

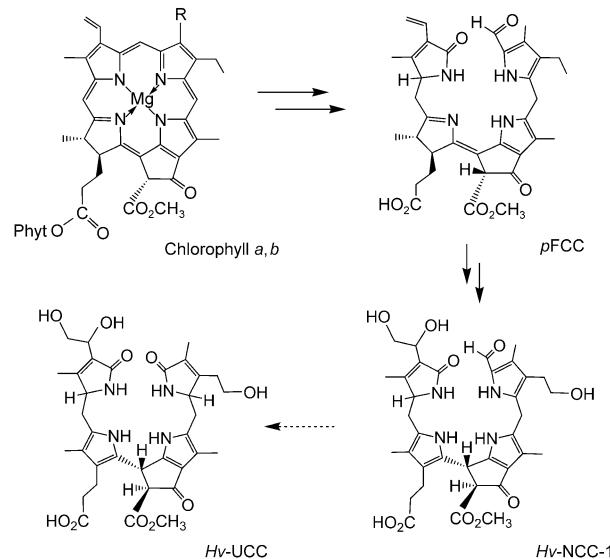
# Ein Dioxobilan als Produkt eines divergenten Chlorophyllabbau in Spitzahorn\*\*

Thomas Müller, Martina Rafelsberger, Clemens Vergeiner und Bernhard Kräutler\*

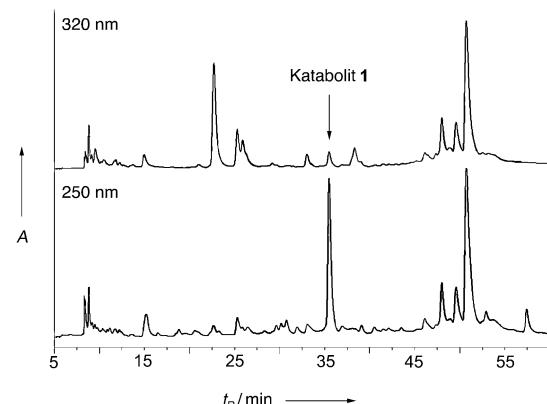
Professor Mordecai Rubin zum 85. Geburtstag gewidmet

Der Chlorophyllabbau ist ein Kennzeichen der Blattseneszenz und trägt maßgeblich zur Entstehung des herbstlichen Farbenspiels bei.<sup>[1,2]</sup> Auffallenderweise wurden wesentliche Puzzleteile dieses rätselhaften biologischen Phänomens erst in den letzten zwei Jahrzehnten gefunden.<sup>[2-5]</sup> Ein entscheidender Durchbruch gelang mit der Identifizierung und Strukturaufklärung eines farblosen tetrapyrrolischen Chlorophyllkataboliten, der als *Hv-NCC-1* bezeichnet wurde.<sup>[6]</sup> Die inzwischen erzielte Charakterisierung weiterer tetrapyrrolischer Chlorophyllkataboliten lieferte eine wichtige strukturchemische Basis für detaillierte Einblicke in den Abbauweg des Chlorophylls in höheren Pflanzen.<sup>[7,8]</sup> Farblose Tetrapyrrole, die als „nicht-fluoreszierende“ Chlorophyllkataboliten (NCCs) bezeichnet wurden, wie der bereits erwähnte *Hv-NCC-1*, akkumulieren in der Regel in seneszenten Blättern höherer Pflanzen.<sup>[7]</sup> NCCs gelten damit als die „Endprodukte“ eines gut kontrollierten, „linearen“ und weitgehend einheitlichen Abbauweges in seneszenten Blättern (Schema 1).<sup>[7,9]</sup>

Hier widmen wir uns der Untersuchung des Chlorophyllabbau in seneszenten Blättern des Spitzahorns (*Acer platanoides*; siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2), eines in Eurasien heimischen Laubbäumes.<sup>[11]</sup> Überraschenderweise konnten in frischen Extracten von gelbgrünen (oder gelben) Ahornblättern mittels Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) keine Verbindungen mit den Absorptionseigenschaften der typischen farblosen Chlorophyllabbauprodukte nachgewiesen werden. Insbesondere konnten keine Spuren von NCCs in seneszenten Ahornblättern gefunden werden. Stattdessen wurde eine dominante Verbindung identifiziert, die ein UV-Spektrum mit breiten Banden im Bereich von 237 bis 274 nm aufwies (Abbildungen 1 und 2). Ein derartiges Spektrum war bereits von zwei „urobilinogenoiden“ Chlorophyllabbauprodukten bekannt,<sup>[10]</sup> die (neben dem *Hv-NCC-1*)<sup>[6]</sup> in seneszenten



**Schema 1.** Der Chlorophyllabbau im Überblick. Dargestellt sind Strukturformeln von identifizierten Kataboliten aus der Gerste (*Hordeum vulgare*).<sup>[6,7]</sup> Chlorophyll *a* (*R* =  $\text{CH}_3$ ) und *b* (*R* =  $\text{CH}=\text{O}$ ) werden in seneszenten Chloroplasten zu primärem FCC (*pFCC*) abgebaut. Im Zytosol wird der *pFCC* enzymatisch modifiziert, und die gebildeten mFCCs werden in die Vakuole transportiert, wo die NCCs (z.B. der *Hv-NCC-1*) durch eine chemische Isomerisierung entstehen. *Hv-UCCs* wurden ebenfalls in Gerstenblättern gefunden und gelten als Oxidationsprodukte des *Hv-NCC-1*.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 1.** HPLC-Analyse eines Extracts von seneszenten Spitzahornblättern. Der Katalolut 1 liefert ein deutliches Signal bei 250 nm und ein sehr schwaches bei 320 nm (wo NCCs eine charakteristische Absorption aufweisen).<sup>[8]</sup>

[\*] Dr. T. Müller, Mag. M. Rafelsberger, C. Vergeiner, Prof. Dr. B. Kräutler  
Institut für Organische Chemie und  
Center for Molecular Biosciences  
Universität Innsbruck, Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

[\*\*] Wir danken Stefan Hörtensteiner für die Bereitstellung von Proben seneszenten Gerste. Unsere Arbeiten wurden vom Österreichischen Wissenschaftsfonds (FWF-Projekte P-19596 und L-472) unterstützt.

WWW: Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103934> zu finden.

Open Access: Die Wiederverwertung dieses Beitrags ist gestattet in Übereinstimmung mit den Geschäftsbedingungen, die unter <http://angewandte.de/open> aufgeführt sind.

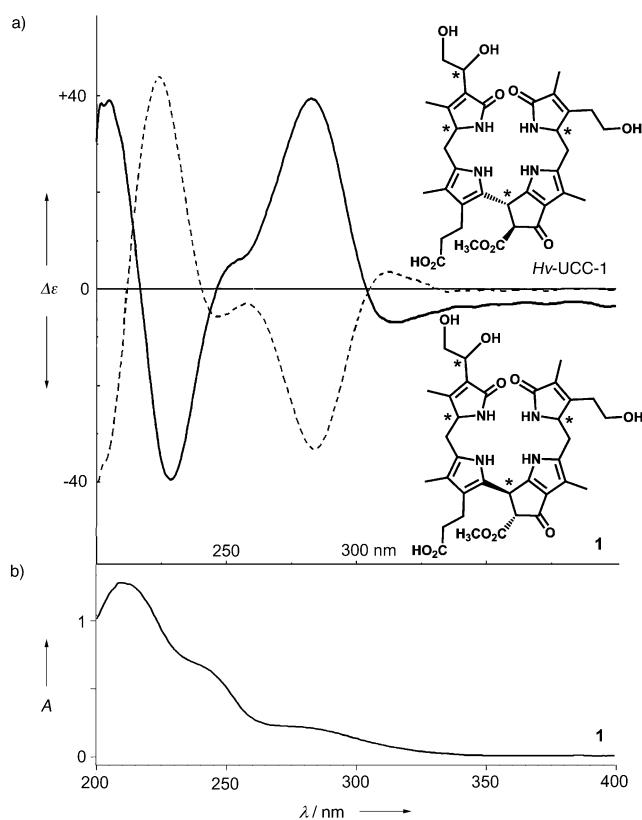


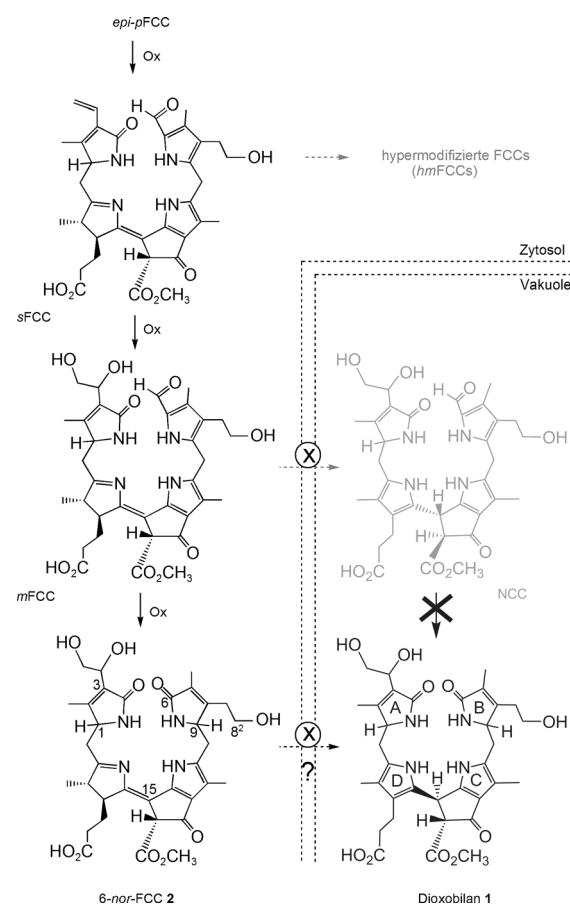
Abbildung 2. CD- und UV-Spektren des Kataboliten 1. a) CD-Spektrum von 1 (—) und von Hv-UCC-1 (----) in MeOH; b) UV-Absorptionspektrum von 1 in MeOH.

Gerstenblättern (*Hordeum vulgare*) gefunden wurden und deren Entstehung mit einer Oxidation des Hv-NCC-1 erklärt wurde. Sekundäre oxidative Umwandlungen von NCCs wurden kürzlich auch in anderen seneszenten Blättern beobachtet, in denen gelbe und rote Dehydrierungsprodukte der tetrapyrrolischen NCCs identifiziert wurden.<sup>[12, 13]</sup>

Ein Extrakt aus 130 g seneszenten Spitzahornblättern (Nassgewicht) wurde zuerst mit Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) gereinigt, wodurch 88 mg Rohprodukt des Dioxobilans **1** erhalten werden konnten. 20 mg des Rohproduktes wurden anschließend mithilfe präparativer HPLC aufgetrennt, wodurch 4.8 mg des Dioxobilans **1** in Form eines gelblichen Pulvers isoliert wurden. Im ESI-Massenspektrum<sup>[14]</sup> von **1** wurde ein deutliches Signal bei  $m/z = 667.19$  (von  $[M+H]^+$ , siehe unten) detektiert. Die aus dem Massenspektrum abgeleitete Summenformel von  $C_{34}H_{42}N_4O_{10}$  wurde durch ein hochaufgelöstes ESI-Massenspektrum bestätigt, das ein deutliches Signal des Quasimoleküliums  $[C_{34}H_{42}N_4O_{10}K]^+$  bei  $m/z = 705.2523$  zeigte ( $m/z_{\text{ber.}} = 705.2533$ ). Die Struktur von **1** wurde mithilfe multidimensionaler, homo- und heteronukleärer NMR-Spektroskopie abgeleitet.<sup>[15]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (in  $CD_3OD$ ) zeigte die Signale von 33 Wasserstoffatomen. Im Hochfeldbereich waren vier Singulets von Methylgruppen deutlich zu sehen, ein fünftes Singulett bei  $\delta = 3.75$  ppm konnte einer Methylestergruppe zugeordnet werden (siehe Abbildung S5 der Hintergrundinformationen). Im Tieffeld ab  $\delta > 5$  ppm

waren keine Signale mehr zu beobachten, weshalb das Vorhandensein einer Vinyl- oder Formylgruppe in **1** auszuschließen war. Die Struktur von **1** konnte eindeutig durch die Zuordnung aller 33 nicht austauschbaren H-Atome bzw. aller C-Atome mithilfe eines Satzes von <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-ROESY-, <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HSQC- bzw. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC-Experimenten bestimmt werden (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S3 und S4). Die Konstitution des Kataboliten **1** entspricht also der eines Dioxobilans (Schema 2).<sup>[16]</sup>

Das Dioxobilan **1** hatte also dieselbe Konstitution wie die beiden epimeren „urobilinogenoiden“ Chlorophyllkataboliten (UCCs), die früher in den seneszenten Blättern der Gerste gefunden wurden, und die hier als Hv-UCC-1 und Hv-UCC-2 bezeichnet werden.<sup>[10]</sup> Bei HPLC-Koinjektionsexperimenten zeigten das Dioxobilan **1** und Hv-UCC-1, der polarere, „urobilinogenoide“ Katabolit aus seneszenten Gers-



Schema 2. Die späteren Phasen des Chlorophyllabbaus in seneszenten Blättern des Spitzahorns (*Acer platanoides*) im Überblick. Am Beginn des vorgeschlagenen Abbaupfades steht der „primäre“ FCC, epi-pFCC, das C-1-Epimer des ursprünglich charakterisierten pFCC.<sup>[25]</sup> Nach Hydroxylierung an C-8<sup>2</sup>, gefolgt (in unbekannter Reihenfolge) von einer Dihydroxylierung der Vinylgruppe an C-3 und oxidativer Deformylierung an C-6, entsteht der noch unbekannte 6-nor-FCC **2** im Zytosol. Das Dioxobilan **1** könnte in der Vakuole durch eine hypothetische Isomerisierung von **2** entstehen, nachdem **2** durch einen Kataboliten-transporter X in die Vakuole transportiert wurde. Hypermodifizierte FCCs (hmFCCs, die in Bananen aufgetreten)<sup>[29]</sup> und NCCs, wie sie z. B. in seneszenten Blättern der Gerste gefunden wurden,<sup>[6]</sup> wurden im Spitzahorn nicht detektiert.

tenblättern, dieselben Retentionseigenschaften (siehe Hintergrundinformationen und Abbildung S6). Ein auffallend unterschiedliches spektroskopisches Merkmal ergab sich aber beim Vergleich der Circular dichroismus(CD)-Spektren von **1** und *Hv*-UCC-1: Das CD-Spektrum von **1** war praktisch das Spiegelbild der Spektren des *Hv*-UCC-1 (Abbildung 2) und seines (mutmaßlichen) C-9-Epimers.<sup>[10,17]</sup>

Interessanterweise sind die CD-Spektren von *Hv*-UCC-1 und *Hv*-UCC-2 sehr ähnlich,<sup>[10]</sup> und die unterschiedliche relative Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C-1 und C-9 hat einen geringen Einfluss auf die CD-Spektren dieser beiden epimeren *Hv*-UCCs. Im Unterschied dazu deuten die beinahe spiegelbildlichen CD-Spektren von **1** und *Hv*-UCC-1 auf einen stereochemisch relevanten Unterschied hin, der auf eine gegenläufige Konfiguration an der C-15-Mesoposition zwischen den (substituierten) Pyrrolringen C und D zurückzuführen ist. Dieser Schluss ist konsistent mit der Zuordnung der breiten Banden bei 274 und 238 nm in den Absorptionspektren von **1** und den *Hv*-UCCs zu diesen beiden Pyrrolringen.<sup>[18]</sup> Weitgehende Übereinstimmungen der NMRspektroskopischen und HPLC-chromatographischen Daten von **1** und dem isomeren *Hv*-UCC-1 weisen darauf hin, dass die wechselseitige Strukturähnlichkeit auch eine gemeinsame relative Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C-15 bzw. C-13<sup>2</sup> sowie an C-1 und C-9 einschließt, den beiden weiteren Stereozentren im Tetrapyrrolgerüst (siehe Hintergrundinformationen, Tabelle SI). Die derart hergeleitete gegenläufige Konfiguration von C-1 in **1** und *Hv*-UCC-1 ist tatsächlich kompatibel mit der abgeleiteten Existenz von (C-1)-epimeren primären FCCs (*p*FCC und *epi*-*p*FCC; FCC = fluoreszierender Chlorophyllkatalyten) in Gerste und in Ahorn.<sup>[19]</sup> Ein genauer Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und den publizierten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten von *Hv*-UCC-1<sup>[10]</sup> wies auf Unterschiede für Protonen an oder in der Nähe der Dihydroxyethylgruppe an C-3 hin (siehe Hintergrundinformationen, Tabelle S1). Diese NMR-spektroskopisch ermittelte Differenz deutet eine unterschiedliche relative Konfiguration an C-3<sup>1</sup> in Bezug auf C-1 an. Laut den vorliegenden Daten sind das Dioxobilan **1** und *Hv*-UCC-1 Pseudoenantiomere, bei denen – mit Ausnahme von C-3<sup>1</sup> – alle Kohlenstoffstereozentren die umgekehrte absolute Konfiguration (und damit die gleiche relative Konfiguration) aufweisen.

Die hergeleitete umgekehrte Konfiguration an C-15 von **1** und von *Hv*-UCC-1 ist sehr bemerkenswert: Das Mesokohlenstoffatom C-15 ist nicht nur in **1** und den *Hv*-UCCs resistent gegen Epimerisierung,<sup>[10]</sup> sondern auch in den NCCs, z.B. im *Hv*-NCC-1.<sup>[20]</sup> Den „urogenobilinoiden“ Katalyten *Hv*-UCC-1 und *Hv*-UCC-2 wurde deshalb dieselbe absolute Konfiguration an C-15 (und an C-1) zugeordnet wie in ihrer vermuteten Vorstufe, dem *Hv*-NCC-1 (Schema 1).<sup>[10]</sup> Für alle natürlichen NCCs wurde eine einheitliche Konfiguration an C-15 vorgeschlagen.<sup>[20]</sup> Dieses gesättigte Stereozentrum bildet sich nämlich im Zuge des Chlorophyllabbaus durch stereospezifische, nicht-enzymatische Isomerisierung von FCCs,<sup>[21]</sup> wodurch NCCs mit einheitlicher *R*-Konfiguration an C-15 entstehen.<sup>[20,22]</sup>

Das Dioxobilan **1** scheint ebenfalls hoch stereoselektiv gebildet zu werden, da es keine Hinweise auf ein weiteres Isomer in seneszenten Spitzahornblättern gibt. HPLC-Analytisch konnte außerdem nachgewiesen werden, dass die Menge des gefundenen Katalyten **1** in etwa 50 % der Menge der abgebauten Chlorophylle entspricht. Das stereochemisch abweichende Dioxobilan **1** muss einen anderen Ursprung haben als die *Hv*-UCCs, von denen angenommen wird, dass sie im Zuge einer Oxidation aus *Hv*-NCC-1 innerhalb der Pflanzenzelle entstehen.<sup>[10]</sup> Die hergeleitete *S*-Konfiguration an C-15 schließt eine (rationelle) Bildung ausgehend von bekannten Tetrapyrrolen mit Strukturen vom Typ *Hv*-UCC-1 oder *Hv*-NCC-1 aus. Die Unterschiede in der Konfiguration des Dioxobilans **1** auf der einen Seite sowie des *Hv*-NCC-1 und den daraus stereounselektiv gebildeten epimeren *Hv*-UCCs auf der anderen Seite setzen also unterschiedliche Wege ihrer Entstehung voraus.

Wegen des Fehlens eines plausiblen Überganges von einem natürlichen NCC zum Katalyten **1** stellt sich die Frage nach dem Ursprung von **1** und der Stelle, an der die Bildung von **1** von der Bildung anderer farbloser Chlorophyllkatalyten abweicht. Insbesondere der entscheidende Verlust der Formylgruppe an C-6 muss der säurekatalysierten, die *R*-Konfiguration an C-15<sup>[20]</sup> bestimmenden Isomerisierung eines FCC zum NCC vorangehen. Eine oxidative Deformylierung eines entsprechenden FCC wird daher als der abweichende Schritt bei der Bildung von **1** angenommen (Schema 2). Dieser Vorschlag setzt allerdings die Bildung eines bis dato nicht beobachteten, vermutlich kurzlebigen Tetrapyrrols wie des 6-*nor*-FCC **2** voraus, dessen Isomerisierung stereoselektiv zur Bildung des Dioxobilans **1** mit *S*-Konfiguration an C-15 führt (Schema 2). Diese hypothetische Isomerisierung würde eine Diastereoselektivität erfordern, die gegenüber der bekannten säurekatalysierten Isomerisierung von FCCs zu NCCs effektiv umgekehrt ist. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Relevanz des hier vorgeschlagenen katalytischen Abbauweges abzuschätzen, inklusive des hypothetischen Katalyten **2** als potenziellem Intermediat (Schema 2). Interessanterweise wurde im Rahmen neuer Untersuchungen von seneszenten *Arabidopsis-thaliana*-Blättern<sup>[23]</sup> in unserem Labor ein fluoreszierendes Tetrapyrrol entdeckt, das die für den Chromophor des hypothetischen 6-*nor*-FCC **2** zu erwartenden UV-Absorptions-eigenschaften aufweist.<sup>[24]</sup>

Die frühen Schritte des Chlorophyllabbaus in höheren Pflanzen liefern nach einem gemeinsamen Abbauweg „primäre“ FCCs und finden in seneszenten Chloroplasten statt.<sup>[4]</sup> In der darauffolgenden Phase mit „sekundären“ FCCs (sFCCs) laufen eine Reihe von (enzymkatalysierten) Seitenkettenmodifikationen ab, von denen man annimmt, dass sie im Zytosol der seneszenten Pflanzenzelle stattfinden.<sup>[4]</sup> Wie erst kürzlich entdeckt, bilden sich dabei in manchen seneszenten Blättern<sup>[26,27]</sup> (z.B. von der immergrünen Pflanze *Spathiphyllum wallisii*)<sup>[27]</sup> und in reifenden Bananen<sup>[28,29]</sup> „modifizierte“ und „hypermodifizierte“ FCCs (hmFCCs; Schema 2). Das Auftreten des Dioxobilans **1** legt nahe, dass es noch einen anderen Typ einer natürlichen Umwandlung eines FCC in einer seneszenten Pflanzenzelle geben muss, der eine Deformylierung am C-6 umfasst. Der hier vorgeschlagene,

hypothetische 6-nor-FCC **2** wäre der erste fluoreszierende Chlorophyllkatabolit, der eine natürliche Veränderung des Tetrapyrrolgerüsts aufweist (die aber den eigentlichen Fluorophor nicht betrifft). Die Entdeckung des Dioxobilans **1** als Hauptabbauprodukt der Chlorophylle in Spitzahorn zeigt damit einen Chlorophyllabbauweg auf, der sich vom bisher in laubwerfenden Bäumen bekannten unterscheidet. Interesanterweise ist der Spitzahorn bislang der erste Vertreter der Familie der *Sapindaceae*<sup>[30]</sup>, dessen Chlorophyllkataboliten analysiert wurden.

Im Unterschied zu den häufig auftretenden NCCs und den meisten anderen bekannten Chlorophyllkataboliten<sup>[7,8]</sup> fehlt dem farblosen linearen Tetrapyrrol **1** eine Formylgruppe an der Spaltungsstelle des porphyrinoiden Makrocyclus. Seine Struktur erinnert daher an die Gallenpigmente, wie Bilirubin und die Phytobilin,<sup>[16]</sup> die Produkte des Hämabbaus und wichtige Komponenten des Metabolismus in Säugetieren und Pflanzen sind.<sup>[31]</sup> Der hier vorgeschlagene, gesteuerte Abbau von Chlorophyll zu Dioxobilanen, wie zu **1**, kann ein weiterer Hinweis dafür sein, dass auch vom Chlorophyll abstammende lineare Tetrapyrrole in Pflanzen biologisch relevant sind. Der Chlorophyllabbau wurde zwar zunächst in erster Linie als Entgiftungsprozess und die NCCs als die daraus resultierenden Entgiftungsprodukte verstanden;<sup>[9]</sup> andererseits wurde vorgeschlagen, eine mögliche physiologische Rolle von NCCs in Betracht zu ziehen, als sie als effektive Antioxidantien in Schalen reifender Früchte identifiziert wurden.<sup>[32]</sup> Die enzymkatalysierte Bildung von blau lumineszierenden und „persistennten“ hypermodifizierten FCCs,<sup>[28,29]</sup> wie auch der hier beschriebene abweichende Weg des Chlorophyllabbaus, bestärken diese alternative Auffassung weiter, dass die – noch immer unbekannte – physiologische Relevanz von Chlorophyllkataboliten in höheren Pflanzen nicht außer Acht gelassen werden sollte.

## Experimentelles

HPLC-Analyse: Ein seneszentes Spitzahornblatt wurde in einem Mörser mit 0.5 g Seesand und 3 mL Methanol (MeOH) verrieben. 200  $\mu$ L dieses Extraktes wurden mit 800  $\mu$ L 50 mM Phosphatbuffer (pH 7) verdünnt. Nach fünfminütigem Zentrifugieren bei 13000 U min<sup>-1</sup> wurden 20  $\mu$ L in die analytische RP-HPLC (RP = Umkehrphase) einspritzt (Abbildung 1); Details siehe Hintergrundinformationen.

Isolierung von Katabolit **1** (Details siehe Hintergrundinformationen): 130 g Spitzahornblätter (*Acer platanoides*, siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2), die in einem frühen Seneszenzstadium am 20. Oktober 2008 im Innsbrucker Hofgarten gesammelt wurden, wurden gefriergetrocknet und mit MeOH extrahiert. Die Anreicherung des Kataboliten wurde durch Fällung in Diethylether und nachfolgende MPLC erreicht. Das Rohprodukt wurde mithilfe präparativer HPLC gereinigt (isokratische Lösungsmittelzusammensetzung; 50 mM Kaliumphosphatbuffer (pH 7)/MeOH 70:30). Nach dem „Entsalzen“ wurden 4.8 mg eines analytisch reinen Kataboliten **1** als gelbliches Pulver erhalten.

Spektroskopie (Details siehe Hintergrundinformationen): Charakterisierung von Katabolit **1**: UV/Vis (Hitachi U-3000, MeOH,  $c = 2.25 \times 10^{-4}$  M,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ )): 210 (4.75), 237 sh (4.49), 274 sh (4.00); CD (Jasco J715, MeOH,  $c = 2.25 \times 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta \epsilon$ ) = 227 (–40), 254 sh (6), 283 (39), 314 nm (–7) (Abbildung 2). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR siehe Hintergrundinformationen. ESI-HR-MS (Bruker FT-ICR Apex Ultra, ESI im Positiv-Ionen-Modus, Polypropylenglycol als

internier Massenstandard, MeOH/Wasser als Lösungsmittel):  $m/z = 705.2532$  ( $[M+K]^+$ ;  $m/z_{\text{ber.}}$  für  $[\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{K}_1]^+ = 705.2533$ ).

Eingegangen am 9. Juni 2011  
Online veröffentlicht am 16. September 2011

**Stichwörter:** Chlorophyll · Farbstoffe/Pigmente · Kataboliten · Naturstoffe · Porphyrinoide

- [1] P. O. Lim, H. J. Kim, H. G. Nam, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2007**, 58, 115.
- [2] P. Matile, S. Hörtensteiner, H. Thomas, B. Kräutler, *Plant Physiol.* **1996**, 112, 1403.
- [3] B. Kräutler, P. Matile, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 35.
- [4] S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2011**, 1807, 977.
- [5] A. Tanaka, R. Tanaka, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2006**, 9, 248.
- [6] B. Kräutler, B. Jaun, K. Bortlik, M. Schellenberg, P. Matile, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1315.
- [7] B. Kräutler, S. Hörtensteiner, *Adv. Photosynth. Respir.* **2006**, 25, 237; Titel: *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls. Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications*.
- [8] S. Moser, T. Müller, M. Oberhuber, B. Kräutler, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 21.
- [9] S. Hörtensteiner, D. W. Lee in *Senescence Processes in Plants* (Hrsg.: S. Gan), Oxford, Großbritannien, **2007**, S. 12.
- [10] F. G. Losey, N. Engel, *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 8643.
- [11] D. J. Nowak, R. A. Rountree, *J. Arboric.* **1990**, 16, 291.
- [12] S. Moser, M. Ulrich, T. Müller, B. Kräutler, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 1577.
- [13] M. Ulrich, S. Moser, T. Müller, B. Kräutler, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2330.
- [14] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246, 64.
- [15] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One & Two Dimensions*, Clarendon Press, **1987**.
- [16] H. Falk, *Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Berlin, **1989**.
- [17] Zwei weitere „urogenobilinoide“ Chlorophyllkataboliten wurden kürzlich identifiziert, die dieselben grundlegenden chiroptischen Eigenschaften aufwiesen wie die beiden *Hv-UCCs* (N. Engel, N. Djapic, publiziert in N. Djapic, Dissertationsschrift *Chlorophyll catabolism in higher plants*, Universität Fribourg, **2007**).
- [18] A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole* (Hrsg.: H. K. Bredereck, H. E. Müller), Springer, Berlin, **1974**.
- [19] S. Hörtensteiner, S. Rodoni, M. Schellenberg, F. Vicentini, O. I. Nandi, Y. L. Qui, P. Matile, *Plant Biol.* **2000**, 2, 63.
- [20] M. Oberhuber, J. Berghold, K. Breuker, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 6910.
- [21] W. Mühlecker, K. H. Ongania, B. Kräutler, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 401.
- [22] M. Oberhuber, J. Berghold, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3057.
- [23] A. Pruzinska, I. Anders, S. Aubry, N. Schenck, E. Tapernoux-Lüthi, T. Müller, B. Kräutler, S. Hörtensteiner, *Plant Cell* **2007**, 19, 369.
- [24] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] W. Mühlecker, B. Kräutler, D. Moser, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 278.
- [26] S. Banala, S. Moser, T. Müller, C. Kreutz, A. Holzinger, C. Lütz, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5174.

[27] B. Kräutler, S. Banala, S. Moser, C. Vergeiner, T. Müller, C. Lütz, A. Holzinger, *FEBS Lett.* **2010**, *584*, 4215.

[28] S. Moser, T. Müller, A. Holzinger, C. Lütz, S. Jockusch, N. J. Turro, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15538.

[29] S. Moser, T. Müller, M.-O. Ebert, S. Jockusch, N. J. Turro, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8954.

---

[30] *Exkursionsflora für Österreich, Liechtenstein und Südtirol*, 2. Aufl. (Hrsg.: M. A. Fischer, W. Adler, K. Oswald), Freistadt, Österreich.

[31] N. Frankenberg-Dinkel, M. J. Terry in *Tetrapyrroles: Birth, Life and Death* (Hrsg.: M. J. Warren, A. G. Smith), Austin, Texas, **2008**, S. 208.

[32] T. Müller, M. Ulrich, K.-H. Ongania, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8699.