

## REAKTIONEN AN FUCOXANTHIN

### I. ÜBERFÜHRUNG IN DIADINOCROM UND DIATOXANTHIN

Helfried Nitsche

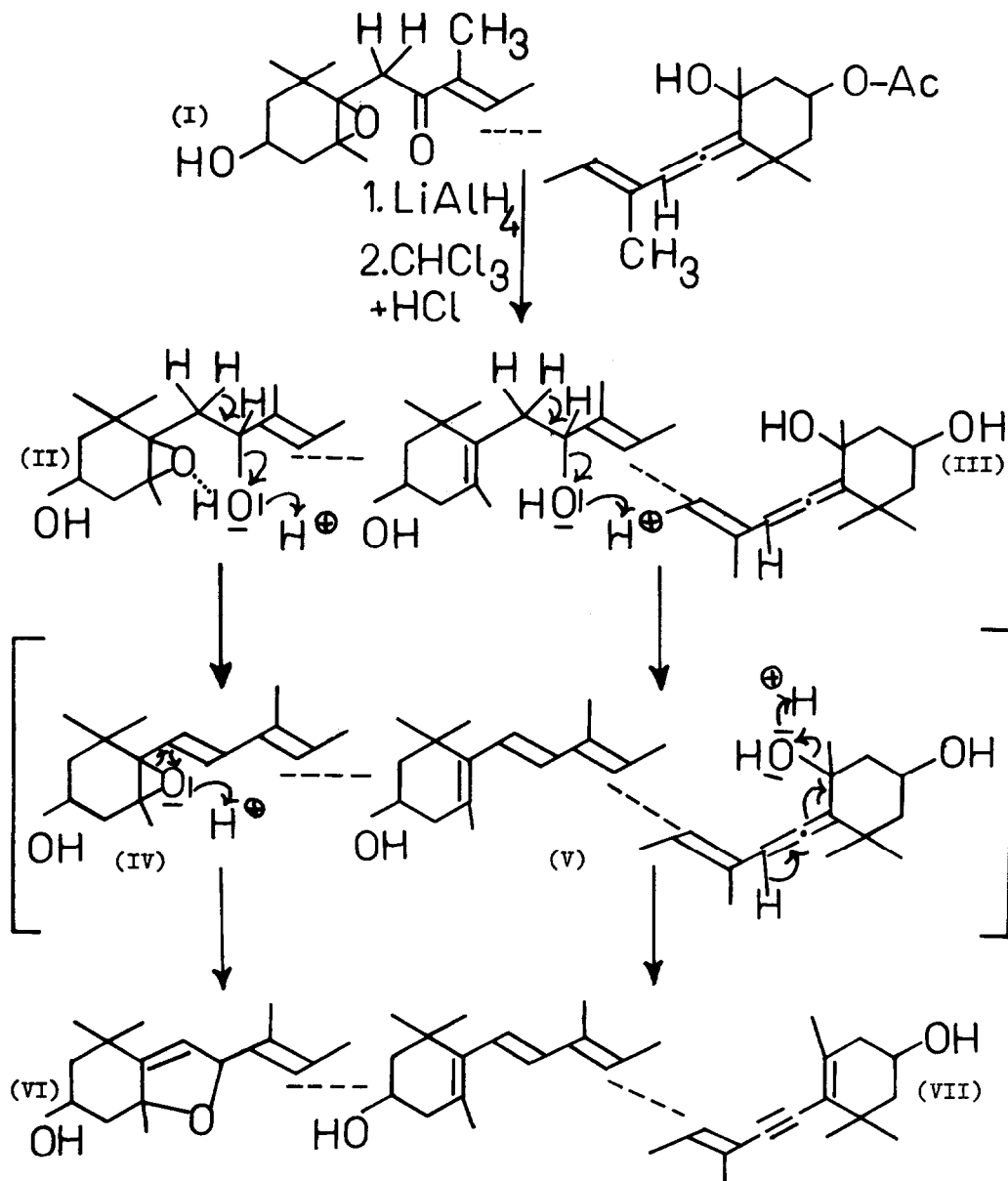
Botanisches Institut der RWTH, 51 Aachen, Deutschland

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

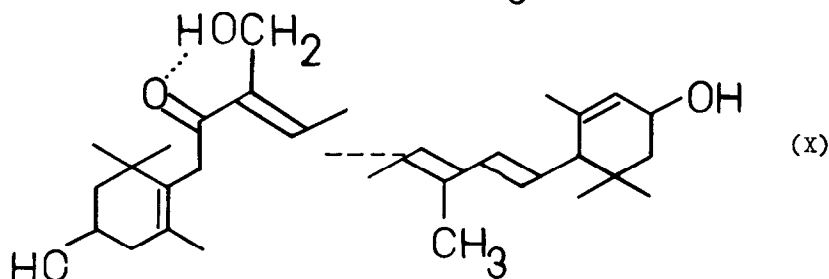
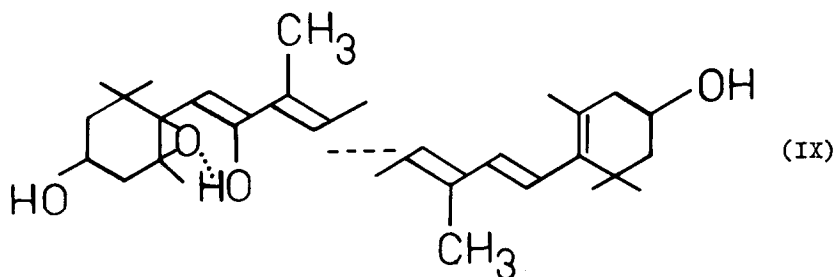
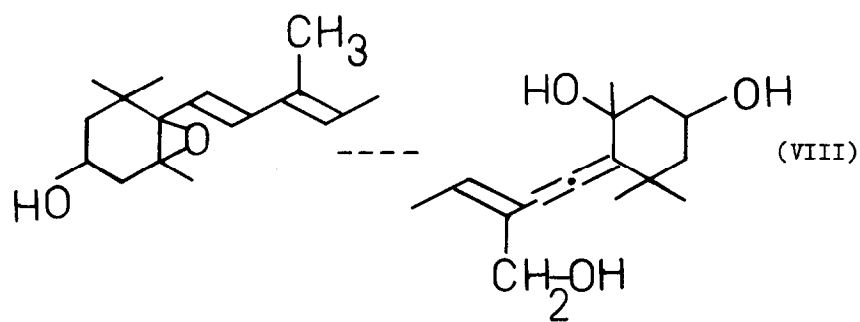
**Summary:** With  $\text{LiAlH}_4$  in dry ether the keto - group of fuco - xanthin (I) is reduced to a secondary OH and the acetyl - group is eliminated. The resulting epoxi - tetraol (II) is transformed into diadinochrom (VI) by  $\text{CHCl}_3$  plus HCl, whereas the epoxide - free derivative yields diatoxanthin (VII). Intermediary products are neoxanthin (IV) resp. deepoxineoxanthin (V).

Fucoxanthin ist das Hauptxanthophyll der Braunalgen. Es hat eine Allen - Gruppe <sup>1,2,3</sup>. 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  $\text{LiAlH}_4$  und milder Behandlung des resultierenden Epoxi - Tetraols mit Säure erhielten Weedon und Mitarbeiter ein Stereoisomeres von Neochrom <sup>1,2</sup>. Bei Untersuchungen zur Struktur von Neoxanthin konnten wir zeigen, daß dieses mit saurem  $\text{CHCl}_3$  unter anderem in Diadinochrom umgelagert wird, sein epoxidfreies Derivat entsprechend in Diatoxanthin <sup>4,5</sup>. Andererseits konnten Neoxanthin und Deepoxineoxanthin auch mit  $\text{LiAlH}_4$  durch Elimination des zum Allen allylständigen tert. OH und Umlagerung des Allens zu Acetylenbindung in Diadinoxanthin und Diatoxanthin überführt werden <sup>6,7</sup>. Behandelt man dagegen Fucoxanthin in der angegebenen Weise mit  $\text{LiAlH}_4$  (inverse Zugabe, 2h, 20°, Hydrolyse mit eiskaltem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 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 Vaucheriaxanthin (VIII) <sup>8</sup>. Diese  $R_f$  - 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 Siphonaxanthin (X) <sup>9</sup> auftritt. Mit saurem  $\text{CHCl}_3$  (0.01 n HCl, 30°, 20°)

lagert sich II in Diadinochrom (VI), III entsprechend in Diatoxanthin (VII) um. Die Reaktionen verlaufen über  $C^+$  - Ionen, die sich unter Elimination von  $H^+$  stabilisieren können. Die zu fordernden 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 indie des Diadinochrom ( 456, 427, 409 S nm, Aethanol ) bzw. Diatoxanthin ( 478, 452, 428 S nm, Aethanol ) umschlagen. Die aus Fucoxanthin entstehenden Acetylen - Xanthophylle sind in allen Daten identisch mit authentischem Diatoxanthin bzw. dem aus Diadinoxanthin durch Säure - behandlung zugänglichen Diadinochrom der Diatomeen *Asterionella japonica*, *Mitschia actinastroides* und der Heterokonten *Vaucheria*.<sup>10</sup>.



Literatur

- 1 R.Bonnett, A.Spark, J.Tee, B.Weedon: Proc.Chem.Soc. 419 (1965)
- 2 R.Bonnett, 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)