

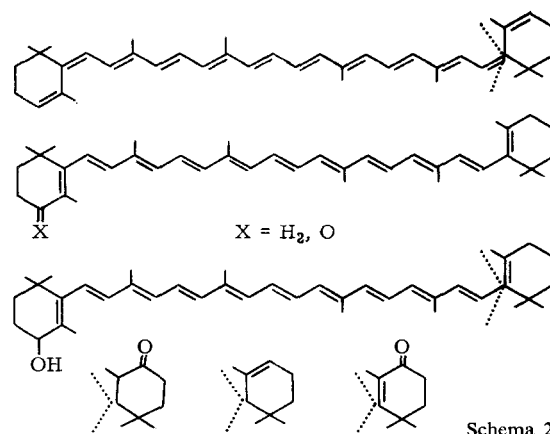
Neuere Ergebnisse der Carotinoid-Chemie

E. C. Grob, Bern (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Köln, am 20. Mai 1966

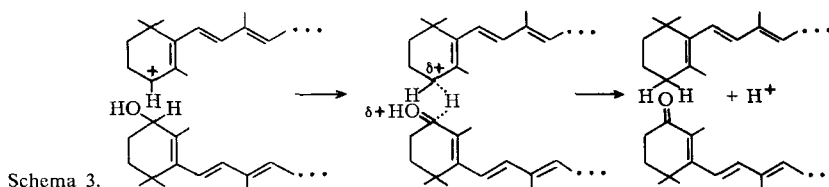
Es ist bekannt, daß gewisse Carotinoide außerordentlich säureempfindlich sind. So hat Karrer auf Veränderungen hingewiesen, welche Xanthophylle mit allyl-ständigen Hydroxygruppen erleiden, wenn sie in Chloroformlösung verdünnten Mineralsäuren ausgesetzt werden. Nach Karrer^[1] werden beispielsweise bei 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



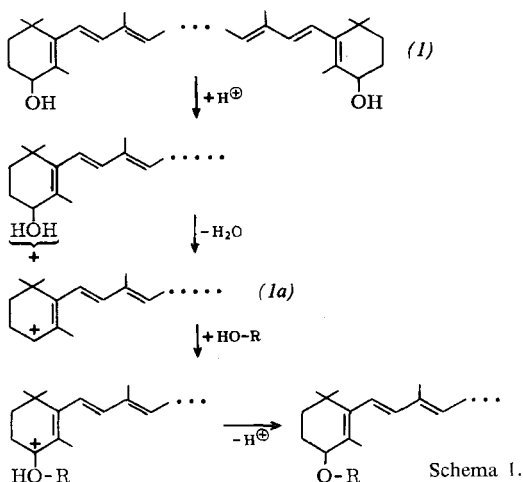
Schema 2.

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



Schema 3.

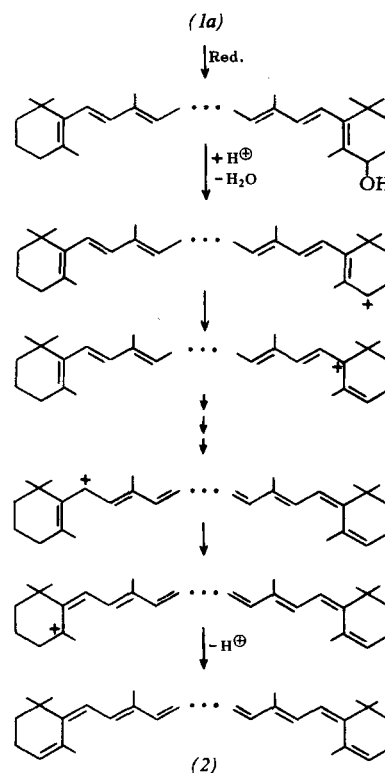
alkoholischer Lösung durch 0,01 M HCl nicht verändert. Beim Lutein wird nur die eine, die allyl-ständige Hydroxygruppe abgespalten, während die andere unverändert bleibt. Beim Isozeaxanthin (1) werden beide allyl-ständigen Hydroxygruppen bei Säurebehandlung eliminiert. Als Hauptprodukt des Luteins konnte der entsprechende Monohydroxy-monoäthyläther 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 Molekühälfte zur Bisäther-Bildung).



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 Barlett^[2] können Carboniumionen z.B. Alkohole 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-

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Bildung von Dehydro-retro- β -carotin (2). Da in diesem Fall eine weitere Doppelbindung entsteht, kann das Carbonium sich nicht durch Aufnahme eines H-Atoms stabilisiert haben. Vielmehr muß die neue Doppelbindung durch Abspaltung eines weiteren Protons entstanden sein. Eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaktion gibt Schema 4.



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).