

SHORT COMMUNICATION

DIE KETOCARTINOIDE IN *ADONIS ANNUA* L.—III. VERGLEICH MIT SYNTHETISCHEN SUBSTANZEN

KURT EGGER und HANS KLEINIG

Botanischen Institut der Universität Heidelberg

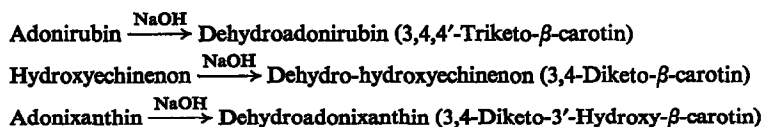
(Received 16 November 1966)

Zusammenfassung—Die Strukturformeln, die für zwei aus *Adonis* isolierte und in *Acetabularia* wieder gefundene Pigmente aufgestellt wurden, konnten durch Vergleich mit synthetischen Substanzen bestätigt werden: Dehydroadonirubin = 3,4,4'-Triketo- β -carotin, Dehydro-Hydroxyechinenon = 3,4-Diketo- β -carotin.

Abstract—The formulae for the two carotenoids isolated from *Adonis* and the green alga *Acetabularia* were established as 3,4-diketo- and 3,4,4'-triketo- β -carotene by comparison with authentic samples.

ALS Hauptpigment der roten Blüten des Adonisröschens hat Seybold¹ Astaxanthinester nachgewiesen, die nach der Verseifung als Astacin erhalten werden. Dies wurde in Nachuntersuchungen durch Falk (unveröffentlichte Untersuchungen) und Seybold und Goodwin² bestätigt. Bei eigenen Analysen³ ergab sich, daß das Verseifungsprodukt Astacin von drei weiteren Ketopigmenten begleitet wird, die in ähnlicher Weise verestert sind wie das Astaxanthin⁴ und wie dieses bei der Verseifung eine Oxydation erfahren. Für die ursprünglichen Pigmente, die in der Pflanze nicht in freier Form vorliegen, ergab die Strukturermittlung: Adonirubin = 3-Hydroxy-4,4'-diketo- β -carotin, Adonixanthin = 3,3'-Dihydroxy-4-keto- β -carotin und Hydroxyechinenon = 3-Hydroxy-4-keto- β -carotin.

Astaxanthinester werden häufig von Grünalgen als Sekundärpigmente gebildet. Richter⁵ fand Astaxanthinester auch in *Acetabularia mediterranea*. Wir haben diese Alge genauer analysiert und gefunden, daß sie dieselben Begleitpigmente enthält wie die Petalen^{6,7} von *Adonis*. Bei beiden Objekten erhält man nach der Verseifung die Pigmente in dehydrierter Form:



Die ersten beiden dehydrierten Carotinoide liegen uns nun synthetisch vor. Sie wurden uns dankenswerterweise von Weedon und Mitarbeitern überlassen. Die zweite Verbindung

¹ A. SEYBOLD, *Sitzber. Heidelberg. Akad. wiss. Math.-Naturw. Kl. Abhandl.* 2 (1953/54).

² A. SEYBOLD und T. W. GOODWIN, *Nature* 184, 1714 (1959).

³ K. EGGER, *Phytochem.* 4, 609 (1966).

⁴ K. EGGER und H. KLEINIG, *Phytochem.* 6, 437 (1967).

⁵ G. RICHTER, *Planta* 52, 159 (1958).

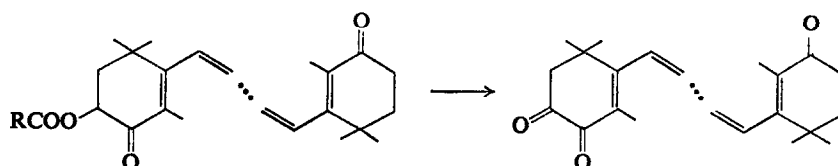
⁶ H. KLEINIG, *Ber. Deut. Bot. Ges. im Druck* (1967).

⁷ H. KLEINIG und K. EGGER, *Phytochem.* 6, 611 (1967).

wurde von uns als identisch mit dem von Krinsky und Goldsmith⁸ aus *Euglena* isolierten Euglenanon angesehen. Der Farbstoff aus *Euglena* hat sich jedoch als nicht identisch mit 3,4-Diketo- β -carotin erwiesen,⁹ so daß das Dehydrierungsprodukt des Hydroxyechinenons nicht mehr Euglenanon genannt werden darf.

Die bisherige Strukturermittlung stützte sich auf analytische Daten, die mit kleinsten Mengen der Naturfarbstoffe gewonnen wurden. Sie bedarf noch des sichernden Beweises durch Vergleich mit synthetischen Produkten.

(a) Dehydroadonirubin. Es entsteht bei der Verseifung der Adonirubinester:



Das Dehydroadonirubin hat sich nun bezüglich seiner Absorptionsspektren, der chromatographischen Daten (Vergleich in 3 Systemen, siehe Tabelle 1 und beide Abbildungen), wie auch der Eigenschaften des Reduktionsproduktes (NaBH_4) als mit dem synthetischen Triketo- β -carotin identisch erwiesen. Da auch das von Fox aus Flamingofedern isolierte Phoenicoxanthin mit dem Weedon'schen Produkt identisch ist, gilt: Dehydroadonirubin = Phoenicoxanthin = 3,4,4'-Triketo- β -carotin, womit sich auch unser Strukturvorschlag für Adonirubin selbst bestätigt.

TABELLE 1. R_f -WERTE UND ABSORPTIONSMAXIMA NAT. KETOCAROTINOIDE UND SYNTHETISCHER PRODUKTE

	I	II	III	IV
Astacin	0,45	0,42	0,28	478 (450, 476)
Dehydroadonirubin	0,43	0,47	0,43	477 (450, 476)
synthet. Dehydroadonirubin				
Dehydrohydroxyechinenon	0,25	0,76	0,77	466 (450, 476)
synthet. Dehydrohydroxyechinenon				
Dehydroadonixanthin	0,49	—	0,23	466 (450, 476)
Canthaxanthin	0,38	0,50	0,60	477 (450, 476)
Echinenon	0,23	0,82	0,87	466 (450, 476)

I. R_f -Werte auf mit ungesättigten Triglyceriden imprägnierter Zellulose—Dünnschicht. Laufmittel: Methanol:Aceton:Wasser=15:5:2.

II. R_f -Werte auf Kieselgel—Dünnschicht. Laufmittel: Benzol:Petroläther (100–140°):Methanol=49:49:2.

III. R_f -Werte auf Polyamid—Dünnschicht. Laufmittel: Petroläther (100–140°):Methanol:Methyläthylketon=8:1:1.

IV. Absorptionsmaxima (nm) in Äthanol. In Klammern die Maxima der mit NaBH_4 reduzierten Pigmente.

(b) Dehydrohydroxyechinenon. Es entsteht in gleicher Weise wie Dehydroadonirubin bei der Verseifung der nat. Hydroxyechinenonester. Es stimmt ebenfalls in allen geprüften Eigenschaften (wie unter (a)) mit dem synthetischen 3,4-Diketo- β -carotin überein, womit auch unsere Identifizierung des Hydroxyechinenons gesichert ist.

⁸ N. I. KRINSKY und T. H. GOLDSMITH, *Arch. Biochim. Biophys.* **91**, 271 (1960).

⁹ B. C. L. WEEDON, In T. W. GOODWIN, *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, p. 110. Academic Press, New York (1965).

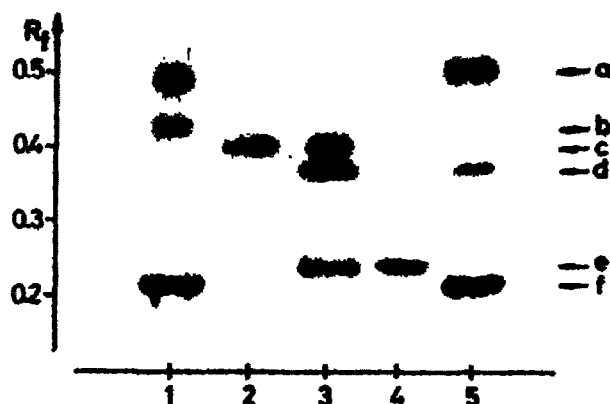


ABB. 1. VERTEILUNGSCROMATOGRAMM AUF MIT UNGESÄTTIGTEN TRIGLYCERIDEN IMPRÄGNIERTER ZELLULOSE. LAUFMITTEL: METHANOL:ACETON:WASSER=15:5:2. (R_f -WERTE TABELLE 1, I). EGGER.¹⁰

Spur 1: Dehydroadonixanthin (a), Astacin (b), Echinon (f); Spur 2: synthet. Dehydroadonirubin (c); Spur 3: Dehydroadonirubin (c), Canthaxanthin (d), Dehydrohydroxyechinenon (e); Spur 4: synthet. Dehydrohydroxyechinenon (e); Spur 5: Dehydroadonixanthin (a), Canthaxanthin (d), Echinon (f).

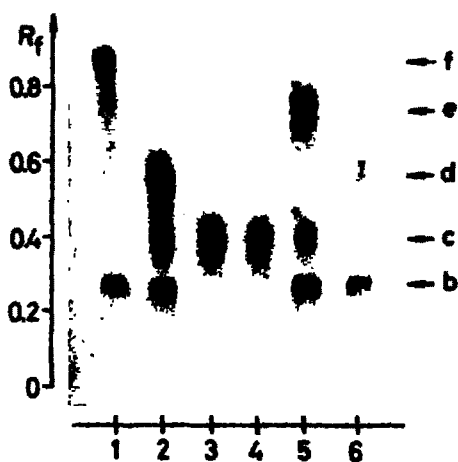


ABB. 2. VERTEILUNGSCROMATOGRAMM AUF POLYAMID-DÜNNSCICHT. LAUFMITTEL: PETROLÄTHER (100-140):METHANOL:METHYLÄTHYLKETON=8:1:1. (R_f -WERTE TABELLE 1, III). EGGER und VOIGT.¹¹

Spur 1: Echinon (f), Astacin (b); Spur 2: Canthaxanthin (d), Dehydroadonirubin (c), Astacin (b); Spur 3 und 4: synth. Dehydroadonirubin (c); Spur 5: synth. Dehydrohydroxyechinenon (e), Dehydroadonirubin (c), Astacin (b); Spur 6: Dehydrohydroxyechinenon (e), Canthaxanthin (d), Astacin (b).

¹⁰ K. EGGER, *Planta* **58**, 664 (1962).

¹¹ K. EGGER und H. VOIGT, *Z. Pflanzenphysiol.* **53**, 64 (1965).

Offen bleibt noch der Beweis für die von uns vorgeschlagene Struktur des Adonixanthins. Nicola¹² schrieb einem Pigment aus Seesternen dieselbe Struktur zu. Es ist die 3-Hydroxy-Form des Asteroidenons. Dieses Carotinoid wurde jetzt von Hertzberg und Liaaen Jensen¹³ in Blaualgen gefunden. Diese Verbreitung zweier sehr ähnlicher Verbindungen dürfte dem Chemiker Anreiz zur Synthese sein; wir hoffen, daß bald auch hier der Vergleich mit synthetischen Produkten Sicherheit bringen wird!

Danksagung—Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchung durch Sachmittel gefördert. Herrn Prof. Dr. Weedon, Dr. Leftwick und Dr. Mallams, London, danken wir für die Überlassung von synthetischen Diketo- und Triketo- β -carotinen.

¹² M. G. NICOLA, *Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania* **5**, 201 (1959).

¹³ S. HERTZBERG und S. LIAAEN JENSEN, *Phytochem.* **5**, 557 (1966).