

- [1] I. D. Eubanks u. J. J. Lagowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 2425 (1966).
 [2] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).
 [3] H. Nöth u. W. Regnet, Z. anorg. allg. Chem. 352, 1 (1967).
 [4] H. Nöth u. P. Konrad, unveröffentlichte Untersuchungen.

Wechselwirkungen zwischen Chlorophyll und Wasser [1]

Von J. J. Katz und K. Ballschmiter [1*]

Es ist bekannt^[2-4], daß Wechselwirkungen zwischen Chlorophyll und Wasser bestehen, aber Einzelheiten blieben bisher ungeklärt. IR-^[5] und NMR-spektroskopische^[6] Untersuchungen haben ergeben, daß die Koordinationszahl des zentralen Magnesiumatoms im Chlorophyll immer größer als 4 ist und gewöhnlich 5 beträgt^[7]. In Lösungsmitteln, die Elektronendonatoren sind, liegt das Chlorophyll monomer vor mit Lösungsmittelmolekülen in axialer Stellung. In unpolaren Lösungsmitteln wird der koordinativ ungesättigte Zustand des Magnesiums entweder durch Wechselwirkung mit Nucleophilen^[7] aufgehoben oder durch Koordination des Ketsauerstoffs eines Chlorophyllmoleküls mit dem Magnesiumatom eines anderen, so daß Chlorophyll-Dimere entstehen. Wasser kann sich als Nucleophil dem Magnesiumatom im Chlorophyll koordinieren. Die Folgen dieser Wechselwirkung hängen von der Konzentration des Chlorophylls und der Art des unpolaren Lösungsmittels ab.

In CCl₄, CHCl₃ oder Benzol, die den Porphyrinring gut solvatisieren sollten, desaggregiert Wasser die Chlorophyll-Dimere (bei Chlorophyll-Konzentrationen unterhalb 10⁻² M) zu Chl·H₂O oder Chl·2H₂O. Infolge der schlechten Löslichkeit des Wassers in den genannten Lösungsmitteln ist das Ausmaß dieser Desaggregation bei höheren Chlorophyll-Konzentrationen gering. In Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, Alkylcyclohexanen, Dodecan oder Hexadecan, die im allgemeinen schlechte Lösungsmittel sind, die Phytylkette des Chlorophylls aber gut solvatisieren sollten, werden die Chlorophyll-Dimere unterhalb einer Chlorophyll-Konzentration von etwa 10⁻⁵ M durch Wasser ebenfalls desaggregiert. Bei höheren Konzentrationen bilden sich dagegen Chlorophyll-Wasser-Micellen kolloider Dimensionen, in denen an Magnesium koordiniertes Wasser als aggregierendes Agens wirkt.

In Tabelle 1 sind die IR-Banden von Chlorophyll a in einigen unpolaren Lösungsmitteln zusammengestellt. In allen

Solventien findet man für wasserfreies Chlorophyll ein Spektrum mit einer charakteristischen Aggregationsbande bei 1650–1660 cm⁻¹ und der Bande der freien Ketogruppe bei 1695 cm⁻¹^[8]. Hydratisiertes Chlorophyll in CCl₄, CHCl₃ oder Benzol zeigt im wesentlichen ebenfalls das gleiche Spektrum, doch ist die Bande bei 1695 cm⁻¹ stärker, was für eine teilweise Desaggregation spricht. In aliphatischen Lösungsmitteln dagegen findet man eine kräftige Bande bei 1638 cm⁻¹, während die Absorption bei 1695 cm⁻¹ sehr schwach ist. Wir schreiben die Bande bei 1638 cm⁻¹ dem Ketsauerstoff im Ring V zu, der durch eine Wasserstoffbrücke mit dem an das zentrale Magnesiumatom eines anderen Chlorophyllmoleküls koordinierten Wasser verbunden ist: $\text{>C=O}\cdots\text{H-O(H)}\cdots\text{Mg}$. Modelluntersuchungen haben ergeben, daß ein am Magnesium koordiniertes Wassermolekül so orientiert sein kann, daß es gleichzeitig eine Wasserstoffbrücke zum Ketsauerstoff oder zur Methoxycarbonylgruppe eines anderen Chlorophyllmoleküls bilden kann. Die aufgespaltene Esterbande im IR-Spektrum sowie Absorptionsmaxima im Gebiet der OH-Streckschwingungen sprechen gleichfalls für eine derartige Wechselwirkung. Beim Phäophytin, das kein Magnesium enthält, beobachtet man dagegen nur geringfügige Änderungen im IR-Spektrum, wenn man einer Lösung der Verbindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen Wasser zusetzt. Demnach ist die Anwesenheit von Magnesium für das Auftreten der oben beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Wasser und Chlorophyll notwendig.

Diese Wechselwirkungen können dazu führen, daß in aliphatischen Lösungsmitteln Aggregate entstehen, in denen die Chlorophyllmoleküle parallel so aufeinandergestapelt sind, daß ihre Phytyl-Seitenketten vom Lösungsmittel umspült werden und Wassermoleküle sandwich-artig zwischen den Porphyrinringen sitzen. Die Bildung solcher Aggregate wurde auf zweierlei Weise nachgewiesen: Wasserfreies Chlorophyll in wasserfreien aliphatischen Lösungsmitteln läßt sich durch langdauerndes Ultrazentrifugieren ebensowenig sedimentieren wie hydratisiertes Chlorophyll in CCl₄ oder Benzol. Dagegen sedimentiert hydratisiertes Chlorophyll in Butylcyclohexan oder Hexadecan vollständig innerhalb 30 min bei 130000 g. In Cyclohexan sedimentiert hydratisiertes Chlorophyll bei 130000 g auch in 14 Std. nur zum Teil, d.h. in diesem Lösungsmittel liegen offenbar kleinere Aggregate vor. Röntgenanalytisch konnten Chlorophyll-Wasser-Aggregate in aliphatischen Lösungsmitteln als geordnete Bereiche nachgewiesen werden. Lösungen von wasserfreiem Chlorophyll in Kohlenwasserstoffen zeigen keine Reflexe. Dagegen erhält man mit einer 5×10⁻³ M Lösung von hydratisiertem Chlorophyll in Butylcyclohexan, Dodecylcyclohexan oder Hexadecan eine scharfe Beugungslinie, die einem Abstand von

Tabelle 1. IR-Spektren zwischen 1600 und 1800 cm⁻¹ von wasserfreiem und hydratisiertem Chlorophyll a in (A) CCl₄, CHCl₃ oder Benzol und (B) aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Zahlen sind cm⁻¹; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

Chlorophyll	Lösungsmittel	Propionat-C=O	Methoxycarbonyl-C=O	Methoxycarbonyl-C=O mit Wasserstoffbrücke [a]	Keton-C=O	Keton-C=O an Mg koordiniert	Keton-C=O mit Wasserstoffbrücke [a]	Skelett (C=C, C=N)
Wasserfrei	A	1735 (st)	1735 (st)		1698 (st)	1653 (st)		1608 (m)
	B	1737 (st)	1737 (st)		1700 (m)	1658 (st)		1608 (m)
Hydratisiert	A	1734 (st)	1734 (st)		1695 (st)	1652 (m)		1608 (m)
	B	1743 (st) [b]		1727 (m)	1695 (s)		1638 (sst)	1606 (m)
Wasserfrei	Film [c]	1735 (st)	1735 (st)		1690 (st)	1658 (st)		1608 (m)
Hydratisiert	Film [c]	1735 (st) [d]			1690 (s)		1638 (sst)	1604 (m)

[a] Im Bereich der OH-Streckschwingungen treten drei Banden auf: eine bei 3590 cm⁻¹, die wir an Mg koordiniertem Wasser zuschreiben (Mg···OH₂), eine bei 3460 cm⁻¹, die wir einer Methoxycarbonylgruppe mit Wasserstoffbrücke zuschreiben (CH₃OC=O···H-O(H)···Mg), und eine bei 3280 cm⁻¹, die wir einer Ketogruppe mit Wasserstoffbrücke zuschreiben (C=O···H-O(H)···Mg). Diese Zuordnungen entsprechen denen im Gebiet der Carbonylschwingungen.

[b] Die Verschiebung zu höherer Frequenz im Chlorophyll-H₂O-Aggregat läßt darauf schließen, daß die Propionat-C=O-Gruppe im Chlorophyll-Dimer oder dessen Monohydrat einer schwachen Koordinationswechselwirkung unterliegt.

[c] Der wasserfreie Film wurde durch Verdampfen aus Benzol, der hydratisierte Film durch Verdampfen aus Cyclohexan erhalten.

[d] Breite Bande, die alle Esterschwingungen enthält.

7,5 Å entspricht. Dieser Wert liegt sehr nah bei dem, den man an Modellen für den Mg–Mg-Abstand zwischen zwei parallel angeordneten, durch ein Molekül Wasser getrennten Chlorophyllmolekülen findet.

In früheren Arbeiten^[3,4c] war festgestellt worden, daß zwischen der Absorption im sichtbaren Gebiet und dem Maß der Chlorophyll-Hydratisierung ein direkter Zusammenhang besteht. Es ist jetzt klar, daß dies ein Zusammenhang zwischen λ_{max} (rot) und dem Vorhandensein von (Chl–H₂O)-Aggregaten ist. Die durch Chlorophyll-Wasser-Aggregate verursachte Rotverschiebung führt zu der Frage, ob zwischen diesen Aggregaten und den langwellig absorbierenden Chlorophyllformen in lebenden Pflanzen eine Beziehung besteht.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 697]

[*] Dr. J. J. Katz und Dr. K. Ballschmied
Chemistry Division, Argonne National Laboratory
Argonne, Illinois 60439 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt.

[2] E. I. Rabinowitch: Photosynthesis. Interscience, New York 1945, Bd. I, S. 450.

[3] E. E. Jacobs, A. E. Vatter u. A. S. Holt, Arch. Biochem. Biophysics 53, 228 (1954).

[4] [a] G. Sherman u. S. F. Wang, Nature (London) 212, 588 (1966); [b] G. Sherman u. S. F. Wang, Photochem. Photobiol. 6, 239 (1967); [c] G. Sherman u. H. Linschitz, Nature (London) 215, 511 (1967).

[5] J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas u. H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 85, 3801 (1963).

[6] G. L. Closs, J. J. Katz, F. C. Pennington, M. R. Thomas u. H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 85, 3809 (1963).

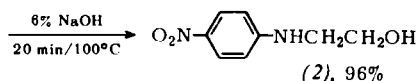
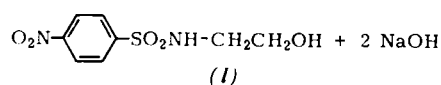
[7] J. J. Katz, H. H. Strain, D. L. Leussing u. R. C. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. 90, 784 (1968).

[8] J. J. Katz, R. C. Dougherty u. L. J. Boucher in L. P. Vernon u. G. R. Seely: The Chlorophylls. Academic Press, New York 1966, Kap. 7, S. 185.

Neue Umlagerung vom Typ der Smiles-Reaktion

Von K. G. Kleb[*]

N-(2-Hydroxyäthyl)-4-nitrobenzolsulfonamid (1) reagiert beim Kochen mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge zum 2-Hydroxyäthyl-4-nitrophenylamin (2).



Derivate mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylresten an den C-Atomen oder am N-Atom der 2-Hydroxyäthylamid-Gruppe reagieren in gleicher Weise. Die Ausbeuten sind meist ebenfalls sehr hoch, die Reaktionszeit ist jedoch unterschiedlich. Keine Reaktion zeigen Hydroxyalkylamide, deren Hydroxygruppe sich nicht in β -Stellung befindet oder sterisch behindert ist.

Gleichfalls unverändert bleiben 2-Hydroxyalkylamide der 3-Nitrobenzolsulfonsäure, während die Derivate der 2-Nitrobenzolsulfonsäure unter Bildung von 2-Hydroxyalkylaminen reagieren. Allerdings werden hier die Ausbeuten durch konkurrierende Reaktionen meist erheblich vermindert. So entsteht beispielsweise aus *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N*-methyl-2-nitrobenzolsulfonamid beim Kochen mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge nur eine Spur des Amins, dagegen mit ca. 28 % Ausbeute das 2-Methyl-3,4-dihydro-2*H*-5,1,2-benzoxathiazepin-1,1-dioxid (Fp = 118–119 °C).

Ausgangsverbindung	Umlagerungsprodukt	
	Fp (°C)	Ausb. (%)
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ OH	110	96
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –N(CH ₃)–CH ₂ –CH ₂ OH	104	89
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –N(CH ₂ –CH ₂ OH) ₂	104–105	87
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –N(C ₆ H ₅)–CH ₂ –CH ₂ OH	106	90
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –NH–CH ₂ –CH(CH ₃)–OH	85–86	91
4-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –NH–C(CH ₃) ₂ –CH ₂ OH	123–124	95
2-O ₂ N–C ₆ H ₄ –SO ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ OH	75	8
4,5-Cl ₂ -2-O ₂ N–C ₆ H ₂ –SO ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ OH	143–144	60
2,4-(O ₂ N) ₂ -C ₆ H ₃ –SO ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ –OH	86	97
2-Benzothiazolyl-SO ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ OH	107	82

N-(2-Hydroxyäthyl)benzthiazol-2-sulfonamid und besonders *N*-(2-Hydroxyäthyl)-2,4-dinitrobenzolsulfonamid (Fp = 97 °C) sind erheblich reaktionsfähiger. Sie lagern sich bereits bei milden Bedingungen um, so daß die Herstellung der reinen Sulfonamide, frei von den Umlagerungsprodukten, Sorgfalt erfordert.

Abweichend verhalten sich die 2-Hydroxyarylamide der 2- oder 4-Nitrobenzolsulfonsäure. Zwar reagieren auch sie in siedender, verdünnter Natronlauge unter Eliminierung der SO₂-Gruppe, bilden jedoch 2-Aminoaryläther. Beispielsweise entsteht aus *N*-(2-Hydroxyphenyl)-4-nitrobenzolsulfonamid durch 2-stündiges Kochen in 6,5-proz. Natronlauge mit 92 % Ausbeute 2-Aminophenyl-4-nitrophenyläther (Fp = 122 °C).

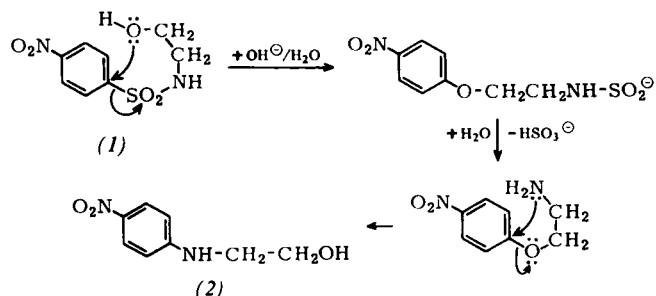
Erst das stärker negativ substituierte *N*-(2-Hydroxyphenyl)-2,4-dinitrobenzolsulfonamid reagiert zum 2-Hydroxyphenyl-2,4-dinitrophenylamin (Fp = 206 °C).

2-Aminoalkyl-4-nitrophenyläther lassen sich bei der Reaktion entsprechender Ausgangsverbindungen nicht fassen. Sie lagern sich so leicht in 2-Hydroxyalkyl-4-nitrophenylamine um, daß ihre Herstellung auf dem üblichen Weg nicht möglich ist^[1]. Diese Befunde zeigen, daß die SO₂-Eliminierung nur abläuft, wenn

1. ein stark positiviertes, aromatisches C-Atom die Sulfonamidgruppe trägt und
2. eine Hydroxygruppe in 2-Stellung eines Alkyl- oder Aryl-amidrestes vorliegt.

Aus dem Verhalten der 2-Hydroxyphenylamide der 4- oder 2-Nitrobenzolsulfonsäure einerseits und der 2-Aminoalkyl-4-nitrophenyläther andererseits ist zu schließen, daß letztere Zwischenstufen bei der Reaktion der *N*-(2-Hydroxyalkyl)-4-nitrobenzolsulfonamide sind und daß ihr Nachweis nur deshalb nicht gelingt, weil ihre Weiterreaktion schneller erfolgt als die Umlagerung, die zu ihrer Entstehung führt.

Wir nehmen daher an, daß die SO₂-Gruppe während einer Umlagerung in zwei intramolekular verlaufenden nucleophilen Substitutionsreaktionen eliminiert wird. Die Reaktion verläuft demnach in ihren Teilschritten nach Art der Smiles-



Umlagerung^[2] und der von Backer et al.^[3] sowie Caldwell und Schweiker^[4] beschriebenen Varianten. Sie ist ein Sonderfall, da auf dem Weg über zwei Umlagerungen nach Verlust eines Moleküls SO₂ die ursprüngliche Reihenfolge der Atome wiederhergestellt wird. Der erste Teilschritt ist außerdem eine neue Variante der Smiles-Umlagerung.