

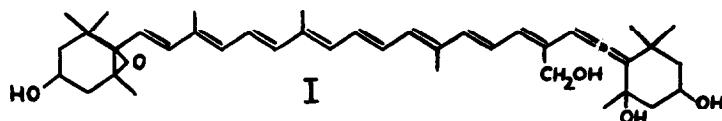
DIE STRUKTUR VON VAUCHERIAXANTHIN

H.Nitsche⁺) und K.Egger

Botanisches Institut der Universität Heidelberg
Deutschland

(Received in Germany 23 February 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

Summary: Vaucherianaxanthin, the main xanthophyll of Vaucheria and Botrydium, has the structure I:



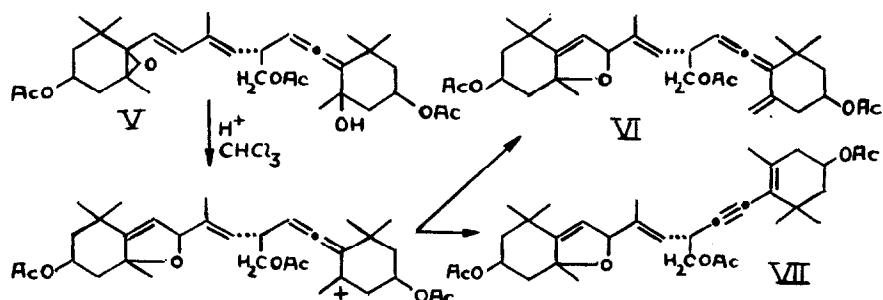
In Vaucheria- und Botrydium-Arten ist Vaucherianaxanthin ein Hauptpigment. Es wurde folgendermaßen charakterisiert (1):

1. Das Pigment ist durch noch unbekannte Fettsäuren verestert.
2. Der Ester lässt sich zweifach acetylieren und anschließend einfach silanieren.
3. Nach dem Verseifen wird das freie Vaucherianaxanthin erhalten. Es besitzt 3 acetylierbare und 1 zusätzliche tertiäre, nicht acetylierbare OH-Gruppe.
4. Es ist ein 5.6-Epoxid, das unter Einfluß von Säure in das 5.8.-Isomere umgelagert wird.

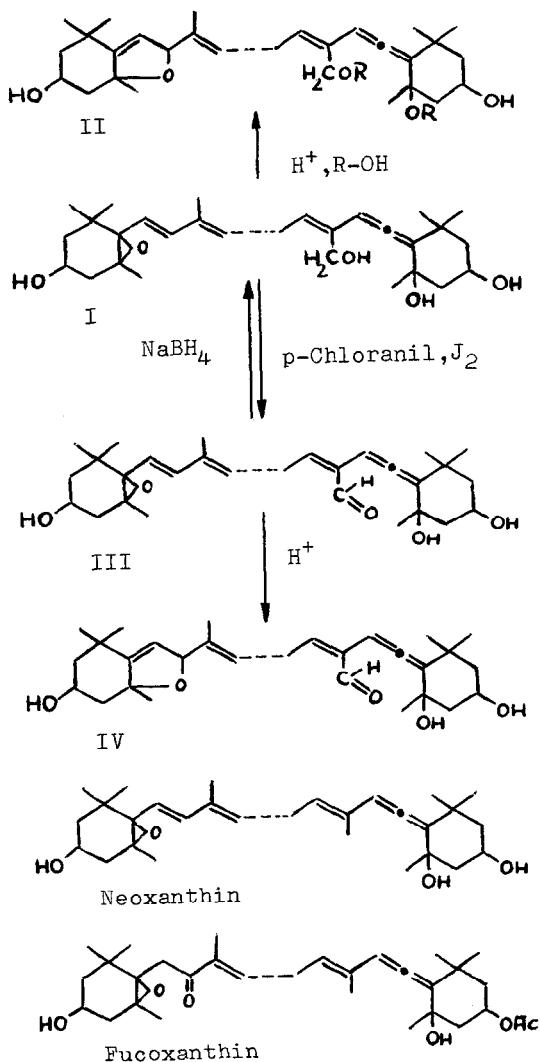
Später wurden die Pigmente von Vaucheria durch andere Autoren erneut analysiert (2), wobei es gelang, die empirischen Formeln mehrerer Xanthophylle, darunter auch die des Vaucherianaxanthins ($C_{40}H_{56}O_5$) zu ermitteln und Hinweise auf funktionelle Gruppen durch IR zu erhalten. Dieses zeigte vor allem eine Allen-Bindung an; im übrigen ließen sich die bereits von uns ermittelten Daten bestätigen.

Wir haben nunmehr durch weitere Reaktionen die Strukturformel des Vaucherianthins endgültig aufstellen können:

- Das Spektrum ist mit dem des Neoxanthins identisch; nach Einwirkung von Säure entsteht das des Neochroms.
- 2 der 4 Hydroxyle sind mit sauren Alkoholen verätherbar (3) und daher allylständig (II).
- Das nach dem Acetylieren verbleibende tertiäre Hydroxyl lässt sich veräthern.
- Mit saurem CHCl_3 (0.01 n HCl in CHCl_3 , 20°, 0.5 h) reagiert das Acetat des Vaucherianthins in gleicher Weise wie Neoxanthin-diacetat^{4,5} (V): Nach OH-Elimination stabilisiert sich das Kation auf 2 Wegen, entweder in einer Exoelimination (VI) oder durch Einführung einer Acetylen-Bindung (VII). Dies beweist die Stellung der Substituenten an Ring B gemäß der Formulierung (I).



- Eine OH-Gruppe lässt sich mit p-Chloranil oxidieren (6), wodurch ein rot gefärbter Aldehyd entsteht (III), der sich wieder zu Vaucherianthin reduzieren lässt. Da das chromophore System durch Epoxid und Allen begrenzt ist, kommt als Position dieses primären, allylständigen OH nur eine der CH_3 -Gruppen an C₉ oder C_{9'} in Frage.



f) Die Entscheidung ergibt sich aus der Verschiebung der Maxima des Aldehyds, wenn die 5.6-Epoxidgruppe unter Säureeinfluß zum 5.8-Epoxid umgelagert wird. Im Falle einer Aldehydgruppe am C₉ läge die Verzweigung des konjuguierten Systems auf dieser Seite; der Wegfall der Doppelbindung dürfte dann nur einen geringen Einfluß haben (ca. 5 nm). Im anderen Falle (IV) aber wäre eine Verschiebung von ca. 20 nm zu erwarten. Dieser Wert wurde tatsächlich gefunden, so daß Formel (I) zutrifft. Damit trägt Vaucherianaxanthin funktionelle Gruppen, die es mit Siphonaxanthin (7), Loroxanthin (8), Fucoxanthin (VIII) und Neoxanthin (IX) bzw. Deepoxineoxanthin (5) verbinden. Über die hieraus resultierenden biogenetischen und biochemischen Aspekte wird an anderer Stelle berichtet.

Das Kultusministerium hat uns dankenswerterweise einen Arbeitsplatz an der Zoologischen Station in Neapel zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. K. Beth, Neapel, danken wir für Rat und Hilfe. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch Sachbeihilfen unterstützt.

Literatur:

- (1) H.Kleinig und K.Egger, Z.Natfschrg. 22b, 868 (1967).
 - (2) H.Strain, W.Svec, K.Aitzetmüller, M.Grandolfo und J.Katz, Phytochem. 7, 1417 (1968).
 - (3) E.Grob, R.Pflugshaupt, Helv.Chim.Acta 45, 1592 (1962).
 - (4) K.Egger, A.G.Dabbagh, H.Nitsche, diese Z., 35, 2995 (1969).
 - (5) H.Nitsche und K.Egger, diese Z., 35, 2999 (1969).
 - (6) S.L.Jensen, Acta Chem.Scand. 19, 1166 (1965).
 - (7) H.Kleinig, H.Nitsche, K.Egger, diese Z., 59, 5139 (1969).
 - (8) Aitzetmüller, K., H.Strain, W.Svec, M.Grandolfo und J.Katz, Phytochem. 8, 1761 (1969).
- +) Neue Anschrift: Botanisches Institut der Technischen Hochschule, 51 Aachen.