

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)

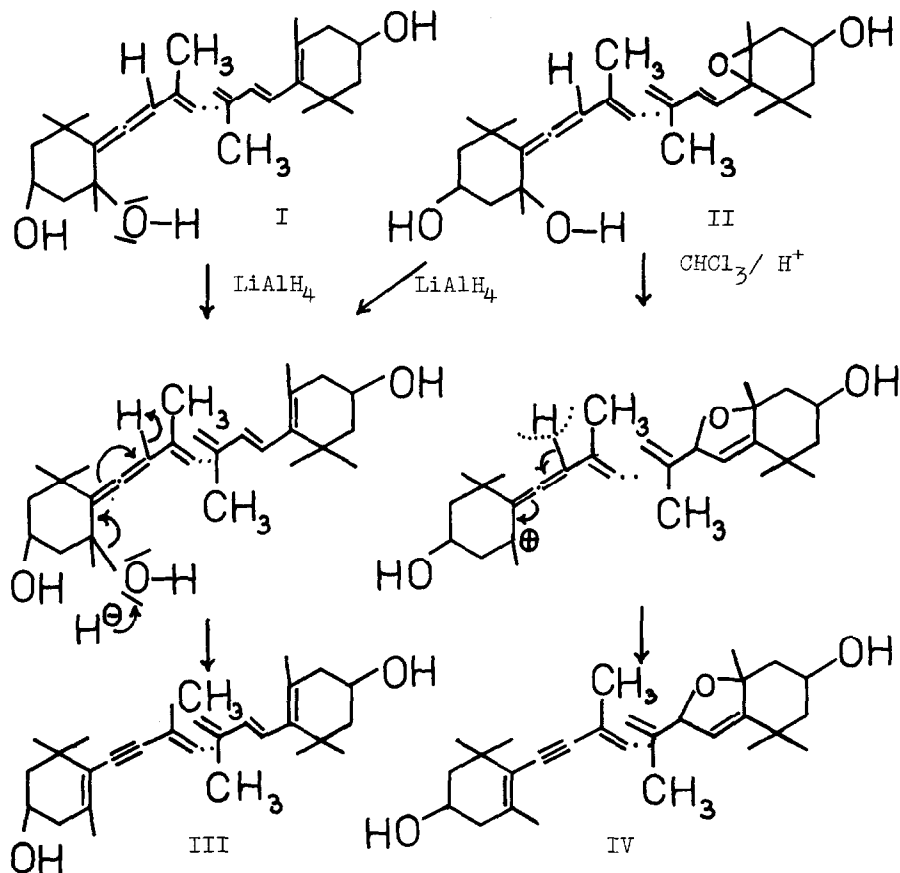
Summary : With excess LiAlH_4 in dry ether Neoxanthin (II) and Deepoxineoxanthin (I) are quantitatively transformed into the acetylenic xanthophyll Diatoxanthin (III).

Bei den Untersuchungen zur Struktur von Neoxanthin gelang es uns, dieses mit saurem CHCl_3 (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 LiAlH_4 (Merck 5661) in mit Na getrocknetem Äther (inverse Zugabe, 20°C, 2 h, Schütteln), so erhält man nach der Hydrolyse mit CH_3OH und Überführung des Reaktionsproduktes in Äther quantitativ nur 1 Folgeprodukt: Diatoxanthin. Dieses und seine Derivate (Acetate, Isomeren) sind in Verteilungs - und Adsorptions - DC^{5,6,7} und spektral identisch mit authentischem Diatoxanthin aus Diatomeen (*Nitzschia actin* -

astroides, *Asterionella japonica*, *Thalassiosira rotula*) und *Vaucheria* ⁸.

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)