Photochemistry and Photobiology. 1969. Vol. pp. 91–94. Pergamon Press. Printed in Great Britain

RESEARCH NOTE

PHOTOOXYDATION SENSIBILISEE DE COMPOSES APPARENTES AUX CAROTENOIDES

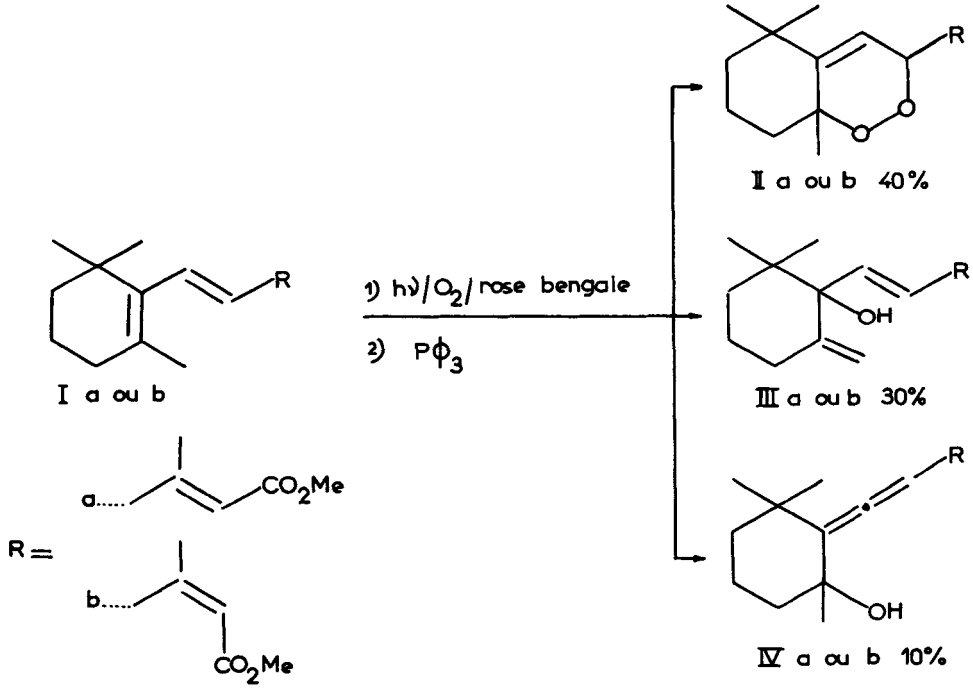
MAGDELEINE MOUSSERON-CANET, JEAN-PAUL DALLE et JEAN-CLAUDE MANI
Laboratoire de Photochimie et de Stéréochimie Associe au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France

(*Received* 5 *July* 1968)

Abstract—The sensitized photooxidation of methyl β ionylidene acetates (I) in methanol was studied. After reduction three products were isolated and their structures determined: a peroxide (II) and two isomeric alcohols (III and IV). The formation of (IV) is particularly interesting, its allenic structure being closely related to those of several important carotenoids.

Dès 1958, par des voies biochimiques, G. Cohen-Bazire et R. Y. Stanier[1] ont mis en évidence le rôle biologique essentiel des caroténoïdes dans la protection de l'appareil photosynthétique des cellules contre la photooxydation sensibilisée par la chlorophylle.

L'un des mécanismes de protection pouvant être envisagés est la capture par les caroténoïdes de l'oxygène singulet excité engendré par transfert à l'oxygène triplet fondamental de l'excitation de la chlorophylle. Cette hypothèse nous a conduits à étudier la photooxydation sensibilisée de composés apparentés aux caroténoïdes naturels.



Dans une publication récente[2] nous avons montré que la photooxydation des déhydro β ionylidène acétates de méthyle conduisait à des péroxydes exo et endo transposés en composés de structures étroitement apparentées à celles de l'isofucoxanthine, de la violaxanthine et de la flavoxanthine.

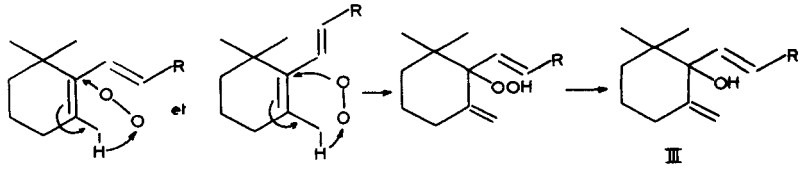
La photooxydation sensibilisée des β ionylidène acétates de méthyle nous a permis d'isoler un composé de structure allénique IV à côté d'autres produits du type précédemment décrit II, III. La photooxydation sensibilisée a été réalisée à 0°, dans le méthanol en présence de rose bengale, la source lumineuse étant une lampe à vapeur de sodium (Osram S.O.E. 60 W).

Les hydroperoxydes formés sont immédiatement réduits par action de la triphénylphosphine à froid. On évapore ensuite le méthanol et on chromatographie sur gel de silice.

Les produits II et III représentent les structures que nous avons précédemment décrites au cours de processus de photooxydation sensibilisée[2]; IIa et IIb proviennent de l'action de $^1O_2$ sur le diène 5–7 dans la conformation *s*-cis.

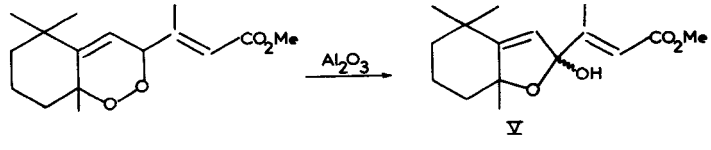
II

IIIa et IIIb sont obtenus par attaque de la double liaison 5–6 et abstraction d'un hydrogène du méthyle 5, l'hydroperoxyde obtenu étant réduit ensuite en alcool par la triphénylphosphine.

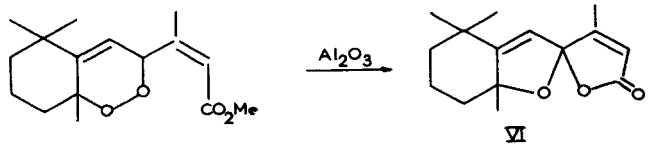


III

Les produits IIa et b transposés sur colonne d'alumine donnent respectivement l'hémicétal V et la lactone VI.



V



VI

La structure des produits IV est plus surprenante. L'analyse montre la fixation d'un oxygène sur la molécule de β ionylidène acétate de méthyle. Les spectres infrarouges

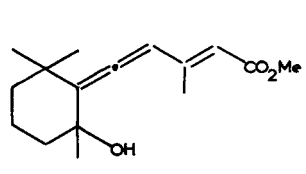
indiquent la présence d'un groupement allène (1930 cm^{-1}), et d'un ester $\alpha\beta$–$\gamma\delta$ éthylénique (1720 cm^{-1}, 1610 cm^{-1}).

Les spectres u.v. (IVa $\lambda_{max} = 269\ m\mu$, $\epsilon = 16800$, IVb $\lambda_{max} = 270\ m\mu$, $\epsilon = 17100$) correspondent à un ester $\alpha\beta$–$\gamma\delta$ éthylénique.

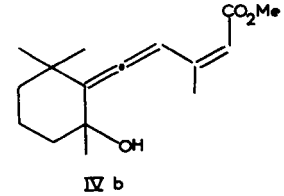
Les spectres de résonance magnétique nucléaire ($CDCl_3$) montrent: une double liaison en 6–7 (non équivalence des deux méthyles en C_1 et fort déblindage de l'un des deux méthyles [8–9]; le méthyle 5 n'est plus sur une double liaison mais sur un carbone portant un oxygène; deux protons éthyléniques seulement, le proton 10 et un proton donnant un singulet, fortement déblindé lorsque l'ester est 9 cis (proton 8).

	IVa	IVb
$(CH_3)_2$ en C_1	8,97 τ 8,69 τ	8,94 τ 8,69 τ
CH_3 en C_5	8,69 τ	8,65 τ
CH_3 en C_9	7,75 τ 7,78 τ $J_{al} = 1,5$ Hz	8,02 τ 8,05 τ $J_{al} = 1,5$ Hz
OMe	6,31 τ	6,29 τ
H 10	quartet 4,26 τ $J_{al} = 1,5$ Hz	quartet 4,35 τ $J_{al} = 1,5$ Hz
H 8	3,96 τ	2,41 τ

Ces données confirment les formules proposées pour IVa et IVb.

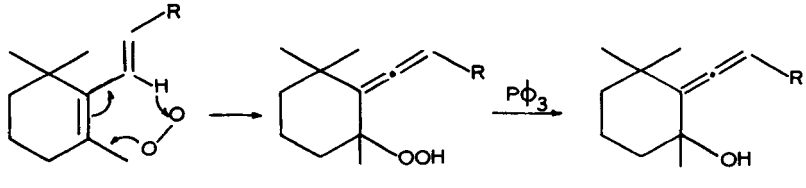


IV a



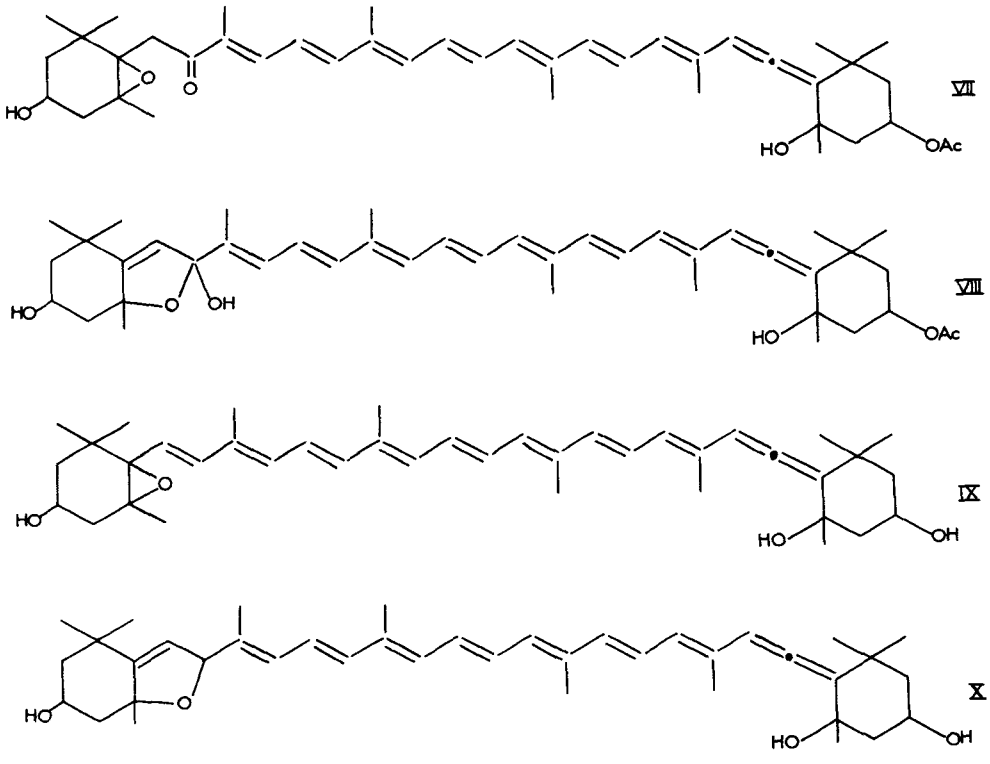
IV b

Ceux-ci sont vraisemblablement obtenus par attaque de la double liaison tétrasubstituée 5,6 et abstraction du proton vinylique 7, lorsque le plan de la chaine laterale est perpendiculaire à caliú de la double haison intracyclique



La similitude entre les structures des produits II, IV, V et celles des caroténoïdes alléniques est remarquable. Ces derniers tiennent une place importante parmi les caroténoïdes naturels [7], leur structure a été récemment déterminée par Jensen et Weedon pour la fucoxanthine et l'isofucoxanthine [3, 4] et par Weedon *et al.* pour la néoxanthine et le néochrome [5, 6].

La fucoxanthine VII est le caroténoïde le plus répandu dans la nature; en milieu basique elle se réarrange en isofucoxanthine VIII. La néoxanthine IX est l'un des xanthophylles les plus abondants; en milieu acide elle donne le néochrome X.



L'hypothèse de la formation 'in vivo' des caroténoïdes alléniques par photooxydation sensibilisée au moyen de chlorophylle de dérivés hydroxylés du β carotène, trouve dans les résultats ci-dessus un support expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Cohen-Bazire et R. Y. Stanier, *Nature* **181**, 250 (1958).
2. M. Mousseron-Canet, J. P. Dalle et J. C. Mani, *Bull. Soc. Chim.* Sous presse (1969).
3. R. Bonnet, A. A. Spark, T. L. Tee et B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc.* 419 (1965).
4. A. Jensen, *Acta. Chem. Scand.* **20**, 1728 (1966).
5. L. Cholnoky, K. Gyorgyfy, J. Szabolcs, B. C. L. Weedon et E. S. Waight, *Chem. Comm.* 404 (1966).
6. A. K. Mallams, E. S. Waight, B. C. L. Weedon, L. Cholnoky, K. Gyorgyfy, J. Szabolcs, M. I. Krinsky, B. P. Schimmer, C. I. Chichester, T. Katayama, L. Lowry et H. Yokohama, *Chem. Comm.* 484 (1967).
7. B. C. L. Weedon, *Chemistry in Britain* **10**, 424 (1967).
8. M. Mousseron-Canet et J. C. Mani, *Bull. Soc. Chim.* 3285 (1966).
9. M. Mousseron-Canet et J. C. Mani, *Bull. Soc. Chim.* 3297 (1966).