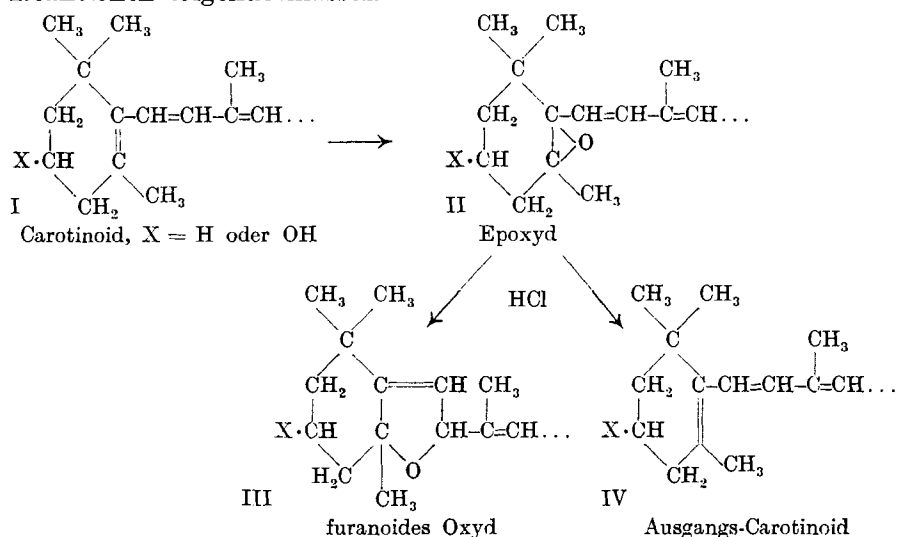


62. Betrachtungen zur Konstitution der Carotinoid-epoxyde

von P. Karrer.

(19. III. 45.)

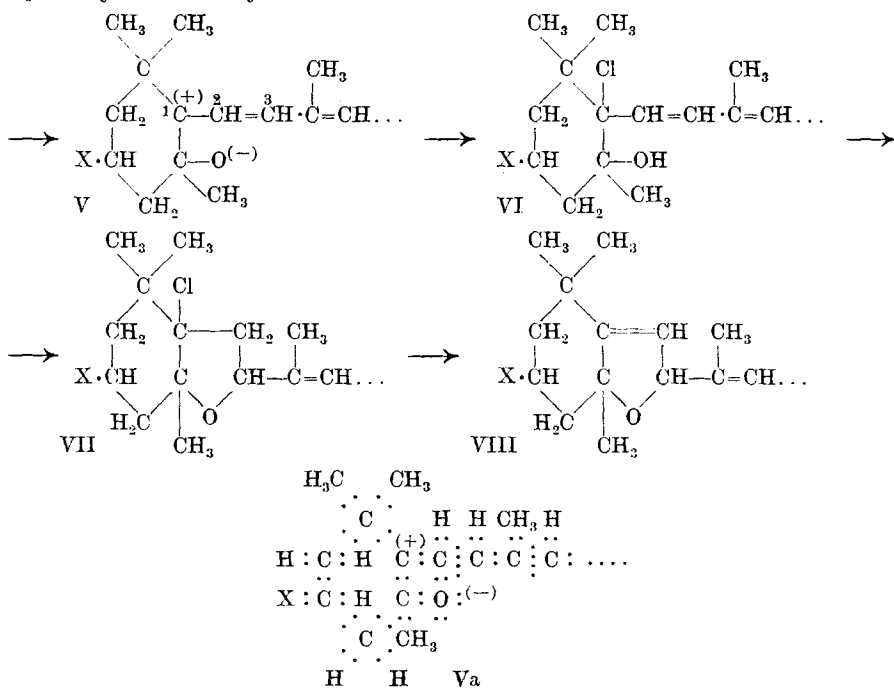
In mehreren Abhandlungen¹⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung ganz verdünnter Säuren (z. B. Chlorwasserstoffsäure) auf Epoxyde von Carotinoiden, welche den β -Jononring enthalten, isomere furanoide Oxyde gebildet werden, und gleichzeitig aus einem kleineren Teil des Epoxyds durch Abgabe des Oxido-Sauerstoffs das ursprüngliche Carotinoid zurückgebildet wird. Dies gilt z. B. für Xanthophyll-epoxyd, Zeaxanthin-mono-epoxyd (Antheraxanthin), Zeaxanthin-di-epoxyd (Violaxanthin), β -Carotin-mono-epoxyd, β -Carotin-di-epoxyd und α -Carotin-epoxyd. Schematisch lassen sich diese Reaktionen in folgendermassen formulieren:



Die unerwartet leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffs in den Epoxyden, die zum Ausgangscarotinoid zurückführt und die erlaubt, diese Oxyde als schwache Oxydationsmittel zu bezeichnen, legt den Gedanken nahe, dass in ihnen der Sauerstoff in einer besonderen Bindungsart vorliegt, welche besser als die „epoxydische“ Bindung seine leichte Abgabe zu deuten vermag. Eine solche Möglichkeit bietet die polare Formel V — in der Elektronenschreibweise Va — in welcher das Sauerstoffatom eine ähnliche Funktion erfüllt wie jenes in den Aminoxyden, Jodosverbindungen, Azoxyverbindungen u.a.m., von denen die beiden ersteren ihren Sauerstoff leicht übertragen, wäh-

¹⁾ Helv. 27, 1684 (1944); 28, 300, 427, 471 (1945).

rend Azoxyverbindungen wenigstens auf Hydrazobenzol und Phenylhydroxylamin dehydrierend wirken.



Der Übergang der „epoxydischen“ Form in die „polare“ entspricht der Aufrichtung einer Kohlenstoffdoppelbindung bzw. Verschiebung eines Elektronenpaares, d. h. es handelt sich um elektromere Formen, die die Grenzlagen der beiden erreichbaren Zustände darstellen und gegenseitig ineinander umwandelbar sein dürften. Der Übergang des „polaren“ Oxyds V in das furanoide Oxyd VIII unter der Wirkung von HCl lässt sich aus der „polaren“ Formulierung durch eine primäre Anlagerung der Säure an die beiden Pole der Molekel (C-Atom 3 und O-Atom) und weitere Umformung dieses Adduktes im Sinn der Formelbilder VI und VII verstehen.

Eine andere Möglichkeit, den Übergang des „polaren“ Oxyds V, bzw. Va in das furanoide VIII zu deuten, ist folgende: ein Elektronenpaar zwischen den C-Atomen 2 und 3 (Formel V) verschiebt sich unter dem Einfluss des positiven C-Atoms zwischen die C-Atome 1 und 2 und gleichzeitig tritt der Sauerstoff mit einem Elektronenpaar an das C-Atom 3; damit ist die Umlagerung zum furanoiden Oxyd vollzogen. Es ist zu erwarten, dass an Stelle von Säuren auch andere polare Verbindungen als Katalysatoren die Umlagerung der polaren Carotinoidoxyde (Epoxyde) in die furanoiden auszulösen imstande sein werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.