

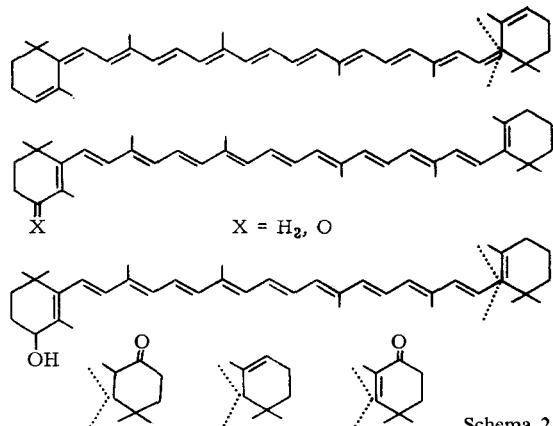
## Neuere Ergebnisse der Carotinoid-Chemie

E. C. Grob, Bern (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Köln, am 20. Mai 1966

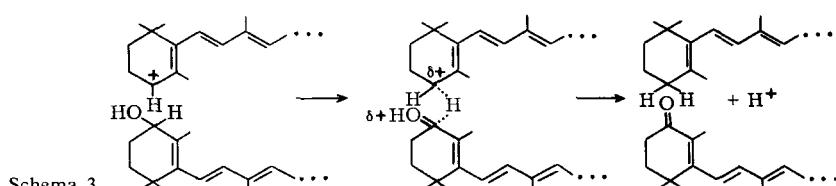
Es ist bekannt, daß gewisse Carotinoide außerordentlich säureempfindlich sind. So hat *Karrer* auf Veränderungen hingewiesen, welche Xanthophylle mit allyl-ständigen Hydroxygruppen erleiden, wenn sie in Chloroformlösung verdünnten Mineralsäuren ausgesetzt werden. Nach *Karrer*<sup>[1]</sup> werden beispielsweise bei *Eschscholtzanthin* säurekatalytisch Hydroxygruppen abgespalten, wobei ein Carotin-Kohlenwasserstoff mit zwei zusätzlichen Doppelbindungen entsteht.

Nach unseren Befunden werden unter den genannten Bedingungen sowohl nicht allyl-ständige als auch allyl-ständige Hydroxygruppen eliminiert. Verwendet man aber an Stelle von Chloroform als Lösungsmittel Alkohole, Äther, Benzol oder Petroläther, so kann eine selektive Eliminierung der allyl-ständigen Hydroxygruppen erzielt werden. Zeaxanthin, das keine allyl-ständigen Hydroxygruppen besitzt, wird in



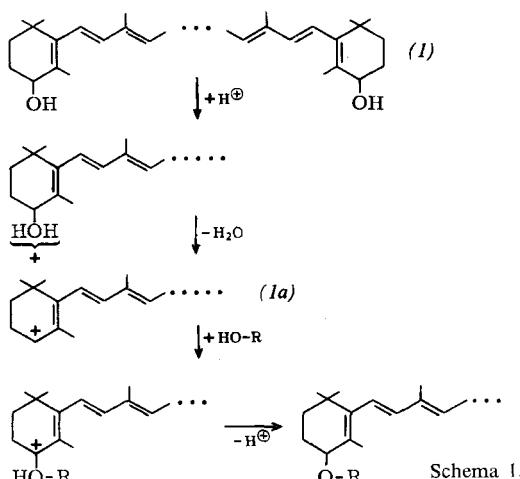
### Schema 2

niumion entsteht somit ein Kohlenwasserstoff. Überträgt man diese Reaktion sinngemäß auf das Isozeaxanthin, so ergibt sich für die Bildung der Oxocarotinoide und des  $\beta$ -Carotins Reaktionsschema 3.



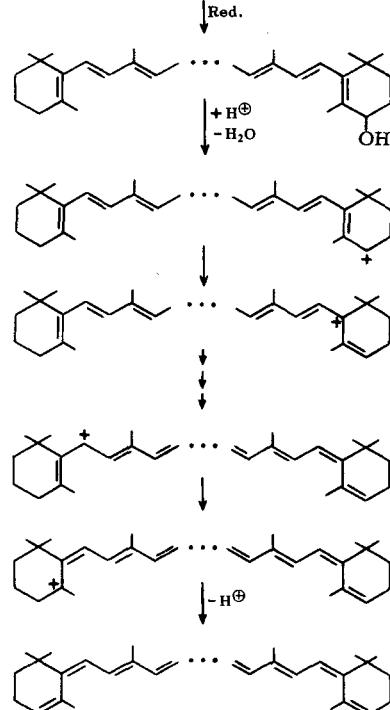
Schema 3.

alkoholischer Lösung durch 0,01 M HCl nicht verändert. Beim Lutein wird nur die eine, die allyl-ständige Hydroxygruppe abgespalten, während die andere unverändert bleibt. Beim Isozeaxanthin (1) werden beide allyl-ständigen Hydroxygruppen bei Säurebehandlung eliminiert. Als Hauptprodukt des Luteins konnte der entsprechende Monohydroxymonoäthyläther nachgewiesen werden. Isozeaxanthin liefert neben dem Bis-äthyläther auch den Monohydroxy-monoäthyläther. Diese Äther entstehen offenbar nach Schema 1 (die zur Bildung des Monoäthers angegebenen Stufen wiederholen sich an der anderen Molekülhälfte zur Bisätherbildung).



Schema 1

Bei der Reaktion mit Isozeaxanthin (1) in alkoholischer Lösung tritt neben Mono- und Bisäther ein Monooxo-monoäther in geringerer Konzentration auf. Wird dieselbe Reaktion in einem inerten Lösungsmittel, z. B. Benzol, durchgeführt, so lassen sich sieben Reaktionsprodukte identifizieren (Schema 2), darunter Oxocarotinoide und Carotin-Kohlenwasserstoffe. Ihre Entstehung aus Isozeaxanthin (1) muß daher auf Redoxreaktionen zurückgeführt werden. Nach Steward und Barletti<sup>[2]</sup> können Carboniumionen z. B. Alkoholen gegenüber als Oxidationsmittel wirken, indem der Alkohol nach Übertragung eines H-Atoms auf das Carboniumion und Abspaltung eines Protons in die entsprechende Carbonylverbindung umgewandelt wird. Aus dem Carbo-



Schema 4.

Carotinoide sind also prinzipiell zu Redoxreaktionen fähig. Ob Carotinoide wirklich an den Redoxreaktionen der lebenden Zelle beteiligt sind, wird erst die Zukunft erweisen. [VB 7]

- [1] *P. Karrer*, Helv. chim. Acta 34, 445 (1951).  
 [2] *R. Steward*: Oxidations Mechanisms. W. A. Benjamin, New York 1964; *P. D. Barlett* et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 1441 (1956).