher Deuterierungs-Versuche im Zusammenhang mit Kernresonanz-Messungen als 6-Monoacetyl-Verbindung (*1d*) (ohne Cu) angesprochen werden kann. (*1d*) wird unter Fischer-Bedingungen in das bekannte Gemisch von (*1b*) und (*1c*) umgewandelt.

Acetyliert man (*1a*) bei 100 °C unter zwischenzeitlichem Wasser-Zusatz (1 Mol H₂O auf 1 Mol Ac₂O nach 5 min), so gelangt man zu (*1c*) in 90 % Ausbeute.

Aus (*1b*), (*1c*) und (*1d*) wurden auch die Cu-freien Chlorine dargestellt. [VB 793]

Gegenwärtiger Stand der Untersuchungen über den Chemismus der Photosynthese

H. H. Inhoffen, Braunschweig [2]

Vortragsreihe: Energie-Direkt-Umwandlung, am 31. Januar 1964 in Essen [3]

14 Tage alte, lebende, etiolierte Maispflanzen wurden monochromatisch bestrahlt (Bandbreite 1 mμ). Als Lichtquellen dienten Bauer-Xenon-Lampen BL 9 X, zur Lichtzerlegung Monochromatoren D 96 von Hilger und Watts mit Schwerflintglasprismen.

[1] H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Baláž, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 (1944).

[2] Nach Arbeiten mit R. Jonas.

[3] Weitere Referate dieser Reihe s. Chemie-Ing.-Techn. 36, 402 (1964).

Bei kurzzeitiger Bestrahlung (1–10 min) mit allen Wellenlängen zwischen 380 und 720 mμ wandeln sich die in etiolierten Pflanzen vorhandenen geringen Mengen Protochlorophyll a in Chlorophyll a um. Besonders starke Chlorophyll-Bildung wird durch Bestrahlung mit Licht von 400 bis 500 mμ und von 600 bis 700 mμ hervorgerufen, während die Carotinoid-Bildung vor allem durch Bestrahlung im blauen Bereich erfolgt. Diese Ergebnisse werden durch längere Bestrahlung (7 und 14 Std.) bestätigt; hierbei ist sichtbares Ergrünen der bestrahlten Fläche zu beobachten.

Für eine erste Bestimmung der a priori im etiolierten Blatt vorhandenen sowie der durch monochromatische Bestrahlung gebildeten Blattpigmente wurde die Lichtabsorption im lebenden Blatt mit einem CARY-Spektrophotometer gemessen. Da es zunächst bei den Versuchen im wesentlichen auf die Änderung des Pigmentgehalts ankam, genügten die in vivo gemessenen Relativwerte. Infolge der Reflexion und Streuung des parallel einfallenden Lichts läßt sich der absolute Pigmentgehalt durch eine Absorptionsmessung in vivo nicht ohne weiteres bestimmen. Vergleichsmessungen an etwa 300 Maispflanzen zeigten, daß die Lage der Extremwerte bei den Absorptionsspektren nahezu konstant ist. Das Absorptionsspektrum grüner Maispflanzen weist zwei Maxima bei 678 und 436 mμ auf, die den Absorptionen des Chlorophylls a bei 662 und 430 mμ in Äther entsprechen. Eine Schulter bei 480 mμ deutet auf die Anwesenheit von Carotinoiden hin. Die Spektren etiolierter Maisblätter zeigen zwischen 600 und 700 mμ entsprechend der geringen a priori-Konzentration an Protochlorophyll nur ein kleines Maximum zwischen 635 und 650 mμ. Im blauen Bereich treten drei ausgeprägte Maxima bei 480, 450 und 426 mμ auf, die im wesentlichen auf Carotinoid-Absorptionen zurückzuführen sind. Das Maximum bei 450 mμ enthält auch noch die Hauptabsorptionsbande des Protochlorophylls, die nach Shibata in etiolierten Bohnenblättern bei 449 mμ liegt. Zur Bestimmung des relativen Pigmentgehaltes etiolierter Maisblätter wurden folgende Maxima gewählt: Chlorophyll a 678 mμ, Protochlorophyll 650 mμ, Carotinoide 480 mμ.

Die exakte Bestimmung der in den Maisblättern enthaltenen Pigmente wurde dünnenschichtchromatographisch durchgeführt, wobei aus grünen Blättern vier gelbe und zwei grüne Zonen erhalten wurden. Die Dünnschichtchromatographie der ätherischen Extrakte etiolierter Maisblätter ergab zunächst dieselben vier Carotinoide, die auch in Extraktten grüner Blätter nachgewiesen worden waren, sowie geringe Mengen an Protochlorophyll. Daneben traten im R_F-Bereich der Carotinoide zwei weitere Verbindungen auf. [VB 803]

Die biologische Verwertung des Milchzuckers

K. Wallenfels, Freiburg/Brsg.

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main, am 30. Januar 1964 [1]

1. Lactose kommt in freier Form, so weit wir wissen, nur in der Milch vor. Man kann sie daher als Produkt der Evolution der Säugetiere betrachten. Ihre kompliziert regulierte Verwertung als Kohlenstoffquelle für Colibakterien erscheint dann als Folge des Prozesses der Anpassung eines Symbionten an den Wirt. Man kann annehmen, daß sie vom höheren Organismus nach denselben Prinzipien verwertet wird wie von Bakterien.

2. Die Verwertung der Lactose durch Colibakterien wird genetisch reguliert und durch die Konstitution der lac-Region im Chromosom der Bakterienzelle bestimmt. Diese Region besteht aus den Abschnitten i o z y A, von denen z, y, A Strukturgene [2] repräsentieren und die Synthese von enzymatisch wirksamen Proteinen bewirken. Bisher wurden nur die Produkte des z- und A-Gens, β-Galaktosidase bzw. Galaktosid-Transacetylase isoliert und kristallisiert. Der locus i

[1] Gleichfalls vorgetragen im Institut Pasteur, Paris, am 15. Februar 1964.