

REAKTIONEN AN FUCOXANTHIN

I. ÜBERFÜHRUNG IN DIADINOCHROM UND DIATOXANTHIN

Helfried Nitsche

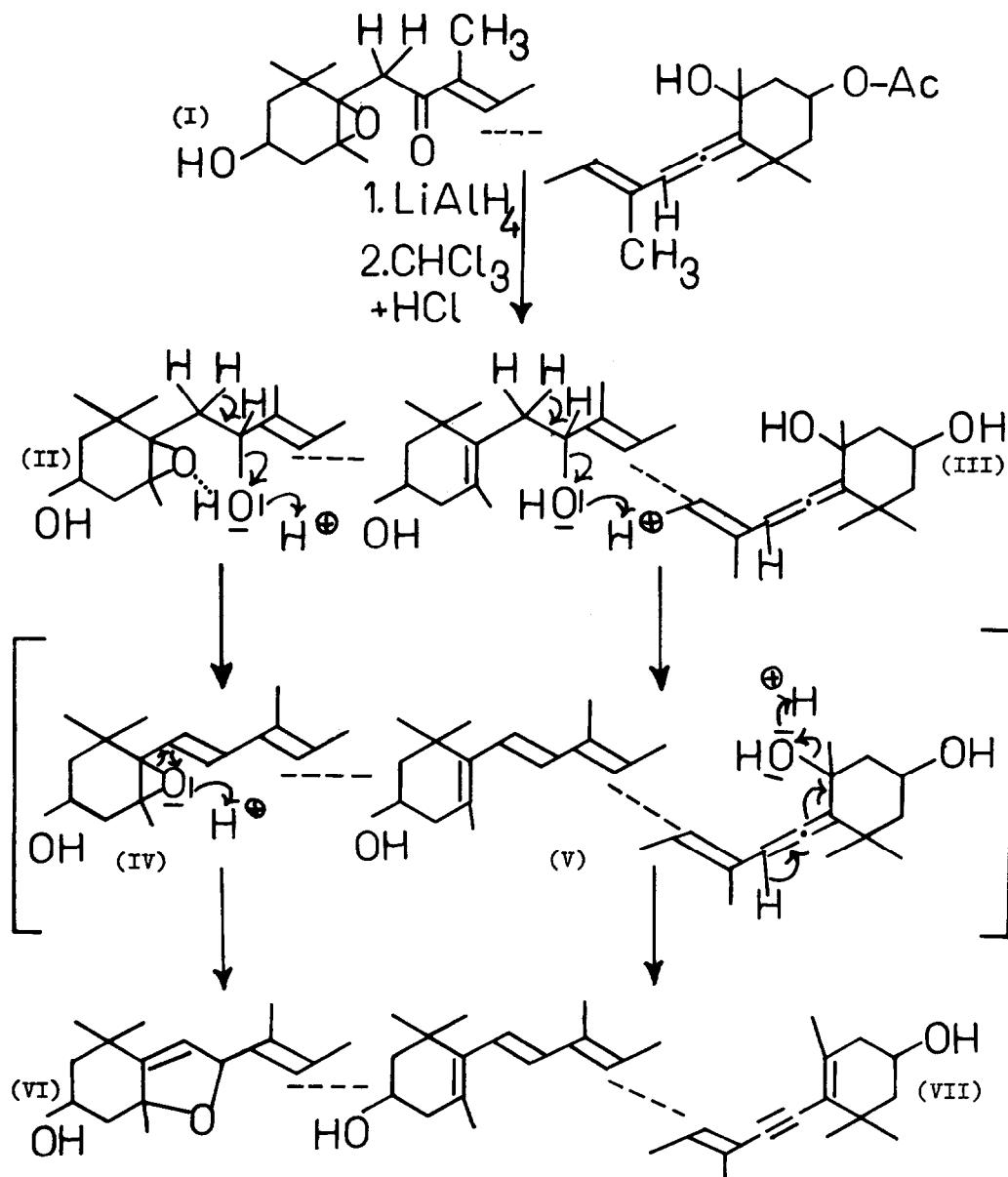
Botanisches Institut der RWTH, 51 Aachen, Deutschland

(Received in Germany 20 October 1970; received in UK for publication 5 November 1970)

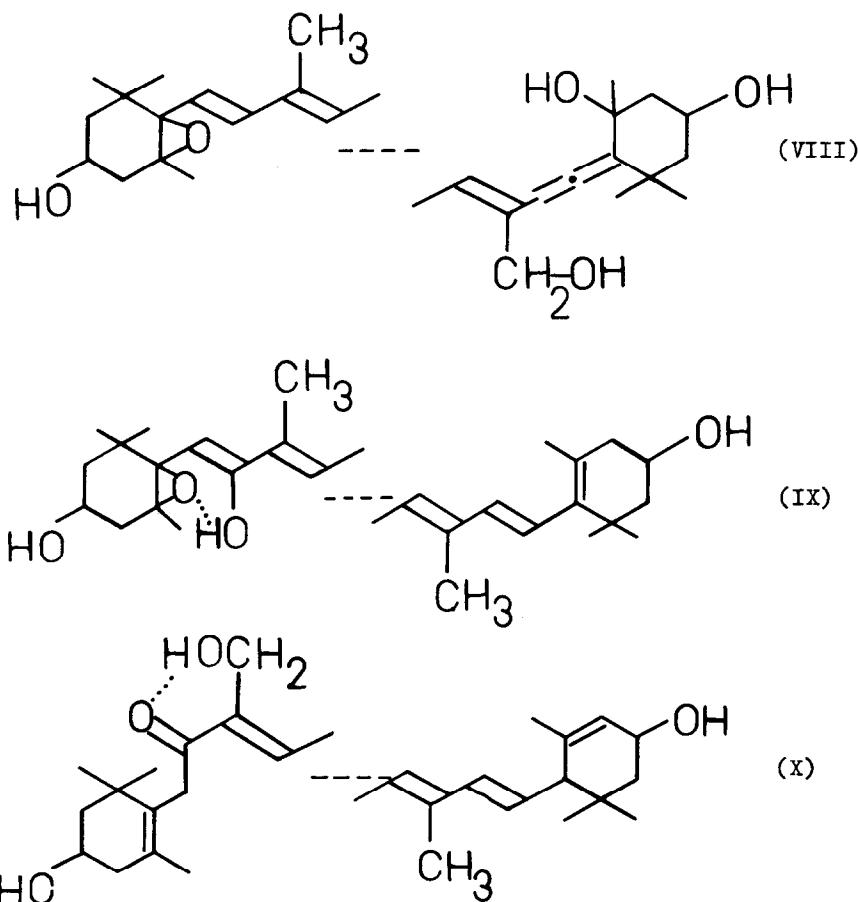
**Summary:** With LiAlH<sub>4</sub> in dry ether the keto - group of fucoxanthin (I) is reduced to a secondary OH and the acetyl - group is eliminated. The resulting epoxi - tetraol (II) is transformed into diadinochrom (VI) by CHCl<sub>3</sub> plus HCl, whereas the epoxide - free derivative yields diatoxanthin (VII). Intermediary products are neoxanthin (IV) resp. deepoxineoxanthin (V).

Fucoxanthin ist das Hauptxanthophyll der Braunalgen. Es hat eine Allen - Gruppe 1,2,3. In Diatomeen findet es sich zusammen mit den Acetylen - Carotinoiden Diatoxanthin und Diadinoxanthin. Der biogenetische und biosynthetische Zusammenhang zwischen beiden Pigmentgruppen ist noch völlig ungeklärt. Nach Reduktion von Fucoxanthin mit LiAlH<sub>4</sub> und milder Behandlung des resultierenden Epoxi - Tetraols mit Säure erhielten Weedon und Mitarbeiter ein Stereoisomeres von Neochrom 1,2. Bei Untersuchungen zur Struktur von Neoxanthin konnten wir zeigen, daß dieses mit saurem CHCl<sub>3</sub> unter anderem in Diadinochrom umgelagert wird, sein epoxidfreies Derivat entsprechend in Diatoxanthin 4,5. Andererseits konnten Neoxanthin und Deepoxineoxanthin auch mit LiAlH<sub>4</sub> durch Elimination des zum Allen allylständigen tert. OH und Umlagerung des Allens zu Acetylenbindung in Diadinoxanthin und Diatoxanthin überführt werden 6,7. Behandelt man dagegen Fucoxanthin in der angegebenen Weise mit LiAlH<sub>4</sub> (inverse Zugabe, 2h, 20°, Hydrolyse mit eiskaltem CH<sub>3</sub>OH) so wird sein tert.OH kaum angegriffen. Vielmehr erhält man zu 70% das Epoxi - Tetraol (II) und zu 20% das epoxid - freie Derivat (III). II läuft in Verteilungs - DC knapp unter Vaucheriananthin (VIII)<sup>8</sup>. Diese R<sub>f</sub> - Depression ist auf H - Brücken - bindung zwischen dem sek. OH und dem Epoxid zurückzuführen, eine Erscheinung wie sie auch bei Heteroxanthin (IX)<sup>6</sup> und Siphona - xanthin (X)<sup>9</sup> auftritt. Mit saurem CHCl<sub>3</sub> (0.01 n HCl, 30°, 20°)

lagert sich II in Diadinoxochrom (VI), III entsprechend in Diatoxanthin (VII) um. Die Reaktionen verlaufen über C<sup>+</sup>-Ionen, die sich unter Elimination von H<sup>+</sup> stabilisieren können. Die zu fordern - den Zwischenstufen (Neoxanthin, Deepoxineoxanthin, Neochrom, Diadinoxanthin) sind nur nach sehr kurzer Reaktionsdauer (60'') faßbar. Das tert. OH kann ferner durch Exo - und Endoelimination entfernt werden. Bei Endoelimination wird in anschließender Reak -



tion das hierdurch allylständig gewordene sek. OH abgespalten. Fucoxanthol und sein epoxidfreies Derivat besitzen, im Gegensatz zu Fucoxanthin, 3 sehr ausgeprägte Maxima ( 446, 418, 396 nm, Aethanol ), % III/II = 75, die nach  $\text{CHCl}_3/\text{HCl}$  - Behandlung in die des Diadi - nochrom ( 456, 427, 409 S nm, Aethanol ) bzw. Diatoxanthin ( 478, 452, 428 S nm, Aethanol ) umschlagen. Die aus Fucoxanthin entste - henden Acetylen - Xanthophylle sind in allen Daten identisch mit authentischem Diatoxanthin bzw. dem aus Diadinoxanthin durch Säure - behandlung zugänglichen Diadinochrom der Diatomeen *Asterionella japonica*, *Nitzschia actinastroides* und der Heterokonten *Vaucheria*.<sup>10</sup>



Literatur

- 1 R.Bonnell, A.Spark, J.Tee, B.Weedon: Proc.Chem.Soc. 419 (1965)
- 2 R.Bonnell, A.Mallams, J.Tee, B.Weedon: Chem. Comm. 515 (1966)
- 3 A.Jensen: Acta Chem.Scand.: 20, 1728 (1966)
- 4 K.Egger, A.Dabbagh, H.Nitsche: Tetrahedron Lett.: 35, 2995 (1969)
- 5 H.Nitsche: Tetrahedron Lett.: 35, 2999 (1969)
- 6 H.Nitsche: Tetrahedron Lett.: 38, 3345 (1970)
- 7 H.Nitsche: Tetrahedron Lett.: 38, 3343 (1970)
- 8 H.Nitsche, K.Egger: Tetrahedron Lett.17, 1435 (1970)
- 9 H.Kleinig, H.Nitsche, K.Egger: Tetrahedron Lett.: 59, 5139 (1969)
- 10 K.Egger, H.Nitsche, H.Kleinig: Phytochem.: 8, 1583 (1969)