

ÜBERFÜHRUNG VON NEOXANTHIN UND DEEPOXINEOXANTHIN IN DIATOXANTHIN
Helfried Nitsche

Botanisches Institut der RWTH, 51 Aachen, Deutschland

(Received in Germany 9 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

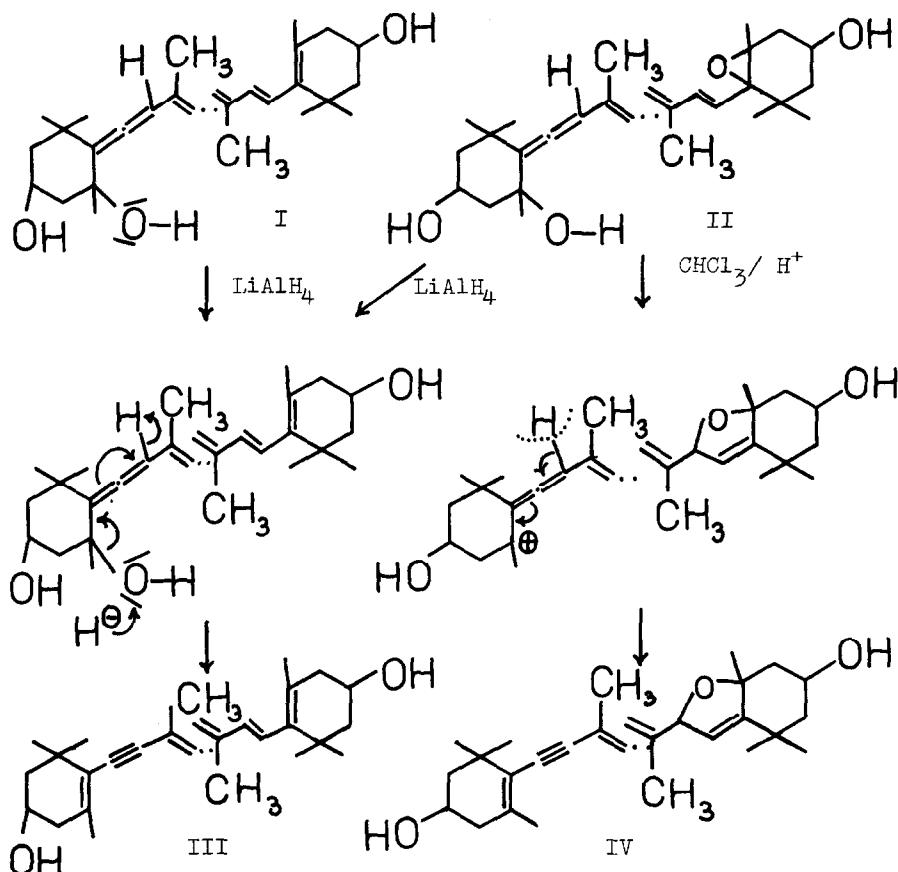
Summary : With excess LiAlH₄ in dry ether Neoxanthin (II) and Deepoxineoxanthin (I) are quantitatively transformed into the acetylenic xanthophyll Diatoxanthin (III).

Bei den Untersuchungen zur Struktur von Neoxanthin gelang es uns, dieses mit saurem CHCl₃ (0.01 n HCl, 20°C, 30') in Diadinochrom (IV) umzuwandeln¹. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus Deepoxineoxanthin, dem Hauptpigment aus Blüten von *Mimulus guttatus* (Scrophulariaceae), Diatoxanthin².

Die Umlagerung der labilen Allen - Bindung (unterbrochene Konjugation) zur stabilen Acetylen - Bindung (durchgehende Konjugation) erfolgt durch den Angriff des Protons über eine Carbonium - Ion - Zwischenstufe unter Elimination eines Protons. Dabei sind Diadinochrom bzw. Diatoxanthin Nebenprodukte der Reaktion (ca. 20 %), denn die sekundären Hydroxile werden noch durch Endo - oder Exoelimination entfernt^{1,2,3,4}. Behandelt man Neoxanthin oder Deepoxineoxanthin mit überschüssigem LiAlH₄ (Merck 5661) in mit Na getrocknetem Aether (inverse Zugabe, 20°C, 2 h, Schütteln), so erhält man nach der Hydrolyse mit CH₃OH und Überführung des Reaktionsproduktes in Aether quantitativ nur 1 Folgeprodukt: Diatoxanthin. Dieses und seine Derivate (Acetate, Isomeren) sind in Ver teilungs - und Adsorptions - DC^{5,6,7} und spektral identisch mit authentischem Diatoxanthin aus *Diatomeen* (*Nitzschia actin-*

astroides, Asterionella japonica, Thalassiosira rotula) und Vaucheria⁸.

Die Acetylenbindung ist im IR nachzuweisen (2150 cm⁻¹, KBr).



1 Egger, K., Dabbagh, A., Nitsche, H.: Tetrahedron Letters 35, 2995 (1969)

2 Nitsche, H., Egger, K., Dabbagh, A.: Tetrahedron Letters 35, 2999 (1969)

3 Schimmer, B., Krinsky, N.: Biochemistry 5, 1814 (1966)

4 Hager, A., Stransky, H.: Arch. Mikrobiol. 71, 132 (1970)

5 Egger, K.: Planta 58, 664 (1962)

6 Egger, K.: Planta 80, 65 (1968)

7 Nitsche, H., Egger, K.: Phytochemistry 8, 1577 (1969)

8 Nitsche, H., Egger, K., Kleinig, H.: Phytochemistry 8, 1583 (1969)