

## DIE STRUKTUR VON VAUCHERIA - HETEROXANTHIN

Helfried Nitsche

Botanisches Institut der RWTH, 51 Aachen, Deutschland

(Received in Germany 13 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

Summary : Acidic  $\text{CHCl}_3$  transforms Heteroxanthin into a Diadi -  
noxanthin - like pigment ( III ), whereas with excess  $\text{LiAlH}_4$

in dry ether Diatoxanthin ( VIII ) is obtained. According to  
these reaction products Heteroxanthin has the structure of  
a 3,3',8 - trihydroxi - 5,6 - epoxi - 3 - carotene ( I ).

In der Alge Vaucheria ( Xanthophyceae ) konnten bisher 2 Alkin -  
Xanthophylle, Diatoxanthin ( VIII ) und Diadiroxanthin ( III' )<sup>1</sup>  
und eine Allen - Verbindung, Vaucheriaxanthin ( X )<sup>2</sup> als  
Hauptpigmente nachgewiesen werden. Über die Struktur eines

weiteren Xanthophylls, Heteroxanthin<sup>3</sup>, liegen folgende Daten vor:

1) Ähnliche Polarität wie Neoxanthin ( 3 OH, 1 Epoxid, 1 Allen )<sup>4,5</sup>

2) 2 OH sind acetylierbar, das Diacetat ist noch silanierbar<sup>5,6</sup>,  
danach sind 2 OH sekundär und 1 OH tertiär.

3) Keins der Hydroxile ist allylständig, denn saure Alkohole  
liefern mit Heteroxanthin keine Äther<sup>5,6</sup>.

4) Das Antheraxanthin - Spektrum ändert sich nach HCl - Zugabe  
nicht, Epoxide sind demnach auszuschließen<sup>5,6</sup>.

5) Heteroxanthin hat  $\text{MG} = 600$ , danach die Summenformel  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$ <sup>3</sup>.

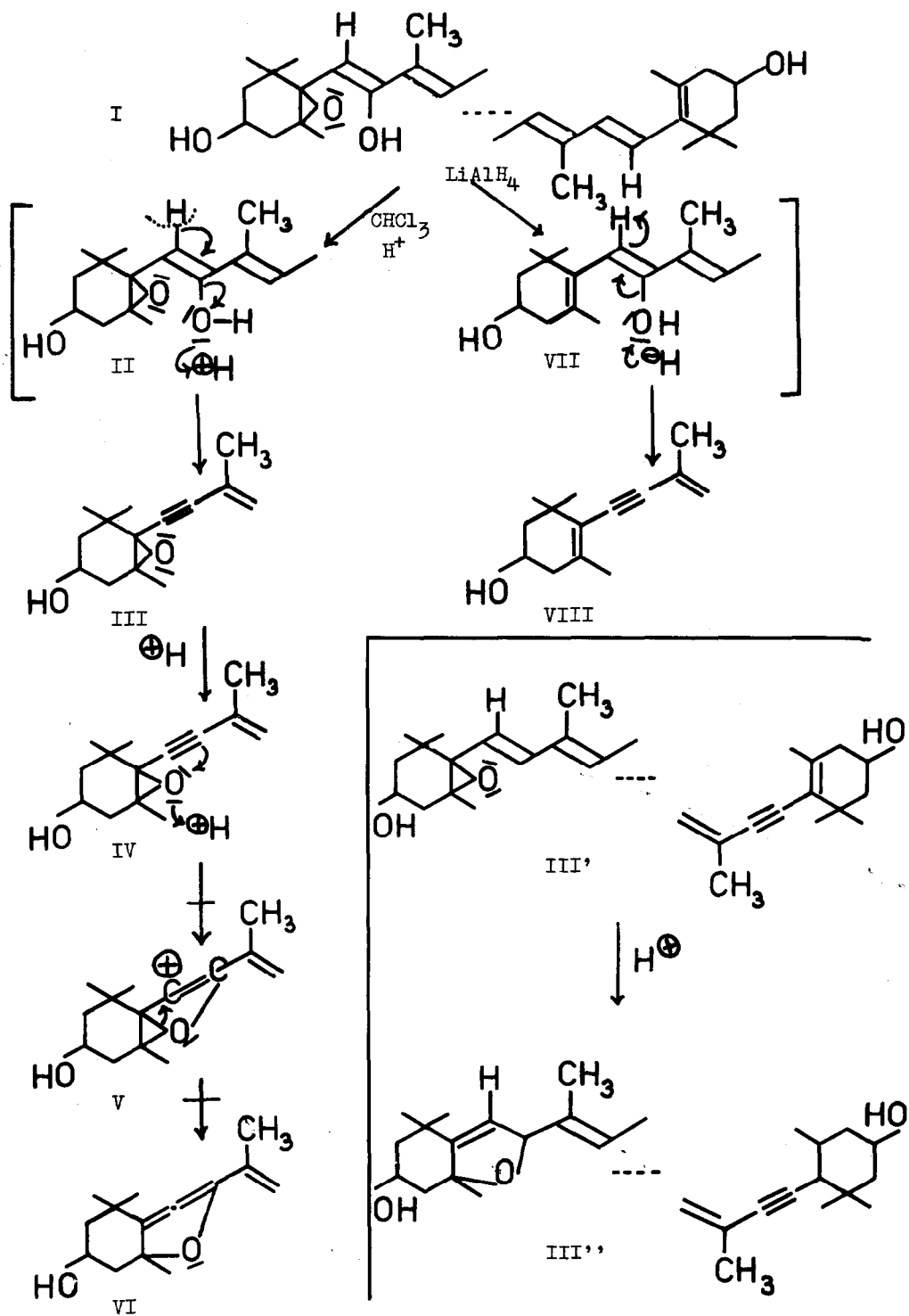
6) Nach dem IR - Spektrum scheint eine Acetylenbindung vorzuliegen.<sup>3</sup>

In eigenen Versuchen konnten Punkt 1 und 2 bestätigt werden.

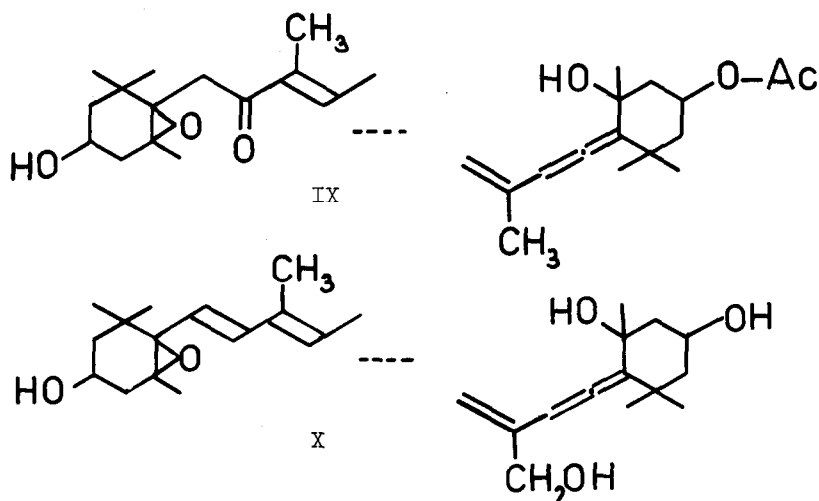
Nachzuweisen bleibt die Stellung des tertiären OH, Das Vor -  
kommen oder Fehlen der 4. O - Funktion und der Acetylenbindung.

Mit saurem  $\text{CHCl}_3$  ( 0.01 n HCl, 2h,  $35^\circ\text{C}$  ) resultiert aus Heteroxanthin ein einheitliches Produkt, das sich chromatografisch in Verteilung<sup>7</sup> und Adsorption<sup>8,9</sup> sowie spektral nicht von authentischem Diadinoxanthin ( ! ) unterscheidet. Auch die Acetate und die nach Jod - Einwirkung jeweils gewonnenen Isomeren, die auf Dünnschichten von  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{ZnCO}_3$  getrennt werden, sind identisch. Durch die Reaktion wurde das tertiäre OH entfernt, denn das Restmolekül liefert noch ein Diacetat ( Acetanhydrid, Pyridin ), das ein Epoxid enthalten muß. Dieses kann mit  $\text{LiAlH}_4$  entfernt werden (s.u.). Saures  $\text{CHCl}_3$  verschiebt die Extinktionsmaxima von Diadinoxanthin durch Furanoisierung des 5,6 - Epoxides zum 5,8 - Derivat um ca. 20 nm hypsochrom. Das entstandene Diadinochrom (III'') ist auch aus Neoxanthin mittels  $\text{CHCl}_3/\text{H}^+$  leicht zugänglich<sup>10</sup>. Danach muß die Stellung des Heteroxanthin - Epoxides seine säurekatalysierte Umlagerung verhindern. Eine solche Gruppierung konnte bei Fucoxanthin nachgewiesen werden (IX)<sup>11</sup>. Bei ihm verhindert eine Keto - Gruppe die Furanoisierung (Verschiebung einer Doppelbindung aus der Konjugation).

Alle erwähnten Daten stehen mit Struktur I in Einklang : Durch elektrophilen Angriff von  $\text{H}^+$  am tertiären, allylständigen OH entsteht nach  $\text{H}_2\text{O}$  - Abspaltung eine  $\text{C}^+$  - Zwischenstufe (II), die sich unter  $\text{H}^+$  - Elimination zur Acetylenbindung stabilisiert (III). III bildet sich, im Gegensatz zur analogen Reaktion bei Neoxanthin und Deepoxineoxanthin (Angriff von  $\text{H}^+$  am zum Allen allylständigen tert.OH, Umlagerung des nicht konjugierten Allens zur konj. Acetylenbindung<sup>10,12</sup>) nur sehr zögernd bei höherer Temperatur, denn die Umlagerung bringt hier keinen Mesomeriegewinn. Andererseits erfolgt sie so rasch, daß das allylständige tert.OH nicht mit sauren Alkoholen veräthert werden kann. Das Epoxid könnte jetzt nur unter Ausbildung eines Allens furanoisieren (IV-VI). Der heterocyclische Fünfring würde wegen des gestreckten Allens unter hoher Spannung stehen. Seine Ausbildung ist demnach unwahrscheinlich. Nach kata -



lytischer Hydrierung der Acetylenbindung<sup>13,14</sup> müßte III jedoch leicht furanoid werden. Mit überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  in trockenem Äther (inverse Zugabe, 2h,  $20^\circ\text{C}$ , Schütteln) entsteht, neben dem epoxid-freien Derivat, Diatoxanthin aus Heteroxanthin, vielleicht durch Angriff von  $\text{H}^-$  am tert.OH (VII). Über eine analoge Reaktion können Neoxanthin und Deepoxineoxanthin in Diatoxanthin umlagern<sup>15</sup>. Diese Ergebnisse sind mit der Summenformel  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$  vereinbar, nicht jedoch mit einer Acetylenbindung im Heteroxanthin - Molekül.



- 1 Nitsche, H., Egger, K., Kleinig, H.: *Phytochem.* 8, 1583 (1969)
- 2 Nitsche, H., Egger, K.: *Tetrahedron Letters* 17, 1435 (1970)
- 3 Strain, H., Svec, W., Aitzetmüller, K., et al.: *Phytochem.* 7, 1417 (1968)
- 4 Thomas, D., Goodwin, T.: *J. Phycol.* 1, 118 (1968)
- 5 Kleinig, H., Egger, K.: *Z. Natfischg.* 22b, 868 (1967)
- 6 Stransky, H., Hager, A.: *Arch. Mikrobiol.* 71, 164 (1970)
- 7 Egger, K.: *Planta* 58, 664 (1962)
- 8 Egger, K.: *Planta* 80, 65 (1968)
- 9 Nitsche, H., Egger, K.: *Phytochem.* 8, 1577 (1969)
- 10 Egger, K., Dabbagh, A., Nitsche, H.: *Tetrahedron Letters* 35, 2995 (1969)
- 11 Bonnet, R., Spark, A., Tee, J., Weedon, B.: *Proc. Chem. Soc.* 419 (1964)
- 12 Nitsche, H., Egger, K., Dabbagh, A.: *Tetrahedron Letters* 35, 2999 (1969)
- 13 Lindlar, H.: *Helv. Chim. Acta* 35, 446 (1952)
- 14 Inhoffen, H., Bohlmann, F., Bartram, K., et al.: *Lieb. Ann. Chem.* 54 (1950)
- 15 Nitsche, H.: *Tetrahedron Letters*, in Vorbereitung