

ÜBERFÜHRUNG VON NEOXANTHIN IN DIADINOCHROM

K.Egger, A.G.Dabbagh und H.Nitsche

Botanisches Institut der Universität Heidelberg
Deutschland

(Received in Germany 27 May 1969; received in UK for publication 23 June 1969)

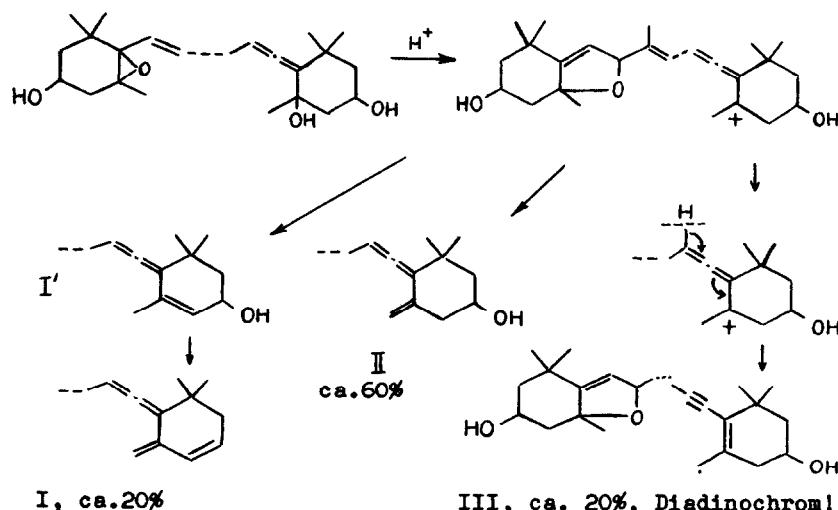
Summary: The transformation of neoxanthin into diadinoxochrom. Treatment of neoxanthin with acidic chloroform (0.02 N HCl) results in the formation of three reaction products. One of these compounds is identical with the furanoid epoxid of distoxanthin = furanoid diadinoxanthin = diadinoxochrom. The reaction therefore involves the transformation of an allenic compound into an acetylene.

Die Reaktionsprodukte des Neoxanthins mit saurem Chloroform wurden von Schimmer und Krinski (1) eingehend untersucht. Zwei weniger polare Produkte ließen sich isolieren, deren Struktur aber noch auf der Basis der älteren, inzwischen durch Einfügen einer Allengruppe korrigierten Formel (2) des Neoxanthins diskutiert wurde. In unseren Versuchen entstanden stets drei Verbindungen in vergleichbarer Menge, wovon zwei mit den von Schimmer und Krinski erwähnten übereinstimmen, wobei die Formeln entsprechend zu korrigieren sind, das dritte jedoch, dem unser Hauptinteresse gilt, erst aus der Allenstruktur des Neoxanthins zu verstehen und abzuleiten ist.

Wird der Reaktionsansatz verteilungschromatografisch (3) aufgetrennt, so erscheinen drei völlig klare Banden ohne Nebenprodukte, Neoxanthin und Neochrom fehlen vollständig. Die Reaktion ist bei 25°C nach etwa 3-4 Stunden abgeschlossen, die

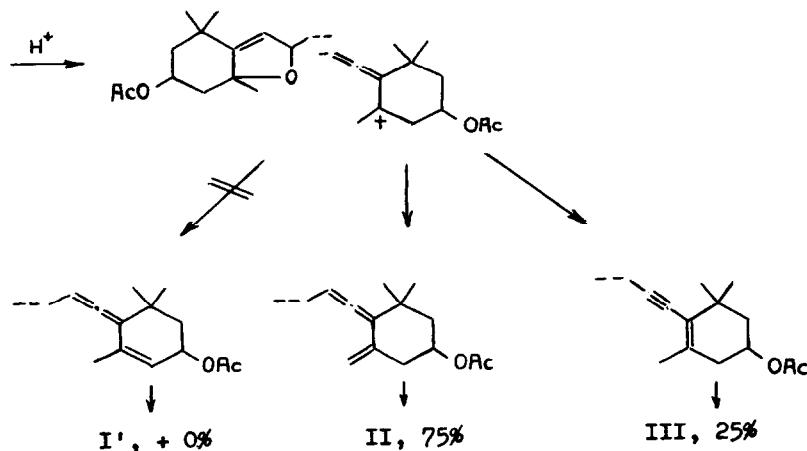
drei entstandenen Verbindungen sind selbst gegen CHCl_3/HCl beständig. Alle drei haben Spektren, die von dem des Neochroms kaum signifikant abweichen. Keines läßt sich mit Alkoholen, die Spuren von HCl enthalten, veräthern. Allylständige OH-Gruppen sind also nicht vorhanden. Das unpolarste Produkt (I) gibt ein Monoacetat, wandert mit Kryptoxanthinmonoepoxid und ist daher als ein Monohydroxymonoepoxyxanthophyll anzusehen. Die Substanzen II und III haben vergleichbare Polarität, beide besitzen zwei Hydroxylgruppen und eine furanoide Epoxidgruppe. Im Verteilungschromatogramm liegt II um Fleckbreite unter III (Definition!). Furanoides Antheraxanthin wandert genau zwischen II und III, nach der älteren Neoxanthinformel hätte es sich unter den Reaktionsprodukten befinden müssen.

Beim Versuch, III zu identifizieren, stießen wir auf eine überraschende Lösung: es ist mit Diadinochrom identisch! Die Identität ist durch Cochromatographie der Verbindungen, ihrer Azetate und der durch Jodisomerisierung entstehenden Isomeren scharen sowie den Vergleich der jeweiligen Spektren gesichert. Sie läßt sich aus der neuen Neoxanthinformel ableiten:



Das Kation, das unter dem Einfluß der Protonen zunächst durch Abspaltung einer OH-Gruppe gebildet wird, stabilisiert sich durch Elimination eines Protons. Dafür kommen zunächst Protonen der benachbarten C-Atome in Frage, also Endoelimination mit unmittelbar folgender Abspaltung der nun allylständigen gewordenen Hydroxylgruppe (I), oder Exoelimination unter Bildung von II, dem Hauptprodukt der Reaktion. Für das Produkt III aber bleibt nur eine Erklärung: Elimination des Protons am C₈! Dies ist die dritte und letzte Möglichkeit der Stabilisierung, die das System enthält, und deckt sich mit unserem Befund, daß sich genau drei Substanzen ohne weitere Nebenprodukte bilden.

Wird an Stelle des Neoxanthins dessen Diazetat mit saurem Chloroform behandelt, so verläuft die Reaktion noch glatter. Es entstehen in diesem Falle nur zwei Folgeprodukte, die sich nach dem Verseifen als II und III erweisen. Das Gemisch enthält keine Verbindung mit allylständiger OH-Gruppe, wie im Falle der Endoelimination, die oben zu I führte, zu erwarten wäre. Dieser Reaktionsweg ist also durch die Veresterung unterdrückt, die Ausbeute an Diadinochrom wird dadurch noch erhöht:



Versuche, die Substanz III in größerer Menge zu isolieren, sind im Gange; über weitere Reaktionen und experimentelle Einzelheiten berichten wir an anderer Stelle. Einen parallelen Reaktionsverlauf haben wir bei einem Pigment aus *Mimulus guttatus* gefunden, das wir für Deepoxineoxanthin halten (4).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Untersuchungen durch Sachbeihilfen.

Literatur:

- (1) Schimmer, B.P. and Krinski, N.I.: Biochemistry 5, 3653 (1966).
- (2) Mallams, A.K., E.S. Waight and B.C.L. Weedon; L. Cholnoky, K. Györgyfy, and J. Szabolcs; N.I. Krinski and B.P. Schimmer; C.O. Chichester, T. Katayama, L. Lowry and H. Yokoyama: Chem. Commun. 1967, p. 484.
- (3) Egger, K.: Planta 58, 664 (1962).
- (4) Nitsche, H., K. Egger und A.G. Dabbagh: diese Zeitschrift, folgende Abhandlung.