

## SHORT COMMUNICATION

# DIATOXANTHIN UND DIADINOXANTHIN—BESTANDTEILE DES XANTHOPHYLLGEMISCHES VON *VAUCHERIA* und *BOTRYDIUM*

K. EGGER, H. NITSCHE und H. KLEINIG\*

Botanisches Institut der Universität Heidelberg, Deutschland

(Received 30 July 1968, in revised form 7 February 1969)

**Zusammenfassung**—Eine Überprüfung der Pigmente von *Vaucheria* und *Botrydium*<sup>1</sup> ergab, daß in *Vaucheria* an Stelle der bei höheren Pflanzen verbreiteten Farbstoffe Zeaxanthin und Antheraxanthin die entsprechenden Monoacetylenverbindungen Diatoxanthin und Diadinoxanthin, in *Botrydium* dagegen Zeaxanthin und Diadinoxanthin vorliegen.

**Abstract**—In a reinvestigation of the pigments of *Vaucheria* and *Botrydium* species<sup>1</sup> we have found that *Vaucheria* contains the acetylenic compounds diatoxanthin and diadinoxanthin instead of zeaxanthin and antheraxanthin, and zeaxanthin and diadinoxanthin are present in *Botrydium*.

ÜBER lichtinduzierte Xanthophyllumwandlungen, das heißt reversible Oxidation von Zeaxanthin zu Violaxanthin über Antheraxanthin als Zwischenprodukt, liegen eine Reihe von Analysen vor.<sup>2–6</sup> Diese Erscheinung findet sich in höheren Pflanzen und Grünalgen.

Bei Untersuchungen an *Vaucheria sessilis* DC., *Vaucheria terrestris* Lyngb. und *Botrydium granulatum* Grev.<sup>1,2</sup> konnte wie in *Euglena* spec.<sup>7,8</sup> kein Violaxanthin gefunden werden, vielmehr bleibt bei der Oxidation des für Zeaxanthin gehaltenen Pigments von *Vaucheria* *in vivo* die Reaktion auf der Stufe des Monoepoxids stehen.<sup>2</sup> Auch Versuche, in isoliertes *Vaucheria*-“Zeaxanthin” eine über Antheraxanthin hinausgehende beziehungsweise in *Vaucheria*-“Antheraxanthin” eine zusätzliche Epoxidgruppe durch Oxidation<sup>9,10</sup> einzuführen, um dieses auf die Stufe des Violaxanthins zu heben, schlugen fehl. Endprodukt war vielmehr in beiden Fällen *Vaucheria*-“Antheraxanthin”, obwohl unter gleichen Bedingungen Zeaxanthin und Antheraxanthin aus Kelchen von *Physalis alkekengi* Violaxanthin lieferten.

\* Adresse: Botanisches Institut der Universität 78 Freiburg i.Br., Lehrstuhl für Zellbiologie.

<sup>1</sup> H. KLEINIG und K. EGGER, *Z. Naturforsch.* **22b**, 869 (1967).

<sup>2</sup> H. KLEINIG, *Planta* **75**, 73 (1967).

<sup>3</sup> D. I. SAPOZHNIKOV, T. A. KRASOVSKAYA und A. N. MAEVSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **113**, 465 (1957).

<sup>4</sup> D. I. SAPOZHNIKOV, A. N. MAEVSKAYA, T. A. KRASOVSKAYA, L. I. PRIAGANSKAITE und T. V. TURCHINA, *Biokhimiya* **24**, 34 (1959).

<sup>5</sup> A. HAGER und T. MEYER-BERTENRATH, *Planta* **76**, 149 (1967).

<sup>6</sup> H. Y. YAMAMOTO, T. O. M. NAKAYAMA und C. C. CHICHESTER, *Archs Biochem.* **97**, 168 (1962).

<sup>7</sup> N. I. KRINSKY, *Biochem. Biophys. Acta* **88**, 487 (1964).

<sup>8</sup> N. I. KRINSKY und T. H. GOLDSMITH, *Archs Biochem.* **91**, 271 (1960).

<sup>9</sup> P. KARRER und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta* **28**, 300 (1945).

<sup>10</sup> H. BÖHME, *Org. Syn.* **3**, 619 (1955).

Diese Tatsachen ließen uns eine erneute Überprüfung der für Zeaxanthin und Antheraxanthin angesehenen Xanthophylle aus *Vaucheria* notwendig erscheinen. Neue Untersuchungen an *Euglena gracilis*<sup>11</sup> und an *Isochrysis galba*<sup>12</sup> ergaben, daß die dort als Antheraxanthin bzw. Zeaxanthin identifizierten Pigmente in Wirklichkeit Acetylenverbindungen sind, die sich von diesen nur wenig unterscheiden. Eine Verwechslung mit in höheren Pflanzen gefundenem Antheraxanthin und Zeaxanthin ist also sehr leicht möglich.<sup>8, 13</sup> Hinweise auf Differenzen zwischen Antheraxanthin aus *Euglena* und höheren Pflanzen finden sich schon in früheren Arbeiten.<sup>14</sup>

Im Laufe unserer Untersuchungen über isomere Xanthophylle<sup>15</sup> konnten wir sowohl Verteilungs- als auch adsorptionschromatographische Unterschiede zwischen "Zeaxanthin"

TABELLE I.  $hR_f$ -WERTE UND ABSORPTIONSMAXIMA

Verbindung	Maxima (nm) in Äthanol					$hR_{f1}$	$hR_{f2}$
	Max <sub>1</sub>	Max <sub>2</sub>	Max <sub>3</sub>	cis-peak			
<b>Diatoxanthin</b>							
<i>trans</i>	479	452	428	—	75	59	
<i>cis</i> <sub>1</sub> (Neo U)	475	446	426	—	40	60	
<i>cis</i> <sub>2</sub> (Neo V)	474	444	425	339	38	59	
<b>Zeaxanthin</b>							
<i>trans</i>	478	452	428	—	80	56	
<i>cis</i> <sub>1</sub> (Neo U)	474	446	425	—	45	57	
<i>cis</i> <sub>2</sub> (Neo V)	472	444	425	338	40	56	
<b>Diadinoxanthin</b>							
<i>trans</i>	477	446	425	—	63	70	
<i>cis</i> <sub>1</sub> (Neo U)	473	443	419	—	35	71	
<i>cis</i> <sub>2</sub> (Neo V)	471	440	418	338	30	70	
furanoid*	457	430	409	—	55	70	
<b>Antheraxanthin</b>							
<i>trans</i>	474	445	424	—	65	66	
<i>cis</i> <sub>1</sub> (Neo U)	470	442	422	—	38	67	
<i>cis</i> <sub>2</sub> (Neo V)	469	441	420	332	35	66	
furanoid*	453	428	407	—	58	66	
<b>Alloxanthin</b>							
<i>trans</i>	480	451	—	—	72	62	

\* Ohne Berücksichtigung der *cis-trans* Isomerie.

$hR_{f1}$ : Werte auf  $Mg_2(OH)_2CO_3$ -Dünnschicht. Laufmittel; Benzin (40–60°): Aceton = 50:6,  $hR_{f2}$ : Werte auf mit Triglyceriden imprägnierter Zellulosedünnenschicht.<sup>16</sup> Laufmittel; Methanol:Aceton:Wasser = 40:10:3.

<sup>11</sup> K. AITZETMÜLLER, W. A. SVEC, J. J. KATZ und H. H. STRAIN, *Chem. Commun.* **1**, 32 (1968).

<sup>12</sup> D. J. CHAPMAN, *Phytochem.* **5**, 1331 (1966).

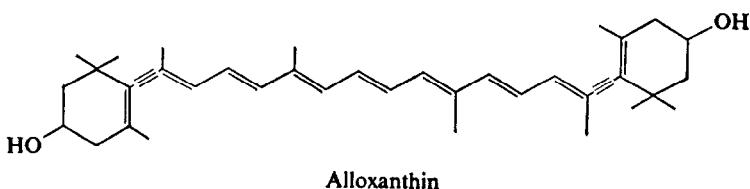
<sup>13</sup> D. M. THOMAS und F. W. GOODWIN, *J. Phycol.* **1**, 118 (1965).

<sup>14</sup> A. HAGER und T. MEYER-BERTENRATH, *Planta* **76**, 149 (1967).

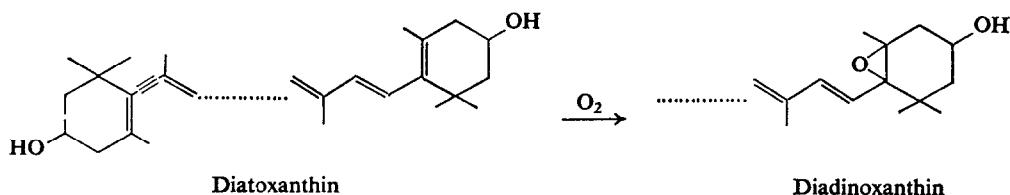
<sup>15</sup> H. NITSCHE und K. EGGER, *Phytochem.* **8**, 1577 (1969).

<sup>16</sup> K. EGGER, *Planta* **58**, 664 (1962).

und "Antheraxanthin" aus *Vaucheria* und Pigmenten der *Physalis*-Kelche feststellen. Danach ist der  $R_f$ -Wert von *Vaucheria*-"Zeaxanthin" und *Vaucheria*-"Antheraxanthin" in Verteilung höher, als der der entsprechenden *Physalis*-Pigmente, in Adsorption entsprechend niedriger (Tab. 1). Bemerkenswert ist, daß das "Zeaxanthin" aus *Vaucheria* mit seinem  $R_f$ -Wert zwischen Zeaxanthin aus *Physalis* und Alloxanthin aus *Kryptomonas* liegt. Das Pigment aus dieser Alge ist dem Zeaxanthin aus höheren Pflanzen analog, hat jedoch in der Kette zwei Acetylenbindungen.<sup>17</sup>



Hieraus und aus der sowohl *in vivo* als auch *in vitro* nicht möglichen Oxidation zu Violaxanthin folgt, daß *Vaucheria*-“Zeaxanthin” mit seinen Eigenschaften genau zwischen Zeaxanthin (*Physalis*) und Alloxanthin (*Kryptomonas*) liegt, also nur eine Acetylenbindung tragen kann. Damit erscheint es als identisch mit Diatoxanthin:<sup>12</sup>



Das aus ihm durch Oxidation entstehende *Vaucheria*-Antheraxanthin ist entsprechend als Diadinoxanthin anzusehen. Beim Vergleich der spektralen Werte fällt eine geringe bathochrome Verschiebung der *Vaucheria*-Pigmente auf. Dies gilt auch für die furanoiden Produkte. Zur Sicherung der Identität von *Vaucheria*-“Zeaxanthin” und -“Antheraxanthin” mit Diatoxanthin und Diadinoxanthin haben wir diese Pigmente aus *Nitzschia actin-astroides* (Lem.) van Goor—entsprechend den Angaben von Chapman<sup>12</sup> und Aitzetmüller *et al.*<sup>11</sup>—isoliert. Es ergibt sich volle Übereinstimmung der Spektren, sowie der  $R_f$ -Werte in Verteilung und Adsorption.

Antheraxanthin und Zeaxanthin bilden je drei bevorzugte Isomeren, eine Trans- und zwei Monocisformen, die sich auf  $Mg_2CO_3(OH)_2$ -Schichten adsorptiv trennen lassen.<sup>16</sup> Dies gilt auch für die Acetylenverbindungen. Die aus *Vaucheria*, *Botrydium* und *Nitzschia* erhaltenen, einander entsprechenden Isomeren sind nach Spektrum und  $R_f$ -Werten identisch, unterscheiden sich aber merklich von denen des Zeaxanthins und Antheraxanthins (Tab. 1).

Aus zwei weiteren Diatomeen—*Fragillaria crotensis* (Edw.) Kitt und *Melosira binderiana*, Kütz—konnte ebenfalls Diatox und Diadinoxanthin isoliert werden.

*Amerkungen*—Herrn D. H. Müller, Falkau danken wir für die Überlassung der Diatomeenkulturen. Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>17</sup> A. K. MALLAMS, E. S. WAIGHT und B. C. L. WEEDON *et al.*, *Chem. Commun.*, 6, 301 (1967).