

## 264. Zur Stellung der Hydroxyle im Xanthophyll und anderen Carotinoiden

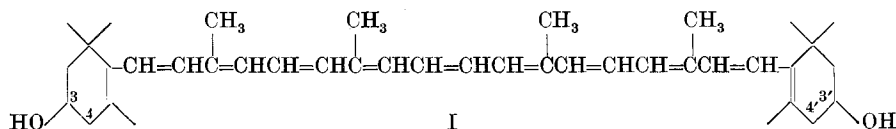
von P. Karrer.

(5. IX. 51.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung schreiben *T. W. Goodwin & M. M. Taha*<sup>1)</sup>, dass Myxoxanthin, sein Oxim und das *Meerwein-Ponndorf*-Reduktionsprodukt dieser Verbindung vom Echinenon und seinen entsprechenden Derivaten nicht zu unterscheiden seien und diese beiden Carotinoide daher als identisch angesprochen werden müssen. Ferner sei das *Meerwein-Ponndorf*-Reduktionsprodukt des Echinenons (= Myxoxanthin) nach dem spektroskopischen und chromatographischen Verhalten mit Kryptoxanthin identisch. Da im Myxoxanthin das Sauerstoffatom wahrscheinlich in Stellung 4 steht, so müsse auch im Kryptoxanthin, das bisher als 3-Oxy- $\beta$ -carotin angesehen worden ist, die Hydroxylgruppe die Stellung 4 einnehmen. Und schliesslich glauben die genannten Autoren, die Stellung der im  $\beta$ -Jononring vorhandenen Hydroxylgruppe des Xanthophylls (= Luteins) sei nicht bewiesen, sie könne statt in 3-Stellung (bisherige Auffassung) auch in 4-Stellung liegen.

Hierzu ist folgendes zu sagen:

1. Die 3,3'-Stellungen der beiden Hydroxyle im Zeaxanthin ergeben sich aus der Tatsache, dass dieses Pigment beim Abbau mit  $\text{KMnO}_4$  nur  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure, aber keine  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure liefert<sup>2)</sup>, die aus allen  $\beta$ -Jononderivaten erhalten wird, die in Stellung 4, nicht dagegen in Stellung 3 hydroxyliert sind; ferner wird die Lage der beiden OH-Gruppen im Zeaxanthin (I) bestätigt durch dessen Darstellung aus Rhodoxanthin<sup>3)</sup>, in dem die Sauerstoffatome schon aus spektroskopischen Gründen nur die Stellungen 3 und 3' einnehmen können.



2. Im Xanthophyll (= Lutein) muss die Lage der beiden OH-Gruppen dieselbe sein wie im Zeaxanthin, weil sich Xanthophyll in Zeaxanthin umlagern lässt<sup>4)</sup> und ausserdem durch  $\text{KMnO}_4$  nur zu  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure, dagegen nicht zu  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure abgebaut wird<sup>2)</sup>. Der Zweifel von *Goodwin & Taha* an der Stellung der Hydroxyle in dieser Verbindung ist daher vollkommen unbegründet.

<sup>1)</sup> Biochem. J. **48**, 513 (1951); **47**, 244 (1950).

<sup>2)</sup> P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli & A. Wettstein, Helv. **13**, 1084 (1930).

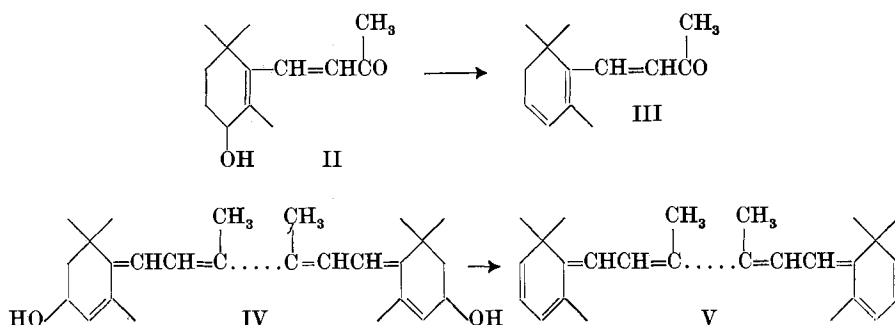
<sup>3)</sup> P. Karrer & U. Solmssen, Helv. **18**, 477 (1935).

<sup>4)</sup> P. Karrer & E. Jucker, Helv. **30**, 266 (1947).

3. Das Reduktionsprodukt des Myxoxanthins, Myxoxanthol<sup>1)</sup>, unterscheidet sich im Absorptionsspektrum wesentlich vom Kryptoxanthin; seine Absorptionsbanden liegen in CS<sub>2</sub> ca. 10-11 m $\mu$  längerwellig als diejenigen des Kryptoxanthins<sup>1)</sup>; es besitzt nach dem Ergebnis der Mikrohydrierung 12 Doppelbindungen<sup>1)2)</sup>, während Kryptoxanthin nur 11 solche enthält.

Myxoxanthol und Kryptoxanthin sind daher — im Gegensatz zur Behauptung von *Goodwin & Taha* — nicht identisch.

4. Verbindungen, welche in Nachbarstellung zu einem System konjugierter Doppelbindungen ein Hydroxyl enthalten, wie z. B. 4-Oxy- $\beta$ -ionon (II)<sup>3)</sup> oder Eschscholtzxanthin (IV)<sup>4)</sup>, spalten unter der Wirkung von Säuren ausserordentlich leicht Wasser ab und gehen in Derivate über, die mehr konjugierte Äthylenbindungen enthalten (III bzw. V).



Da Kryptoxanthin, ebenso wie Zeaxanthin und Xanthophyll, dieses Verhalten nicht zeigt, liegt seine Hydroxylgruppe sehr wahrscheinlich nicht in 4-, sondern in 3-Stellung.

### Zusammenfassung.

Im Hinblick auf eine Mitteilung von *Goodwin & Taha* werden erneut die Gründe zusammengestellt, welche beweisen, dass die Hydroxyle im Zeaxanthin und im Xanthophyll in den Stellungen 3,3' stehen; ausserdem wird darauf hingewiesen, dass Myxoxanthol und Kryptoxanthin nicht identisch sein können.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> I. M. Heilbron & B. Lythgoe, Soc. **1936**, 1376.

<sup>2)</sup> P. Karrer & J. Rutschmann, Helv. **27**, 1691 (1944).

<sup>3)</sup> P. Karrer & C. H. Eugster, Helv. **34**, 1400 (1951).

<sup>4)</sup> P. Karrer & E. Leumann, Helv. **34**, 445 (1951).