

PHOTOXYDATION SENSIBILISEE DE COMPOSES APPARENTES AUX CAROTENOIDES.

ANALOGIE AVEC LA STRUCTURE DES CAROTENOIDES OXYGENES, ALLENIQUES ET AUTRES.

Magdeleine Mousseron-Canet, Jean-Paul Dalle et Jean-Claude Mani  
Laboratoire de Photochimie et de Stéréochimie Associé au C.N.R.S.  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - France.

(Received in France 9 September 1968; received in UK for publication 10 October 1968)

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans l'étude de la photooxydation de composés apparentés aux  $\alpha$ - $\beta$ -, et déhydro-carotènes permet de donner une confirmation purement chimique au mécanisme envisagé par Cohen-Bazire et Stanier quant au rôle des caroténoïdes lors de la photosynthèse (1).

Il apparaît en effet que de nombreux xanthophylles peuvent résulter de l'action, sur les carotènes, de l'oxygène singulet (vraisemblablement  $^1\Delta_g$ ), formé par transfert du triplet de la chlorophylle à l'oxygène triplet fondamental.

I. Résultats expérimentaux \*

1) Composés apparentés au  $\beta$ -carotène

La photooxydation sensibilisée des  $\beta$ -ionylidène acétates de méthyle 1a (9-trans) et 1'a (9-cis) conduit à des peroxydes exocycliques 2a, 2'a, à des hydroperoxydes méthéniques 4a, 4'a, et alléniques 6a, 6'a. Celle des méthoxy- $\beta$ -ionylidène acétates de méthyle 1b et 1'b conduit aux dérivés méthoxylés correspondants. (2, 3).

Ces produits résultent de l'action de l'oxygène singulet sur le diène 5-7, la chaîne latérale pouvant tourner autour de la liaison 6-7 : la rupture de conjugaison est facilitée par la présence de deux groupements encombrants, le gem-diméthyle en C<sub>1</sub> et le méthyle en C<sub>5</sub>.

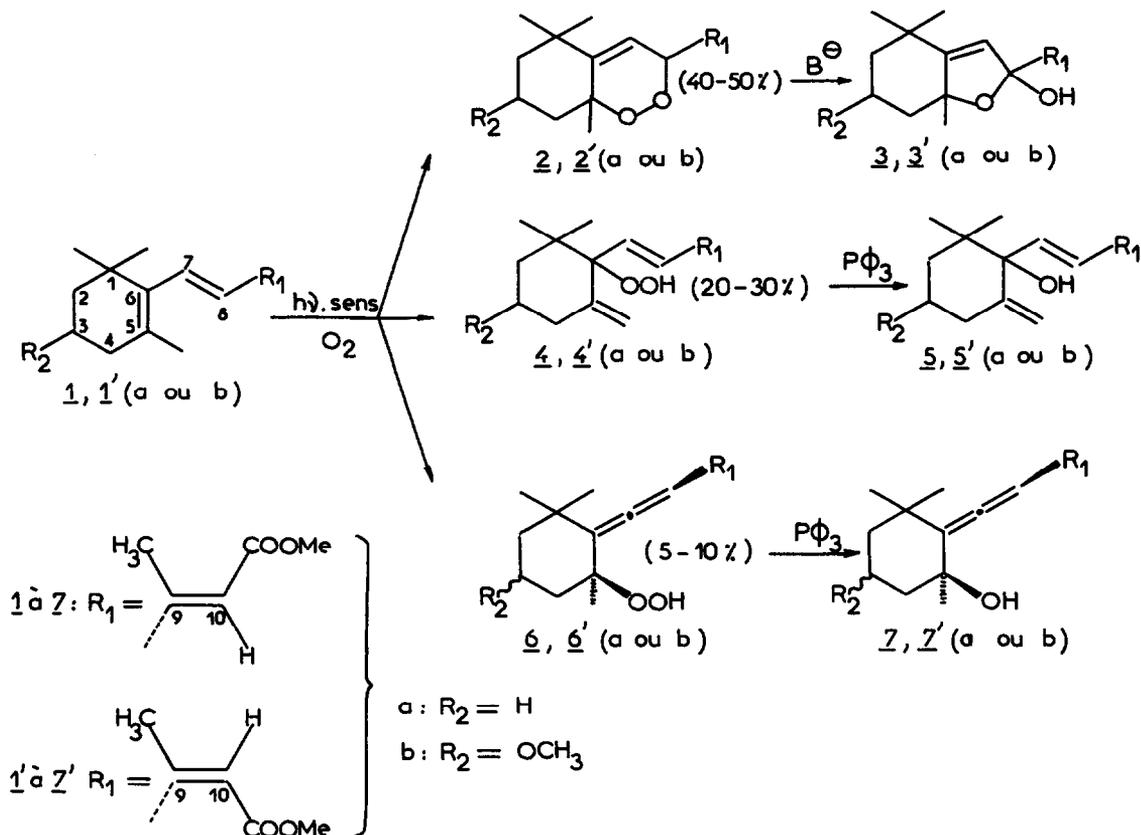
Le réarrangement en milieu basique des peroxydes exocycliques 2 et 2' conduit aux hémicétals 3 et 3'. La réduction des hydroperoxydes 4, 4', 6, 6', par la triphénylphosphine, fournit les alcools correspondants 5, 5', 7, 7'.

Si on admet, pour la formation des hydroperoxydes alléniques, un mécanisme concerté (action de l'oxygène singulet sur la double liaison 5-6 et arrachement de l'hydrogène en C<sub>7</sub> lorsque le plan de la chaîne latérale est perpendiculaire à celui de la double liaison intracyclique), les hydroperoxydes 6a, 6'a et les alcools 7a, 7'a doivent être

---

\*Tous les composés obtenus ont donné des résultats analytiques et spectraux satisfaisants (2, 3, 4, 5).

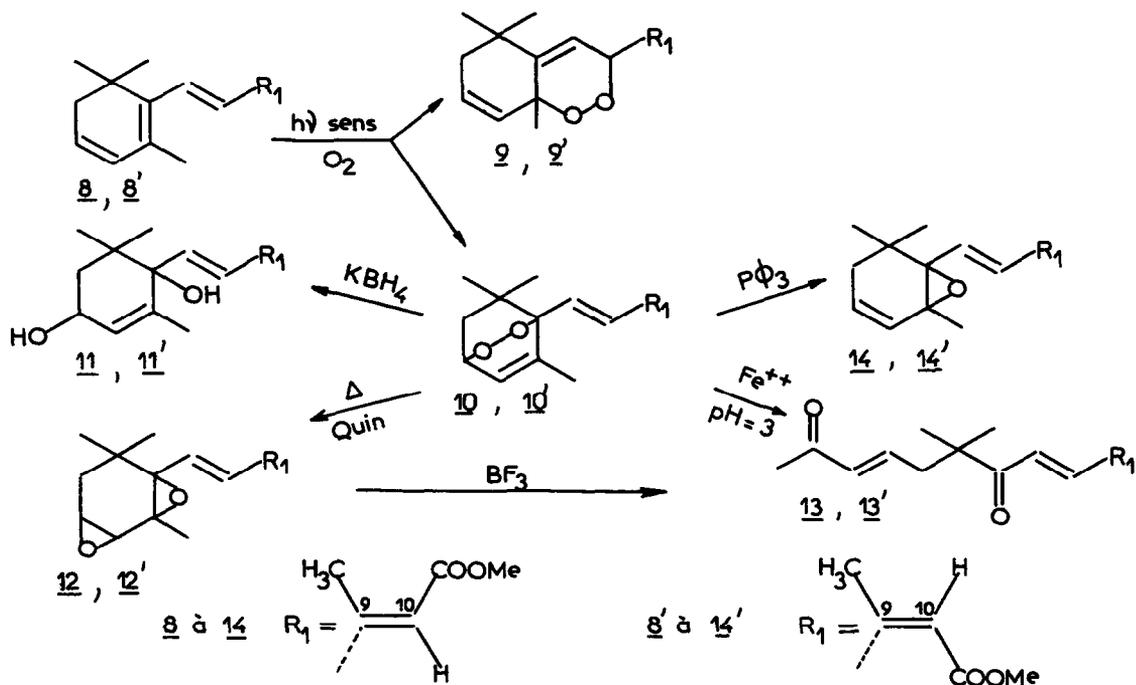
uniques \*, ce qui a été démontré (2-3).



## 2) Composés apparentés au déhydro- $\beta$ -carotène

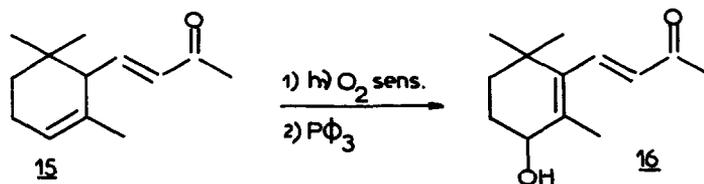
La photooxydation sensibilisée des déhydro- $\beta$ -ionylidène acétates de méthyle 8 et 8' conduit à des peroxydes exocycliques, 9 et 9', et endocycliques, 10 et 10' (4). Le réarrangement des peroxydes endocycliques dans diverses conditions permet d'accéder aux structures 11, 12, 13, 14 (5).

\* La formation de dérivés alléniques n'ayant pas été jusqu'à ce jour décrite lors des processus de photooxydation, nous donnons comme exemple les constantes spectrales de l'alcool 7a (2,3); U.V.:  $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 16\,800$ ); I.R.:  $3580, 1930, 1720 \text{ cm}^{-1}$ ; R.N.  $\delta$  (ppm):  $(\text{CH}_3)_2$  en  $C_1, 1,13 - 1,31$ ;  $\text{CH}_2$  en  $C_5, 1,31$ ;  $\text{CH}_2$  en  $C_9, 2,22 - 2,25$ ;  $H_8, 6,04$ ;  $H_{10}, 5,74$ .



### 3) Composés apparentés à l' $\alpha$ -carotène

La photooxydation sensibilisée de l' $\alpha$ -ionone **15** conduit à l'hydroxy-4  $\beta$ -ionone **16** (6).

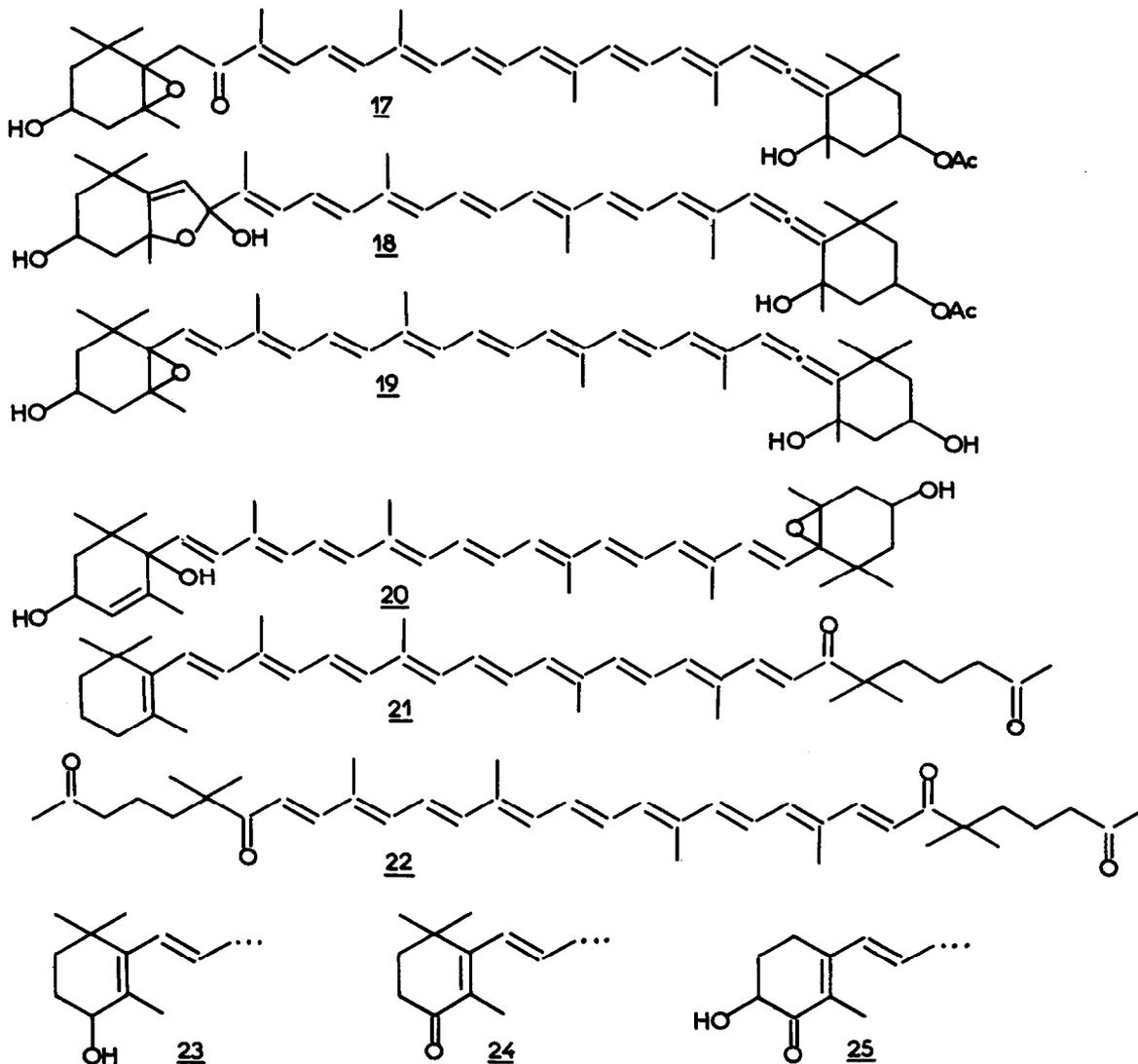


## II. Analogies avec la structure des caroténoïdes oxygénés.

La similitude entre les structures des produits de photooxydation des ionones et de leurs homologues et celles des caroténoïdes oxygénés naturels est remarquable. Il est particulièrement intéressant de comparer la structure des alcools alléniques **7b** et **7'b** à celles de caroténoïdes alléniques, qui ont été élucidées récemment (7) : fucoxanthine **17**, isofucoxanthine **18** et néoxanthine **19**. En outre l'isofucoxanthine **18** possède un groupe hémicétal identique à **3b** et **3'b**.

La structure du diol **11** se retrouve dans la trollixanthine **20** (8) ; les structures époxydiques de **12** et **14** sont analogues à celles de la violaxanthine, et peuvent être rattachées aux époxydes 5-8 comme l'aurochrome et aux caroténoïdes cyclopentaniques comme la capsorubine (7). De même les dérivés acycliques **13** sont étroitement apparentés aux semi  $\beta$ -caroténone **21** et  $\beta$ -caroténone **22** (9).

Enfin suivant les résultats observés par photooxydation de l' $\alpha$ -ionone, l' $\alpha$ -carotène pourrait être à l'origine "in vivo" des hydroxy-4  $\beta$ -carotène 23 et de leurs dérivés, tels la canthaxanthine 24 et l'astaxanthine 25 (7).



#### Références

1. G. Cohen-Bazire et R.Y. Stanier, *Nature*, **181**, 250, (1958)
2. M. Mousseron-Canet, J.P. Dalle, et J.C. Mani, *Photochem. Photobiol.* Sous presse.
3. J.P. Dalle, M. Mousseron-Canet, J.C. Mani, *Bull. Soc. Chim.* Sous presse.
4. M. Mousseron-Canet, J.C. Mani, J.P. Dalle et J.L. Olive, *Bull. Soc. Chim.*, 3874 (1966)
5. M. Mousseron-Canet, J.P. Dalle et J.C. Mani, *Bull. Soc. Chim.* 1561, (1968)
6. M. Mousseron-Canet, J.C. Mani, et J.P. Dalle, *Bull. Soc. Chim.*, 608 (1967)
7. B.C.L. Weedon, *Chemistry in Britain*, 424, (1967)
8. L. Zechmeister, *Fortsch. Chem. Org. Naturst.* **18**, 308 (1960)
9. H. Yokoyama et M.J. White, *Phytochem.*, 1031, (1968)