

330. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Zur Konstitution des Lycopins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 28. Juli 1937.)

Im Jahre 1932 haben wir durch vorsichtige Oxydation des Lycopins $C_{40}H_{56}$ mit Chromsäure ein Spaltstück mit 8 C-Atomen, Methylheptenon $C_8H_{14}O$, und ein solches mit 32 C-Atomen, den roten 11-fach ungesättigten Aldehyd Lycopinal $C_{32}H_{42}O$, erhalten¹⁾. Der weitere Abbau des Lycopinals mit Chromsäure lieferte wiederum Methylheptenon und einen Dialdehyd, der alle fehlenden 24 C-Atome enthielt, $C_{24}H_{28}O_2$. Diesen Dialdehyd haben wir über das Dioxim und Dinitril in die entsprechende Dicarbonsäure verwandelt, die sich spektroskopisch und durch den Misch-Schmp. des Dimethylesters als identisch mit β -Norbixin $C_{24}H_{28}O_4$ erwiesen hat²⁾. Da die Konstitution des β -Norbixins durch eine Synthese seiner Perhydroverbindung im Sinne von I bekannt war³⁾, konnte dem aus Lycopin erhaltenen Dialdehyd nur Formel II zukommen⁴⁾.

Für das Lycopinal ergab sich mit Sicherheit Formel III, da es bei der symmetrischen Verteilung der 4 Methylgruppen im Bixin-dialdehyd (II) gleichgültig ist, welche der beiden Aldehydgruppen im Lycopinal schon frei war und welche erst bei der Oxydation des Lycopinals mit Chromsäure gebildet wurde. Unser Schluß auf die Formel des Lycopinals ist unabhängig von den Ausbeuten, in denen die Spaltstücke mit 8 und 24 C-Atomen erhalten worden sind.

Wir sehen uns veranlaßt, dies festzustellen, weil sich in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung von P. Karrer und U. Solmssen⁵⁾ ein Abschnitt „Prinzipielles über die Ableitung von Konstitutionsformeln bei Carotinoiden“ findet, der mit dem folgenden Satz beginnt: „Wenn durch oxydativen Abbau eines Carotinoids zwei verschiedene Spaltstücke erhalten werden, die zusammen gleichviele C-Atome enthalten wie das Ausgangsprodukt, können sie doch nur dann als Bruchstücke derselben Carotinmolekel betrachtet werden, wenn sie in annähernd theoretischer Ausbeute entstehen.“ Der Zerfall des Carotinoids Lycopinal in Methylheptenon und Bixindialdehyd erweist die daraus gezogenen Folgerungen als unzutreffend. Denn die gesicherte Kenntnis der chemischen Konstitution beider Spaltstücke schließt die Möglichkeit aus, daß das Methylheptenon jenen C-Atomen entstammt, die als Bixindialdehyd gefaßt wurden.

Für die erste Stufe des Abbaues (Lycopin \rightarrow Lycopinal + Methylheptenon) liegen die Verhältnisse insofern anders, als das bei dieser nicht quantitativ binär verlaufenden Spaltung erhaltene Methylheptenon auch durch ternären Zerfall des Lycopins entstehen könnte, also durch Weiteroxydation des zunächst auftretenden Lycopinals, von dem wir nur 25—30% d. Th. isolieren konnten. Ohne Berücksichtigung weiterer Tatsachen wäre es daher denkbar, daß die Atomgruppierung $(H_3C)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2$, die zur Bildung

1) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **65**, 898 [1932].

2) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **65**, 1880 [1932].

3) P. Karrer, P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi, Helv. chim. Acta **15**, 1218 [1932].

4) Von *cis-trans*-Isomeren wird hier und im folgenden abgesehen.

5) Helv. chim. Acta **20**, 682 [1937].

von Methylheptenon Anlaß gibt, im Lycopin nur 1-mal vorkommt. Dieser Einwand⁵⁾ ist aber ohne Beachtung der tatsächlichen Ausbeuten an kristallisiertem Methylheptenon-*p*-nitrophenylhydrazon erhoben worden, die wir unter den für jede Teilreaktion als optimal ermittelten Bedingungen und im übrigen gleicher Weise der Aufarbeitung erhalten haben: Lycopin liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *doppelt soviel* Methylheptenon als Lycopinal. Aus Lycopin haben wir 12%⁶⁾, aus Lycopinal 6%⁷⁾ erhalten: 600 mg Lycopin gaben 50 mg, 500 mg Lycopinal⁸⁾ gaben 25 mg *p*-Nitrophenylhydrazon. Da an der Konstitution des Lycopinals mit 32 C-Atomen kein Zweifel möglich ist, sind damit auch die noch fehlenden 8 C-Atome in Form einer zweiten Gruppierung (H₃C)₂C:CH.CH₂.CH₂.C(CH₃): aufgeklärt. Aus diesem Grunde bleibt unsere Angabe bestehen, daß durch den Abbau des Lycopins mit Chromsäure erstmals für alle 40 Kohlenstoffatome eines Carotinfarbstoffs die Art der Verknüpfung eindeutig festgelegt worden ist. Einzig und allein die Formel IV des Tomatenfarbstoffs erklärt die Natur der von uns erhaltenen Spaltstücke und die Mengenverhältnisse, in denen diese isoliert wurden.

Die Tatsache, daß beim Ozonabbau des Lycopins 1.6 Mol. Aceton entstehen⁹⁾, also 6 C-Atome erfaßt werden, kann unmöglich als Beweis für den symmetrischen Bau eines aus 40 C-Atomen aufgebauten Kohlenwasserstoffs gelten.

⁵⁾ B. **65**, 898 [1932], u. zwar S. 902. Es handelt sich um % d. Th. unter der Annahme, daß 1 Mol. C₄₀H₅₆ nur 1 Mol. C₈H₁₄O liefert.

⁷⁾ B. **65**, 1880 [1932], u. zwar S. 1882, Absatz 2.

⁸⁾ Das Mol-Gewicht des Lycopinals (442) verhält sich zu demjenigen des Lycopins (536) sehr annähernd wie 5 : 6.

⁹⁾ P. Karrer u. Mitarbb., Helv. chim. Acta **14**, 435 [1931].

