

## Chlorophyllabbau durch biomimetische Synthese\*\*

Michael Oberhuber, Joachim Berghold und Bernhard Kräutler\*

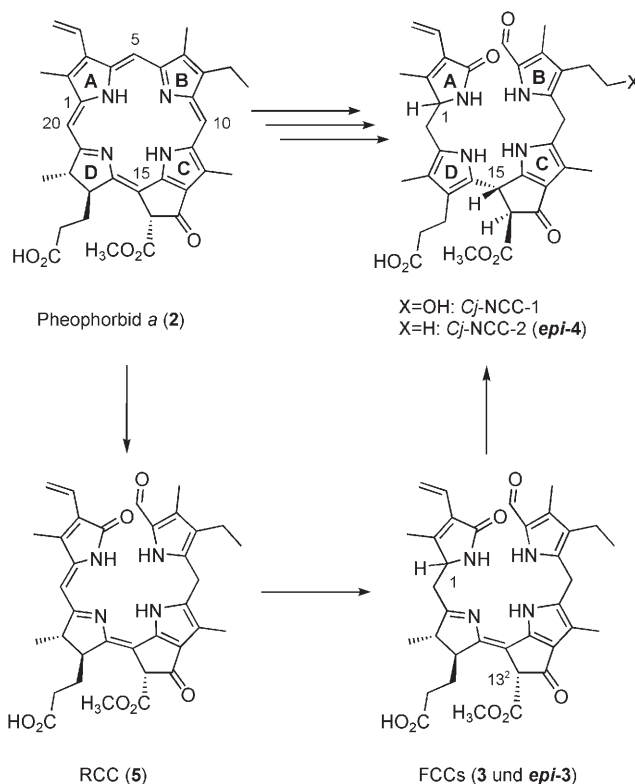
Prof. Emanuel Vogel zum 80. Geburtstag gewidmet

Der Abbau von Chlorophyll ist das sichtbare Zeichen der Blattseneszenz, einer Form von programmiertem Zelltod in höheren Pflanzen.<sup>[1,2]</sup> Geschätzte 10<sup>9</sup> Tonnen Chlorophyll werden jedes Jahr auf unserer Erde abgebaut.<sup>[3]</sup> Durch diesen Prozess werden Chlorophyll *a* und *b* (**1a** bzw. **b**) zügig über Pheophorbid *a* (Pheo *a*, **2**) zu farblosen nichtfluoreszierenden Chlorophyllkataboliten (NCCs) abgebaut, die erstmals in vergilbten Blättern der Gerste gefunden wurden (Schema 1).<sup>[4]</sup>

NCCs werden in den Vakuolen durch eine schnelle und stereoselektive Isomerisierung aus vorübergehend auftretenden, fluoreszierenden Chlorophyllkataboliten (FCCs) gebildet.<sup>[5,6]</sup> Kleinste Mengen zweier FCCs konnten in vitro in enzymatischen Reaktionen (unter Verwendung von Enzymextrakten aus Raps oder Paprika) aus Pheo *a* (**2**) erhalten und als **3**<sup>[7]</sup> bzw. dessen (C-1)-Epimer *epi-3* identifiziert werden.<sup>[8]</sup> Weitere Studien über die chemischen Eigenschaften und den Metabolismus von FCCs konnten allerdings wegen der geringen verfügbaren Mengen nicht durchgeführt werden.

Auch die Verfärbung reifender Früchte wurde auf das Verschwinden von Chlorophyll zurückgeführt.<sup>[6,9]</sup> Tatsächlich wurden vor kurzem in Äpfeln und Birnen tetrapyrroliche NCCs nachgewiesen, die bemerkenswerte antioxidative Eigenschaften zeigten.<sup>[9]</sup> Diese zuvor unbemerkte natürliche Quelle an NCCs in der menschlichen Nahrung sollte in Anbetracht möglicher physiologischer Wirkungen eingehender erforscht werden.<sup>[9]</sup> Hier beschreiben wir eine biomimetische Synthese der FCCs **3** und *epi-3* ausgehend vom roten Chlorophyllkataboliten (RCC, **5**)<sup>[10]</sup> und ihre Umwandlung in die NCCs **4** bzw. *epi-4* (Schema 2). Da **5** bereits ausgehend von Pheo *a* (**2**) synthetisiert worden war,<sup>[10]</sup> vervollständigt diese Arbeit die erste formale Partialsynthese von FCCs und NCCs (aus **1a**).

Die FCCs **3** und *epi-3* wurden durch eine elektrochemische Reduktion von RCC (**5**) erhalten, analog zur bekannten Reduktion des entsprechenden RCC-Methylesters (**Me-5**).<sup>[11]</sup> **5** (8 mg, 12.8 μmol) wurde an einer Hg-Elektrode bei –1.3 V



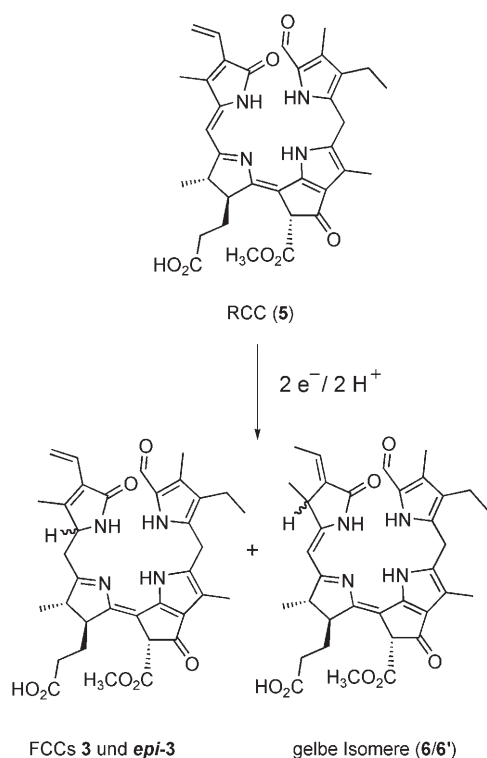
**Schema 1.** Chlorophyllabbau in seneszenten Pflanzen. Die Chlorophylle werden über Pheophorbide *a* (Pheo *a*), den roten Chlorophyllkataboliten (RCC) und fluoreszierende Chlorophyllkataboliten (FCCs) zu nichtfluoreszierenden Chlorophyllkataboliten (NCCs) abgebaut.<sup>[5,6]</sup>

gegen eine 0.1N Kalomel-Referenzelektrode in Sauerstoff-freiem Methanol reduziert. Nach der elektrochemischen Reduktion (2.07 F mol<sup>–1</sup>) wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert und durch Umkehrphasen-HPLC analysiert (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Vier fluoreszierende Fraktionen mit FCC-typischen UV/Vis-Spektren wurden gefunden und isoliert. Die zwei Hauptprodukte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben als **3** (0.66 mg, 1.05 μmol; 8.2%) und *epi-3* (0.64 mg, 1.02 μmol; 8.0%) identifiziert.<sup>[7,8]</sup> Die beiden Nebenprodukte **3'** (0.17 μmol; 1.3%) und *epi-3'* (0.15 μmol; 1.2%) wurden als die 13<sup>2</sup>-Epimere von **3** bzw. *epi-3* identifiziert, da sie sich in Lösung langsam zu **3** bzw. *epi-3* umwandelten (durch Epimerisierung an Position C-13<sup>2</sup> der β-Ketoesterfunktion, siehe z. B. Lit. [12]). Außer **3** und *epi-3* sowie ihren Stereoisomeren **3'** und *epi-3'* enthielt das Rohprodukt noch mehrere Fraktionen mit gelben, nicht fluoreszierenden Reduktionsprodukten. Die quantitativ dominierenden Vertreter (**6** und **6'**) dieser Verbindungen wurden näher untersucht und analog zu

[\*] Dr. M. Oberhuber, Dr. J. Berghold, Prof. Dr. B. Kräutler  
Institut für Organische Chemie und Centrum für Molekulare Bio-wissenschaften (CMBI), Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2892  
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

[\*\*] Wir danken K. Breuker, K.-H. Ongania und S. Gschösser für die Aufnahme von Spektren und dem Österreichischen Wissenschaftsfonds für finanzielle Unterstützung (FWF P-16097 und P-19596).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Schema 2.** Die natürlichen FCCs **3** und **epi-3** sowie die isomeren Nebenprodukte **6** und **6'** werden durch eine biomimetische Reduktion von **5** erhalten.

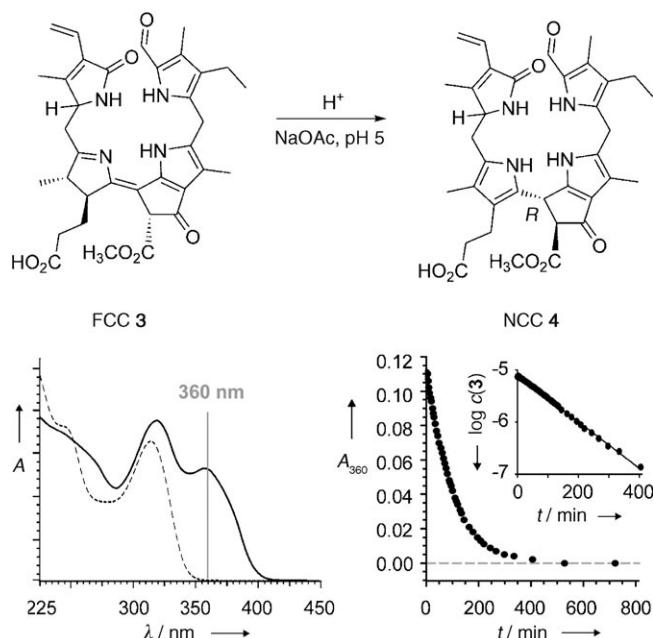
den Nebenprodukten der Reduktion des entsprechenden Methylesters **Me-5**<sup>[11]</sup> als 2,3<sup>2</sup>-Reduktionsprodukte von **5** identifiziert, stellen also Konstitutionsisomere der FCCs **3** und **epi-3** dar (siehe Schema 2 und Hintergrundinformationen, Abbildung S1).

Eine nichtenzymatische Isomerisierung von **epi-3**<sup>[8]</sup> in saurer Lösung lieferte den NCC **epi-4** als einziges Reaktionsprodukt.<sup>[5]</sup> Die Stereoselektivität dieser Reaktion wurde in einer früheren Arbeit einer intramolekularen Protonierung durch die Propionsäureseitenkette an Ring D zugeschrieben.<sup>[5]</sup> Diese Reaktivität von FCCs machten wir uns zunutze, indem wir das Reaktionsgemisch einer elektrochemischen Reduktion von **5** (7.5 mg, 12  $\mu$ mol) direkt mit Acetatpuffer (pH 4.9) ansäuerten und es bei Raumtemperatur unter Inertgas stehen ließen. Analytische HPLC zeigte, dass die FCCs (**3**, **3'**, **epi-3** und **epi-3'**, die ursprünglich in ähnlichem Verhältnis wie oben beschrieben vorkamen) verschwanden und NCCs gebildet wurden. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 18.7 h blieben nur noch unbedeutende Mengen an FCCs übrig (HPLC mit Fluoreszenzdetektion), und das Reaktionsgemisch enthielt zwei Hauptfraktionen mit UV/Vis-Spektren, die charakteristisch für NCCs sind (sowie Fraktionen mit gelben Nebenprodukten wie **6** und **6'**; siehe Hintergrundinformationen).

Nach Reinigung mithilfe semipräparativer HPLC wurden 0.5 mg (7 % Ausbeute) von jedem der beiden NCCs als Pulver erhalten und wie folgt als **4** bzw. **epi-4** identifiziert: Chromatographische sowie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Korrelationen ermöglichten die Identifikation des weniger polaren

NCCs als **epi-4**, des NCC, der durch Isomerisierung von **epi-3** erhalten worden war.<sup>[5]</sup> Dem etwas polareren NCC wurde anhand seiner UV/Vis-, NMR- und Massenspektren (siehe Experimentelles) ebenfalls die Konstitution eines 3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>-Didehydro-1,4,5,10,15,20,22,24-octahydro-13<sup>2</sup>-methoxycarbonyl-4,5-secophytoporphyriats zugeordnet. Im Vergleich zu den Spektren von **epi-4** zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieses NCC vor allem signifikante Unterschiede in der chemischen Verschiebung von Signalen der Protonen in den Ringen A und D. Diese Daten stützen daher die Identifikation dieses NCC als **4**, des (C-1)-Epimers von **epi-4**. Im Unterschied zu **epi-4**, das schon früher als *Cj*-NCC-2 aus Blättern des *Cercidiphyllum japonicum* identifiziert worden war,<sup>[5]</sup> konnte das isomere **4** bisher nicht in Pflanzen gefunden werden.

Für eine eingehendere mechanistische Untersuchung wurde die Isomerisierung der FCCs **3** und **epi-3** zu den NCCs **4** bzw. **epi-4** in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Raumtemperatur untersucht. Der Umsatz der FCCs wurde an ihrer UV-Absorption bei 360 nm beobachtet und folgt einer Kinetik pseudo-erster Ordnung (Abbildung 1). Parallel dazu



**Abbildung 1.** Oben: Die säureinduzierte stereoselektive Isomerisierung von FCC **3** zum NCC **4** entspricht der biomimetischen Isomerisierung von FCC **epi-3** zum NCC **epi-4**.<sup>[5]</sup> Unten: UV/Vis-spektroskopische (links; —: Spur bei  $t = 0$  min, - - - - -: Spur bei  $t = 427$  min) und kinetische Analyse (rechts) der Isomerisierung von **3** zu **4** bei Raumtemperatur und pH 5.

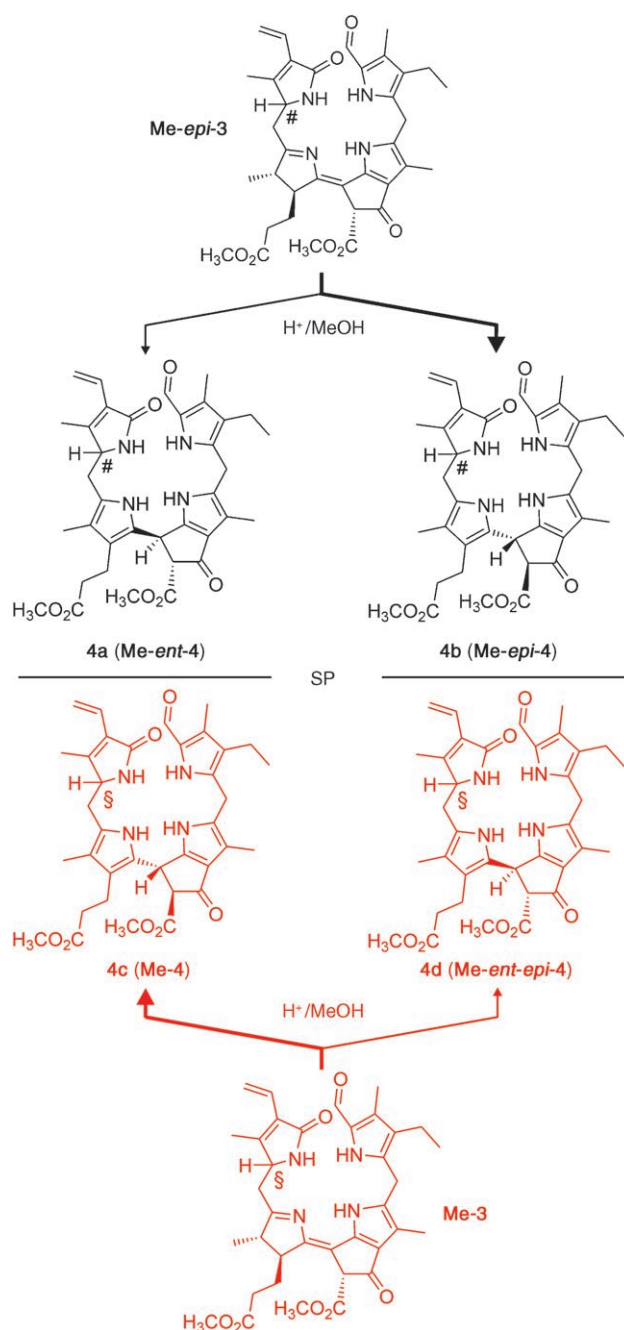
wurde eine HPLC-Analyse mit Detektion bei 320 nm (wo FCCs und NCCs absorbieren) durchgeführt. Proben von **3** und **epi-3** wurden jeweils in wässrigem Puffer gelöst und bei 26 °C stehen gelassen. Die Isomerisierung der beiden FCCs wurde bei pH 3.5–7.0 (für **3**) und pH 4.0–6.0 (für **epi-3**) untersucht. Bei pH 4.0 nahm die Konzentration von **3** und **epi-3** mit effektiven Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung von 0.02 bzw. 0.04  $\text{min}^{-1}$  ab. Bei pH 6.0 geschah dies 12-mal langsamer. Die beiden FCCs wurden schließlich bei pH  $\approx$  5

glatt zu den NCCs **4** bzw. **epi-4** umgesetzt (siehe HPLC-Analyse in den Hintergrundinformationen, Tabelle S1 und Abbildung S2).

Die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist in Einklang mit einem Modell, demzufolge eine Protonierung durch eine schwache Säure ( $pK_s \approx 5.0$ ) erfolgt. Anders als bei hohen Säurekonzentrationen ( $pH < 4.0$ ), bei denen die Protonierung aus der Lösung ein signifikanter Faktor werden kann, verläuft der kritische Schritt bei der Isomerisierung von FCCs in leicht saurem Milieu vermutlich über eine stereospezifische intramolekulare Protonierung von C-15 durch die Propionsäurefunktion an C-17.<sup>[5]</sup> Ein Strukturmodell zeigt, dass die Protonierung von der  $\beta$ -Seite erfolgt und zu einer 15*R*-Konfiguration an C-15 führt; die Charakteristiken der Circular dichroismus (CD)-Spektren sämtlicher bekannten NCCs sind nahezu identisch, was darauf schließen lässt, dass diese *R*-Konfiguration ihnen allen gemeinsam ist.<sup>[5,13]</sup>

Um die vermutete Rolle der Propionsäurefunktion bei der Isomerisierung von FCCs zu NCCs aufzuklären, untersuchten wir das Verhalten der FCC-Methylester **Me-3** und **Me-epi-3**, die durch Partialsynthese zugänglich waren,<sup>[11]</sup> unter ähnlichen Bedingungen. Für eine Isomerisierung von **Me-3** und **Me-epi-3** mit messbarer Reaktionsgeschwindigkeit waren stark saure Bedingungen erforderlich. In 0.3 M Trifluoressigsäure (TFA) in Methanol wurde **Me-epi-3** mit einer Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von ca. 6 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Somit isomerisierte **Me-epi-3** unter diesen Bedingungen ca. 20-mal langsamer als **epi-3** bei pH 4.0. Eine mit Argon gesättigte Lösung von 1.08 mg (1.68  $\mu$ mol) **Me-epi-3** in 0.3 M TFA in Methanol ergab nach 18 h Stehen bei Raumtemperatur (ca. 67 % Umsatz) laut HPLC zwei Fraktionen mit UV-Spektren, wie sie für NCCs charakteristisch sind. Nach HPLC-Reinigung wurden 0.28 mg (0.4  $\mu$ mol; 26 %) einer Fraktion mit der Verbindung **4b** erhalten, die (als **Me-epi-4**) mit dem authentischen Methylester von *Cj*-NCC-2<sup>[5]</sup> identifiziert wurde. Aus der anderen Fraktion (0.08 mg, 0.12  $\mu$ mol; 7 %) wurde der etwas polarere NCC **4a** isoliert (Schema 3).

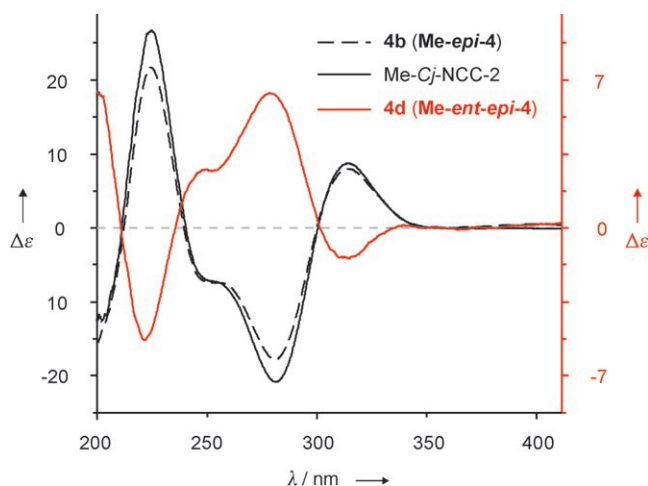
Ähnliche Behandlung einer Ar-gesättigten Lösung von 0.77 mg (1.2  $\mu$ mol) **Me-3** mit 0.3 M TFA in Methanol bei Raumtemperatur führte ebenfalls zur Isomerisierung (64 % Umsatz) und ergab zwei Fraktionen mit NCC-typischen UV-Spektren. Das CD-Spektrum des Hauptproduktes der Isomerisierung, **4c** (160  $\mu$ g, 0.25  $\mu$ mol; 21 %), ähnelte dem Spektrum des authentischen **Me-epi-4** sowie denjenigen aller natürlichen NCCs<sup>[13]</sup> stark. Das CD-Spektrum des Nebenproduktes **4d** (90  $\mu$ g, 0.14  $\mu$ mol; 12 %) hingegen entsprach nahezu deren Spiegelbild (und ähnelte sehr dem CD-Spektrum des Nebenproduktes der Isomerisierung von **Me-epi-3**; siehe Schema 3 und Abbildung 2). Da **4b** (**Me-epi-4**) und **4d** identische 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufwiesen und ihre CD-Spektren nahezu spiegelbildlich waren, wurden sie als Enantiomere identifiziert. Gleichermäßen wurde **4a** als das Enantiomer von **4c** (**Me-4**) identifiziert. Die Isomerisierung der Methylester **Me-3** und **Me-epi-3** war viel langsamer und weniger selektiv als die stereospezifische und fast quantitative Isomerisierung der FCCs **3** und **epi-3**: Die NCC-Methylester **Me-4** und **Me-epi-4** sowie ihre (C-15)-Epimere **4d** (**Me-ent-epi-4**) und **4a** (**Me-ent-4**) wurden in einem (2–4):1-Verhältnis erhalten. Somit führte die Maskierung der intramolekular



**Schema 3.** Die säureinduzierte Isomerisierung der FCC-Methylester **Me-3** und **Me-epi-3** verläuft mit geringer Stereoselektivität und ergibt ein diastereomeres Paar von NCC-Enantiomeren (**Me-4/Me-ent-4** bzw. **Me-epi-4/Me-ent-epi-4**). Die identische Konfiguration an der (C-1)-Position von **Me-3** und den NCCs **4c** und **4d** ist durch § symbolisiert, die umgekehrte Konfiguration von **Me-epi-3**, **4a** und **4b** durch das Zeichen #. Molekülmodelle stützen eine vorläufige Zuordnung der mit § gekennzeichneten (C-1)-Konfiguration als *S* und der mit # gekennzeichneten als *R*. SP: Symmetrieebene; fett gedruckte Pfeile führen zum jeweiligen Hauptprodukt.

wirkenden Protonenquelle zu einer Reduktion der Stereoselektivität und eröffnete erstmals einen bemerkenswerten (formalen) Zugang zu den Enantiomeren der natürlichen NCCs durch Partialsynthese.





**Abbildung 2.** CD-Spektren der synthetischen NCC-Methylester **4b** und **4d** sowie des Methylesters des natürlichen NCCs *Cj*-NCC-2, der identisch mit **Me-epi-4** (**4b**) ist; alle Spektren in Methanol.

Wir haben hier über eine biomimetische chemische Partialsynthese von NCCs in zwei Schritten ausgehend von RCC (**5**) berichtet. Der erste Schritt eröffnet einen Zugang zu den beiden natürlich vorkommenden, (C-1)-epimeren FCCs **3** und **epi-3** durch Elektronen- und Protontransferreaktionen in einer elektrochemischen Reduktion.<sup>[6,11]</sup> Im Zuge des natürlichen Chlorophyllabbaus wird diese Reaktion durch Ferredoxin-abhängige RCC-Reduktasen katalysiert, die in zwei verschiedenen Klassen auftreten und das neue Stereozentrum an C-1 mit unterschiedlichem Chiralitätssinn einführen.<sup>[7,8]</sup> Für diese Reduktasen wurde vorgeschlagen, dass sie die Bildung von FCCs ebenfalls über eine Reihe von Protonierungs- und Reduktionsschritten katalysieren,<sup>[14,15]</sup> einen Mechanismus, den auch andere (homologe) Bilinreduktasen nutzen.<sup>[16]</sup> Der zweite Schritt der Synthese ist eine effiziente, stereoselektive Umwandlung von FCCs in die NCCs **4** und **epi-4**, die Vertreter beider epimerer Linien natürlicher NCCs. Stereoselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit dieses natürlichen Zugangs durch FCC-Isomerisierung sind in Einklang mit einem analogen Prozess in den Vakuolen.<sup>[5,6,17]</sup>

Aufgrund der Effizienz dieser Reaktion und dem Fehlen eines entsprechenden Enzyms haben wir die Hypothese aufgestellt, dass dieser letzte Schritt nicht enzymatisch, sondern durch eine spontane Reaktion abläuft, sobald die Kataboliten in das saure Milieu der Vakuolen gelangen.<sup>[5]</sup> Die beobachtete Stabilität von FCCs unter neutralen Bedingungen sollte dagegen ausreichend Zeit für die vermutete Modifizierung der FCCs durch cytosolische Enzyme zur Verfügung stellen.<sup>[18,19]</sup> Solche Reaktionen wurden von der Struktur isolierter NCCs abgeleitet und werden als bedeutsam für den Transport von FCCs in die Vakuolen erachtet.

Eine Methylierung der Propionsäurefunktion in den FCC-Methylestern (**Me-3** und **Me-epi-3**) führte zu einer erheblichen Stabilisierung gegen säureinduzierte Isomerisierung. **Me-3** und **Me-epi-3** wandelten sich erst unter harschen Bedingungen in die Methylester von NCCs um und bildeten neben **Me-4** bzw. **Me-epi-4** auch deren Enantiomere **Me-ent-4** bzw. **Me-ent-epi-4**. Da solche Methylester leicht

mithilfe von Schweineleberesterase (siehe Hintergrundinformationen und Lit. [10]) hydrolysiert werden können, eröffnet diese Arbeit einen Zugang zu den (zuvor unbekannten) Enantiomeren natürlicher NCCs. Unsere Experimente zeigen, wie eine FCC-Veresterung zu stabileren FCCs und einer geringen Stereoselektivität bei deren Umwandlung in NCCs führt. Für eine mögliche biologische Relevanz der Veresterung von FCCs fehlen noch deutliche Hinweise. Kürzlich beobachteten wir aber eine Anreicherung von FCCs in reifenden Früchten, die tatsächlich mit einer Modifizierung der Propionsäuregruppe einherzugehen scheint und somit auf eine mögliche metabolische Bedeutung von FCC-Estern hinweist.

Unsere Untersuchungen eröffnen erstmals einen präparativen Zugang zu farblosen tetrapyrrolischen Chlorophyllkataboliten, wie den beiden epimeren Linien natürlicher FCCs, sowie zu NCCs und einigen ihrer nichtnatürlichen Analoga. Dies bietet die Möglichkeit für weitere Untersuchungen dieser Verbindungen, beispielsweise als Substrate für Pflanzenextrakte und zum Nachweis möglicher physiologischer Wirkungen. Der Befund, dass NCCs in Früchten auftreten und wirksame Antioxidantien sind,<sup>[9]</sup> hat unsere Aufmerksamkeit auf mögliche physiologische Wirkungen der NCCs gelenkt; NCCs waren bis dato nur als Produkte eines Entgiftungsprozesses gesehen worden.<sup>[20]</sup> Ohne Zweifel legt die chemische Synthese dieser Verbindungen den Grundstein für ein besseres Verständnis des Metabolismus und einer möglichen physiologischen Wirkung der Chlorophyllkataboliten.

## Experimentelles

Spektroskopische Daten von **4**: UV/Vis (MeOH/Kaliumphosphat (50 mm, pH 7.0) = 6.5:3.5, v/v):  $\lambda_{\text{max}}$  (rel.  $\epsilon$ ) = 314 (0.64), 232 (0.70), 216 (1.00) nm; FAB-MS (Matrix: Glycerin):  $m/z$  (%): 667.3 (14) [ $M+K$ ]<sup>+</sup>, 652.3 (58), 651.3 (97) [ $M+Na$ ]<sup>+</sup>, 631.3 (31), 630.3 (49), 629.3 (100) [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 597.3 (32) [ $M-MeOH+H$ ]<sup>+</sup>, 505.3 (62) [ $M-\text{Ring A}+H$ ]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 2 mm in [D<sub>4</sub>]MeOH, 26 °C, TMS):  $\delta$  = 0.99 (m, 3H; H<sub>3</sub>C(8<sup>2</sup>)), 1.89 (s, 3H; H<sub>3</sub>C(2<sup>1</sup>)), 1.94 (s, 3H; H<sub>3</sub>C(18<sup>1</sup>)), 2.08 (s, 3H; H<sub>3</sub>C(12<sup>1</sup>)), 2.25 (s, 3H; H<sub>3</sub>C(7<sup>1</sup>)), 2.34 (m, 2H; H<sub>2</sub>C(17<sup>2</sup>)), 2.42 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 15.6 Hz, 2H; H<sub>2</sub>C(8<sup>1</sup>)), 2.51 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 14.6 Hz, 1H; H<sub>A</sub>C(20)), 2.66 (m, 1H; H<sub>B</sub>C(17<sup>1</sup>)), 2.73 (m, 1H; H<sub>B</sub>C(17<sup>1</sup>)), 2.79 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 14.6 Hz, 1H; H<sub>B</sub>C(20)), 3.74 (s, 3H; H<sub>3</sub>C(13<sup>3</sup>)), 3.91 (s, 2H; H<sub>2</sub>C(10)), 4.07 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 7.8 Hz, 1H; HC(1)), 4.91 (s, 1H; HC(15)), 5.38 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 11.7 Hz, 1H; H<sub>A</sub>C(3<sup>2</sup>)), 6.10 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 17.6 Hz, 1H; H<sub>B</sub>C(3<sup>2</sup>)), 6.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz, 17.6 Hz, 1H; HC(3<sup>1</sup>)), 9.36 ppm (s, 1H, HC(5)); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 2 mm in [D<sub>4</sub>]MeOH, 26 °C, TMS) aus HSQC-Daten:  $\delta$  = 8.6 (7<sup>1</sup>), 9.0 (12<sup>1</sup>), 9.1 (18<sup>1</sup>), 12.3 (2<sup>1</sup>), 15.1 (8<sup>2</sup>), 17.4 (8<sup>1</sup>), 21.9 (17<sup>1</sup>), 23.5 (10), 30.3 (20), 37.1 (15), 39.6 (17<sup>2</sup>), 52.6 (13<sup>3</sup>), 61.5 (1), 67.5 (13<sup>2</sup>), 111.9 (12), 115.3 (18), 119.4 (3<sup>2</sup>), 120.7 (17), 124.2 (16), 124.2 (19), 125.6 (13), 125.9 (8), 127.5 (3<sup>1</sup>), 128.4 (3), 129.0 (6), 133.8 (11), 134.4 (7), 137.5 (9), 156.9 (2), 161.4 (14), 171.5 (13<sup>3</sup>), 174.5 (4), 181.2 ppm (17<sup>3</sup>).

Die Hintergrundinformationen enthalten alle experimentellen Daten wie Synthesevorschriften, spektroskopische Daten und Identifikationen der synthetisierten Verbindungen, des Weiteren zusätzliche Abbildungen zur Synthese von FCCs (Abbildung S1), HPLC-Analyse (Abbildung S2) und Tautomerisierung von FCC-Methyles-

tern (Abbildung S3) sowie eine kinetische Behandlung der Tautomerisierung von FCCs zu NCCs (Tabelle S1).

Eingegangen am 20. November 2007

Online veröffentlicht am 7. März 2008

**Stichwörter:** Antioxidantien · Bioorganische Chemie · Kataboliten · Naturstoffe · Porphyrinoide

- [1] P. Matile, S. Hörtensteiner, H. Thomas, B. Kräutler, *Plant Physiol.* **1996**, *112*, 1403.
- [2] P. Matile in *Regulation of Photosynthesis* (Hrsg.: E.-M. Aro, B. Andersson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, S. 277.
- [3] G. A. F. Hendry, J. D. Houghton, S. B. Brown, *New Phytol.* **1987**, *107*, 255.
- [4] B. Kräutler, B. Jaun, K. Bortlik, M. Schellenberg, P. Matile, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1315.
- [5] M. Oberhuber, J. Berghold, K. Breuker, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 6910.
- [6] B. Kräutler, S. Hörtensteiner, in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications*, Vol. 25 (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 237.
- [7] W. Mühlecker, K. H. Ongania, B. Kräutler, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 401.
- [8] W. Mühlecker, B. Kräutler, D. Moser, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 278.
- [9] T. Müller, M. Ulrich, K. H. Ongania, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8699.
- [10] B. Kräutler, W. Mühlecker, M. Anderl, B. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1355.
- [11] M. Oberhuber, B. Kräutler, *ChemBioChem* **2002**, *3*, 104.
- [12] J. Berghold, T. Müller, M. Ulrich, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 751.
- [13] B. Kräutler in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 13 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier Science, Oxford, **2003**, S. 183.
- [14] K. L. Wüthrich, L. Bovet, P. E. Hunziker, I. S. Donnison, S. Hörtensteiner, *Plant J.* **2000**, *21*, 189.
- [15] S. Rodoni, W. Mühlecker, M. Anderl, B. Kräutler, D. Moser, H. Thomas, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Plant Physiol.* **1997**, *115*, 669.
- [16] N. Frankenberg, J. C. Lagarias in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 13 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier Science, Oxford, **2003**, S. 211.
- [17] S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Photosynth. Res.* **2000**, *64*, 137.
- [18] A. Pruzinska, G. Tanner, S. Aubry, I. Anders, S. Moser, T. Müller, K.-H. Ongania, B. Kräutler, J.-Y. Youn, S. J. Liljegren, S. Hörtensteiner, *Plant J.* **2005**, *139*, 52.
- [19] W. Mühlecker, B. Kräutler, *Plant Physiol. Biochem.* **1996**, *34*, 61.
- [20] S. Hörtensteiner, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2006**, *57*, 55.