

DIE STRUKTUR VON VAUCHERIA - HETEROXANTHIN

Halfried Nitsche

Botanisches Institut der RWTH, 51 Aachen, Deutschland

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

Summary : Acidic CHCl_3 transforms Heteroxanthin into a Diadi - noxanthin - like pigment (III), whereas with excess 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 - β - carotene (I).

In der Alge Vaucheria (Xanthophyceae) konnten bisher 2 Alkin - Xanthophylle, Diatoxanthin (VII) und Diadinoxanthin (III')¹

und eine Allen - Verbindung, Vaucheraxanthin (X)² als

Hauptpigmente nachgewiesen werden. Über die Struktur eines weiteren Xanthophylls, Heteroxanthin³, liegen folgende Daten vor:

1) Ähnliche Polarität wie Neoxanthin (3 OH, 1 Epoxid, 1 Allen)^{4,5}

2) 2 OH sind acetylierbar, das Diacetat ist noch silanierbar^{5,6}, danach sind 2 OH sekundär und 1 OH tertiär.

3) Keins der Hydroxile ist allylständig, denn saure Alkohole liefern mit Heteroxanthin keine Äther^{5,6}.

4) Das Antheraxanthin - Spektrum ändert sich nach HCl - Zugabe nicht, Epoxide sind demnach auszuschließen^{5,6}.

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

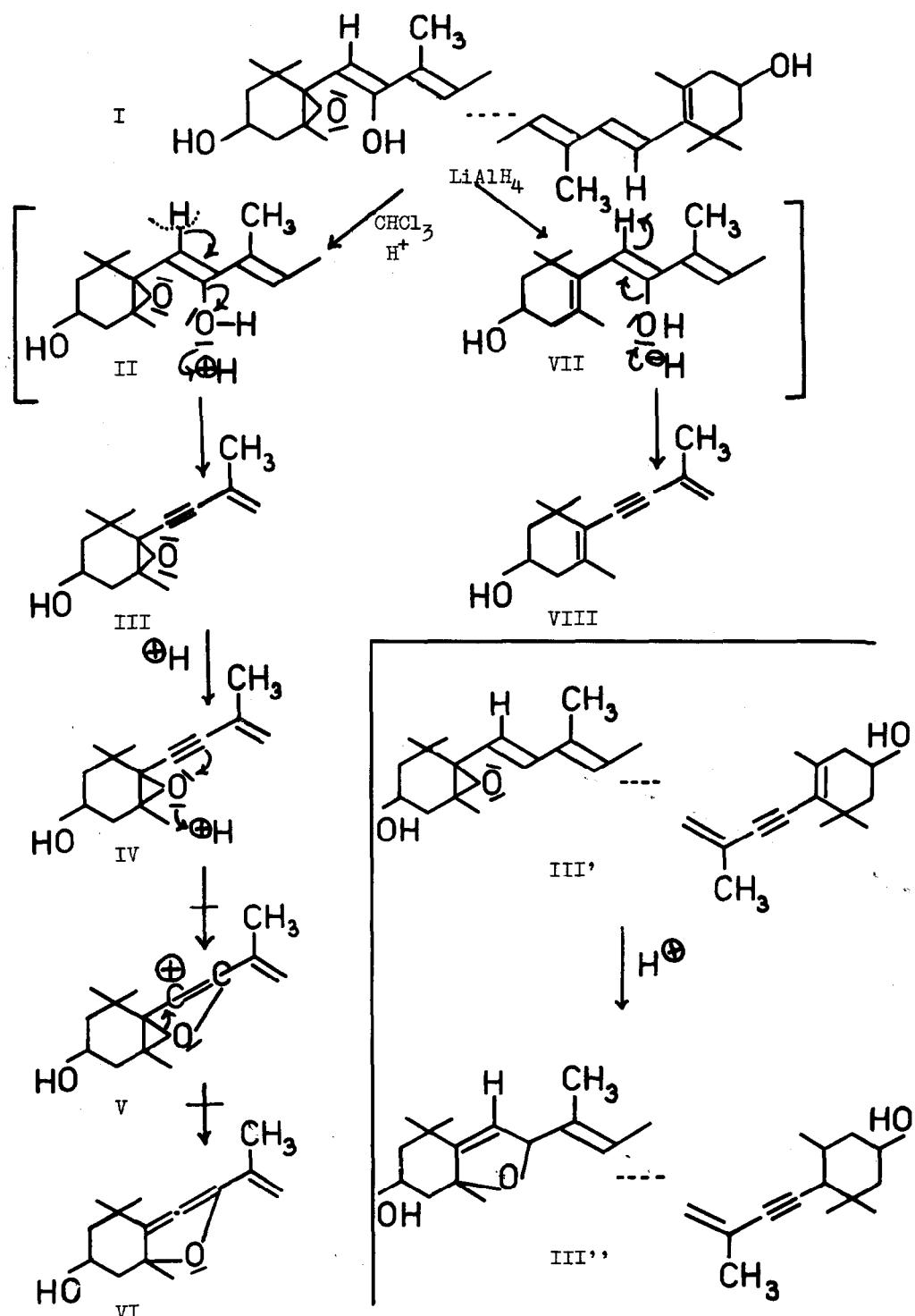
6) Nach dem IR - Spektrum scheint eine Acetylenbindung vorzuliegen. In eigenen Versuchen konnten Punkt 1 und 2 bestätigt werden.

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

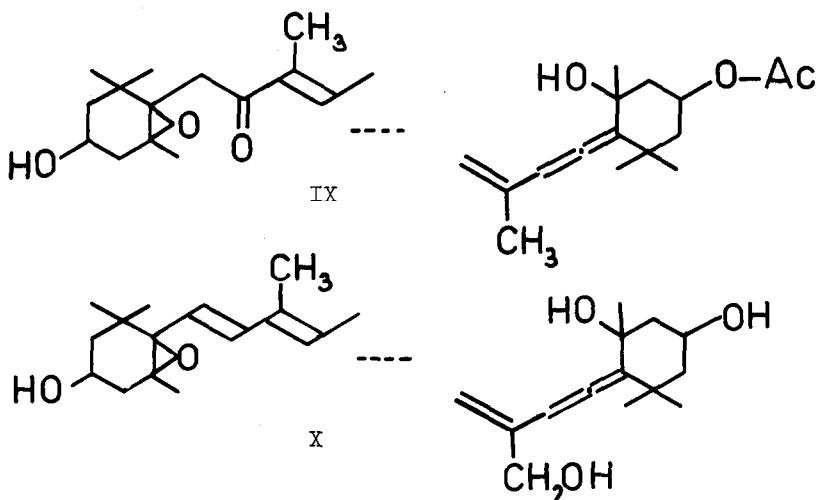
Mit saurem CHCl_3 (0.01 n HCl , 2h, 35°C) resultiert aus Heteroxanthin ein einheitliches Produkt, das sich chromatografisch in Verteilung⁷ und Adsorption^{8,9} sowie spektral nicht von authentischem Diadinoxanthin (!) unterscheidet. Auch die Acetate und die nach Jod - Einwirkung jeweils gewonnenen Isomeren, die auf Dünnschichten von MgCO_3 und 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 LiAlH_4 entfernt werden (s.u.). Saures 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 CHCl_3/H^+ leicht zugänglich¹⁰. Danach muß die Stellung des Heteroxanthin - Epoxides seine säurekatalysierte Umlagerung verhindern. Eine solche Gruppierung konnte bei Fucoxanthin nachgewiesen werden (IX)¹¹. 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 H^+ am tertiären, allylständigen OH entsteht nach H_2O - Abspaltung eine C^+ - Zwischenstufe (II), die sich unter H^+ - Elimination zur Acetylenbindung stabilisiert (III).

III bildet sich, im Gegensatz zur analogen Reaktion bei Neoxanthin und Deepoxineoxanthin (Angriff von H^+ am zum Allen allylständigen tert.OH, Umlagerung des nicht konjugierten Allens zur konj. Acetylenbindung^{10,12}) 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^{13,14} müßte III jedoch leicht furanoid werden. Mit überschüssigem LiAlH₄ in trockenem Äther (inverse Zugabe, 2h, 20°C, Schütteln) entsteht, neben dem epoxidfreien Derivat, Diatoxanthin aus Heteroxanthin, vielleicht durch Angriff von H⁻ am tert.OH (VII). Über eine analoge Reaktion können Neoxanthin und Deepoxineoxanthin in Diatoxanthin umlagern¹⁵. Diese Ergebnisse sind mit der Summenformel C₄₀H₅₆O₄ 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. Natfsch. 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