

DEEPOXINEOXANTHIN

DAS HAUPTCAROTINOID IN BLÜTEN VON MIMULUS GUTTATUS

H.Nitsche, K.Egger und A.G.Dabbagh

Botanisches Institut der Universität Heidelberg
Deutschland

(Received in Germany 27 May 1969; received in UK for publication 23 June 1969)

Summary. The main pigment in the flowers of *Mimulus guttatus* has the structure of the hitherto unknown deepoxineoxanthin. This was concluded from its transformation into diatoxanthin by treatment with acidic CHCl_3 (0.02 N HCl). We suppose, that the trollein-like compound from *Euglena* (1) and even trollein (2) are also identical with deepoxineoxanthin.

Die Xanthophylle zweier anderer *Mimulus*-Arten, *M.cupreus* und *M.tigrinus*, sind eingehend untersucht worden (3). Abgesehen von Nebenpigmenten wurden drei sehr polare Hauptfarbstoffe (B,C,D) getrennt und näher charakterisiert. Für Pigment C wurde vermutet, daß es mit Taraxanthin aus *Taraxacum officinale* übereinstimme; die beiden andern ließen sich nicht mit bekannten Pigmenten identifizieren.

In *Mimulus guttatus* fanden wir Farbstoffe, die sich denen der anderen Arten gut zuordnen lassen (B',C',D'). Taraxanthin, das mit Luteinopoxid identisch ist (4), ist in *M.guttatus* allerdings nicht enthalten. Das in den anderen Arten gefundene Pigment C scheint ebenso wie unser C' Neoxanthin zu sein. Über diese Frage sowie über unsere Analysen des Pigmentes D' berichten wir

jedoch an anderer Stelle; hier sei die Identifizierung des dem Pigment B entsprechenden B' dargestellt, das sich durch spektrale Ähnlichkeit mit Zeaxanthin, aber stärkere Adsorption an $ZnCO_3$ auszeichnet (3).

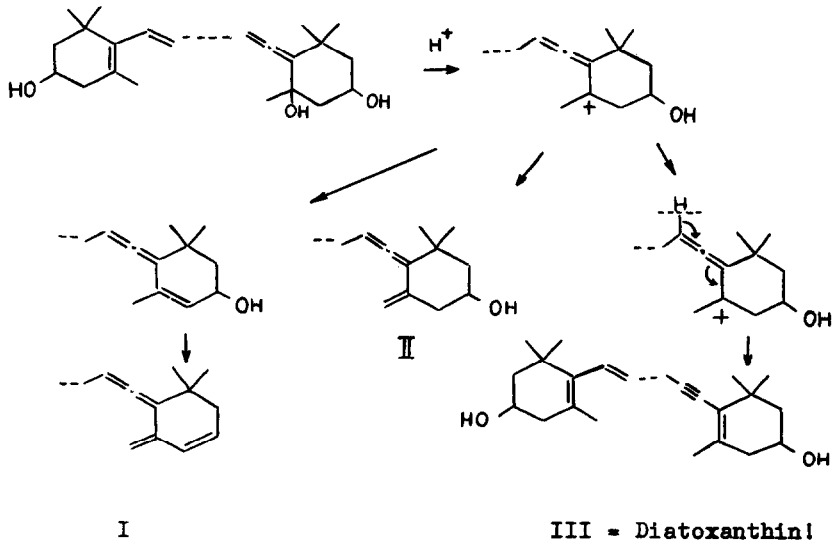
B' nimmt im Verteilungschromatogramm (5) dieselbe Position wie Violaxanthin ein, zeigt aber orangerote Färbung. Beide haben also vergleichbare Polarität. Im Magnesiumcarbonat-DC (4) deckt es sich mit keinem der uns bekannten Pigmente. Die Prüfung auf funktionelle Gruppen ergab:

1. Mit $NaBH_4$ ändern sich die spektralen und chromatographischen Eigenschaften nicht, Carbonylfunktionen fehlen also.
2. Mit HCl ändert sich das Spektrum nur geringfügig im Bereich von 1-3 nm; ungehinderte Epoxidgruppen sind also ebenfalls auszuschließen.
3. Mit Essigsäureanhydrid bilden sich Mono- (intermediär) und Diazetat, die sich wieder verseifen lassen. Es liegen also zwei sekundäre (oder allenfalls primäre) OH-Gruppen vor.
4. Trimethylchlorsilan bildet mit dem Diazetat spontan einen Monosilyläther; dies zeigt eine noch freie tertiäre Hydroxylgruppe an.
5. B' wird durch Methanol, das 0.02% HCl enthält, in einen Monomethyläther übergeführt. Eine der drei OH-Gruppen ist also allylständig.
6. B'-Diazetat gibt mit Methanol/HCl ebenfalls einen Monoäther. Allylständig ist also das tertiäre Hydroxyl!
7. Mit saurem Chloroform (0.02 N HCl) entstehen drei weniger polare Folgeprodukte, nach steigender Polarität als I-III bezeichnet. Keines dieser drei weicht im Spektrum wesentlich von B' selbst ab. Die Polarität von I entspricht der des Kryptoxanthins, II und III, die nur um Fleckbreite voneinander getrennt werden, sind ebenso polar wie Lutein oder Zeaxanthin. Es sind also bei II und III je eine, bei I aber zwei OH-Gruppen eliminiert worden.

Aus dem Verlauf der Reaktion mit $HCl/CHCl_3$ folgt, daß die Doppelbindung, zu der die reaktionsfähige tertiäre OH-Gruppe allylständig ist, nicht in Konjugation zum chromophoren System steht: sie kann nur isoliert (a) oder kumuliert (b) sein. Wir

vermochten keine Formulierung nach (a) zu finden, die den Verlauf der Reaktion deutet, wohl aber gelingt dies nach (b). Kumulierte Doppelbindungen kommen in Neoxanthin vor. Es hat wie B' drei OH-Gruppen, zwei sekundäre und eine tertiäre, dazu noch eine Epoxidgruppe. Über sein Verhalten gegen HCl/CHCl_3 haben wir berichtet (6), es reagiert tatsächlich in ganz analoger Weise.

Angenommen, B' sei Deepoxineoxanthin, so müßte es im Vergleich mit Neoxanthin folgendem Reaktionsschema gehorchen:



Das heißt aber, daß das Reaktionsprodukt III mit Diatoxanthin, einem Hauptpigment der Diatomeen (7) identisch sein müßte. Dies ist tatsächlich der Fall, wie sich durch direkten Vergleich mit authentischen Diatoxanthin (Cochromatographie in mehreren Systemen, Spektren, Isomerenbildung, Azetate) ergab. Damit ist die Annahme B' = Deepoxineoxanthin bestätigt.

Wir vermuten, daß die von Schimmer und Krinski (1) aus

Euglena gracilis isolierte Trollein-artige Verbindung und wahrscheinlich auch das ursprüngliche Trollein aus dem Saft von Apfelsinen (2) mit unserem Pigment B' und damit mit Deepoxineoxanthin identisch sind; alle dort angegebenen Eigenschaften decken sich recht gut mit den von uns für B' gefundenen und lassen sich entsprechend aus der Struktur des Deepoxineoxanthins verstehen. Das gleichzeitige Vorkommen von Neoxanthin und Diadinoxanthin in *Euglena* (8) weist auf eine biogenetische Verwandtschaft der Acetylenreihe mit den Allenverbindungen hin und würde nun, falls unsere Vermutung über die Struktur des Trollein-artigen Pigments aus *Euglena* zuträfe, im gleichen Objekt durch das Paar Diatoxanthin/ Deepoxineoxanthin ergänzt. Trollein wäre dann der gültige Trivialname für dieses Xanthophyll.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur.

- (1) Schimmer, B.P. and N.I.Krinski: *Biochemistry* 5, 1814 (1966).
- (2) Curl, A.L. and Bailey, G.F.: *Food Res.* 20, 371 (1955).
- (3) Goodwin, T.W. and D.M.Thomas: *Phytochem.* 3, 47 (1964).
- (4) Egger, K.: *Planta* 80, 65 (1968).
- (5) Egger, K.: *Planta* 58, 664 (1962).
- (6) Egger, K., A.G.Dabbagh und H.Nitsche, diese Zeitschrift, vorangehende Mitteilung.
- (7) Mallams, A.K., E.S.Waight, and B.C.L.Weedon, Chapman, D.J., and F.T.Haxo, Goodwin, T.W., and D.M.Thomas: *Chem.Comm.*, p.301 (1967).
- (8) Aitzetmüller, K., W.A. Svec, J.Katz and H.Strain: *Chem.Comm.*, p. 32 (1968).