

153. Über die Anwendung des modifizierten Chromsäure-Abbaus zur Konstitutionsaufklärung eines Carotinoidfarbstoffs (Capsanthin)

von R. Entschel, C. H. Eugster und P. Karrer.

(9. VI. 56.)

Eine Möglichkeit der papierchromatographischen Auswertung der *Kuhn-Roth*'schen Methode der CH_3 -Gruppen-Bestimmung war von *Garbers, Schmid & Karrer*¹⁾ beschrieben worden. Durch einige Abänderungen der dort beschriebenen Arbeitsweise gelingt es, qualitativ auch höhere Homologe der Essigsäure zu identifizieren²⁾. Um die Verwendbarkeit der Methode zu Konstitutionsermittlungen weiter zu prüfen, wurden die notwendigen konstitutionellen Voraussetzungen an Hand von Modellsubstanzen untersucht.

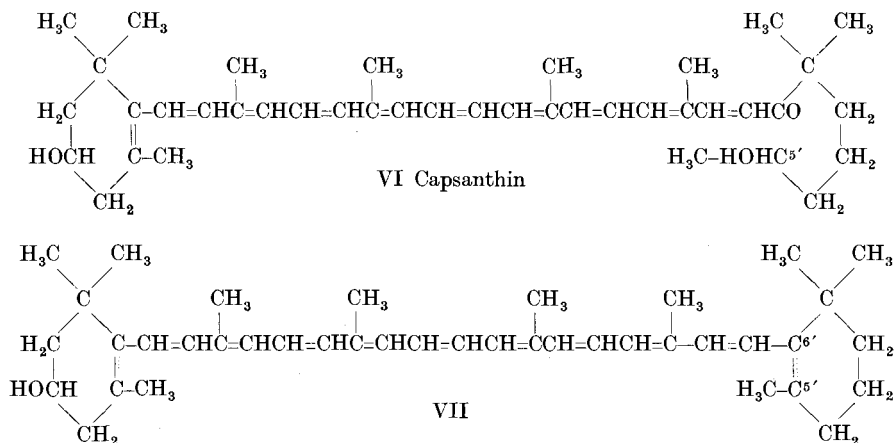
Dabei ergab sich, dass die Art und Menge der entstehenden Fettsäuren hauptsächlich von zwei Faktoren abhängen: der Anwesenheit funktioneller Gruppen und dem Bau der Kohlenstoffkette. Erstere erleichtern den Angriff des oxydierenden Agens; die C-Atome, an denen sie sich befinden, werden beim Abbau zu COOH -Gruppen. Je nach der Stärke der oxydationserleichternden Wirkung und der Durchführung der Versuche gelingt es, bei geradkettigen Verbindungen zudem alle möglichen Säuren geringerer C-Atom-Zahl zu finden, während dies bei Vorhandensein einer Kettenverzweigung, besonders bei einer Isopropyl-Gruppierung am Kettenende, meistens nicht möglich war. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn in einer Molekel keine funktionellen Gruppen vorhanden sind oder wenn sie mehr als 9 C-Atome vom Kettenende entfernt stehen: bei normalen Verbindungen lassen sich sämtliche denkbaren Carbonsäuren nachweisen, ist die Kette aber in der erwähnten Art verzweigt (z. B. wie beim Phytol), so findet man nur Essigsäure. Lediglich eine Einmündung in einen Ring entspricht in ihrer Wirkung manchmal einer funktionellen Gruppe (Menthol usw.).

Die Tatsache, dass aus verzweigten, keine funktionellen Gruppen enthaltenden Kohlenstoffketten beim modifizierten Chromsäureabbau in der Regel nur Essigsäure beobachtet wird, dürfte ihren Grund darin haben, dass in solchen Fällen der oxydative Abbau zunächst an den tertiären C-Atomen einsetzt, wobei Ketone entstehen, die hierauf unter Essigsäurebildung weiter oxydiert werden:

¹⁾ *Helv.* **37**, 1336 (1954).

²⁾ *J. H. Lister, C. H. Eugster & P. Karrer, Helv.* **38**, 215 (1955); *H. Bickel, H. Schmid & P. Karrer, Helv.* **38**, 649 (1955).

Damit sind die Strukturformeln I und II für Capsanthin unhaltbar geworden. Es ist offensichtlich, dass die zweite Hydroxylgruppe nicht am C-Atom 3' stehen kann, sondern in der Formel I an das C-Atom 5' verlegt werden muss. Diese Formel VI erklärt zwanglos, warum Capsanthin und Perhydro-capsanthin beim modifizierten Chromsäureabbau als flüchtige Säure nur Essigsäure entstehen lassen:



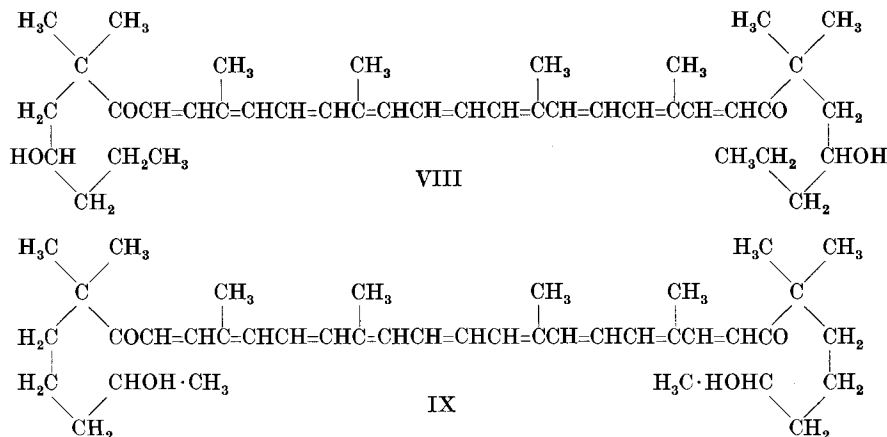
Sie ist auch biogenetisch viel einleuchtender als das Strukturbild I, indem sie sich vom Kryptoxanthin VII durch einfache oxydative Spaltung an der Kohlenstoffdoppelbindung 5'–6' ableitet. Es erscheint wahrscheinlich, dass Capsanthin in dieser Weise aus Kryptoxanthin in der Pflanze entsteht.

Formel VI für Capsanthin und der mögliche biogenetische Zusammenhang des Farbstoffs mit Kryptoxanthin sind schon von *L. Zechmeister & L. v. Cholnoky*³⁾ diskutiert, aber ohne zwingende Gründe abgelehnt worden.

Zur weiteren Bestätigung der Formel VI für Capsanthin haben wir 50 mg des Farbstoffs bis zur Aufnahme von 10 Mol H₂ katalytisch hydriert, das Hydrierungsprodukt zwecks Ersatz der zwei OH-Gruppen durch Brom mit PBr₃ behandelt und das Bromierungsprodukt mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert. Dadurch wurden die beiden im Capsanthin ursprünglich vorhandenen OH-Gruppen durch Wasserstoff ersetzt. Dieses Reduktionsprodukt unterwarfen wir dem modifizierten Chromsäureabbau und erhielten dabei erwartungsgemäss neben Essigsäure höhere Carbonsäuren: Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure sowie (in bedeutender Menge) eine Säure, deren Rf-Wert einer solchen mit 9 C-Atomen entspricht und die daher vermutlich α, α -Dimethylönanthensäure sein dürfte, die sich durch Spaltung der hydrierten Capsanthinmolekel an der Ketogruppe gebildet hat.

Diese Versuchsergebnisse stützen die Strukturformel VI für Capsanthin. Sie machen auch die Revision der Formeln aller Capsanthinderivate nötig, welche von derjenigen des Capsanthins direkt oder indirekt abgeleitet wurden, insbesondere diejenigen des Capsanthols⁸⁾, Capsanthinons⁹⁾, Anhydro-capsanthinons¹⁰⁾, Capsanthylals¹¹⁾, Capsylaldehyds¹²⁾, Capsanthinepoxyds¹³⁾ und Capsochroms¹³⁾, in denen überall die OH-Gruppe aus Stellung 3' nach 5' zu verschoben ist.

Noch abzuklären bleibt die Struktur des Capsorubins, für welches *L. Zechmeister & L. v. Cholnoky* Formel VIII vorgeschlagen hatten¹⁴⁾. Falls ihm – was noch geprüft werden soll – Formel IX zukommt, könnte es als Oxydationsprodukt des β -Carotins aufgefasst werden.



Experimentelles.

Die in *Helv.* **37**, 1336 und **38**, 215, 221 beschriebene Methode zur Papierchromatographie der niederen Fettsäuren wurde wie folgt modifiziert: Die Einwaage beträgt 0,3 bis 4,5 mg, je nach Molekelgrösse und Konstitution. Die angegebene Oxydationslösung wird 1:5 verdünnt. Man beginnt mit 1 ml Chromsäurelösung + 5 ml Wasser (Ionenaustauschwasser), lässt das Gesamtvolumen nie geringer werden als 3 ml und destilliert ca. 35 ml ab (etwa 10 ml in 15 Min.). Höhere Fettsäuren sind dabei häufig schon geruchlich wahrnehmbar. Ein Kochen am Rückflusskühler vor Beginn der Destillation ist nicht nötig, doch kann die Mischung langsamer destilliert oder vor Beginn des Übertreibens in der gleichen Apparatur bis zu 30 Min. zum ganz schwachen Sieden erhitzt werden, wenn Wert auf Spaltstücke aus Methylenketten ohne funktionelle Gruppen gelegt wird. Notwendig ist das Vorerwärmen bei Wasserdampfflüchtigkeit der Substanz, welche oxydiert wird. Die Wassermenge zum Auswaschen des Ionenaustauschers haben wir gegenüber der alten Vorschrift etwa verdreifacht.

⁸⁾ *P. Karrer & E. Jucker*, Carotinoide, Basel 1948, S. 250.

⁹⁾ Ebenda, S. 251.

¹⁰⁾ Ebenda, S. 252.

¹¹⁾ Ebenda, S. 253.




¹²⁾ Ebenda, S. 254.

¹³⁾ Ebenda, S. 256.

¹⁴⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **509**, 269 (1934); **516**, 30 (1935).

Beispiele abgebauter Substanzen.

(In der zweiten Spalte ist die Dauer der evtl. Vorerhitzung vor Beginn der Destillation angegeben.)

a) geradkettige Verbindungen	Dauer des Vorerhitzens	gefundene Fettsäuren
Capronsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ohne	fast nur Capron-, etwas Essigsäure.
Octylalkohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	ohne	— (flüchtig).
	10 Min.	0,3 mg: sehr viel Capryl-, wenig Önanth-, Capron-, Valerian-, Butter-, Propion- und Essigsäure.
	30 Min.	2 mg: prakt. nur Capryl- und Essigsäure.
α -Äthyl-tetrahydrofuran (als Goldsalz)	ohne	Propionsäure, Essigsäure.
Phlorbutyrophenon	ohne	Butter-, Propion-, Essigsäure (erste überwiegt).
Norleucin	ohne	Valerian-, Essigsäure, wenig Butter- und Propionsäure.
	30 Min.	Valerian-, Essigsäure, wenig Butter- und Propionsäure.
Ricinolsäure	ohne	Önanth-, Essigsäure, etwas Capron-, Spuren Butter- und Propionsäure.
	15 Min.	Butter- und Propionsäure deutlicher, dazu Valeriansäure.
b) Verzweigte Verbindungen	Dauer des Vorerhitzens	Gefundene Fettsäuren
Phytol	ohne	Essigsäure.
	20 Min.	Essigsäure.
Tocopherol	ohne	Essigsäure, unbekannte Säure mit einem Rf-Wert zwischen Butter- und Propionsäure.
	30 Min.	Essigsäure, unbekannte Säure.
Leucin	ohne	Isovalerian-, Essigsäure.
Isoleucin	ohne	Methyl-äthyl-essigsäure, Essigsäure.
Isoleucinsäure	ohne	Methyl-äthyl-essigsäure, Essigsäure.
 *)	20 Min.	Isobutter-, Essigsäure (sehr flüchtig; Einwaage 2,5 mg).
 Menthol	20 Min.	Isobutter-, Essigsäure.
	30 Min.	Essigsäure, nur wenig Isobuttersäure.
 **)	10 Min.	Essigsäure, wenig, aber deutlich Isobuttersäure.
	30 Min.	Essigsäure, Spuren Isobuttersäure.
*) Dargestellt aus Cyclohexanon und Propargylmagnesiumbromid.		
**) Dargestellt durch Hydrierung von Carvon mit PtO_2 in Eisessig.		

Zusammenfassung.

Der Anwendungsbereich des „modifizierten Chromsäure-Abbaus“ zur Ermittlung entstandener, mit Wasserdampf flüchtiger, aliphatischer Carbonsäuren wurde durch Oxydation zahlreicher Verbindungen mit unverzweigter und verzweigter Kohlenstoffkette weiter abgegrenzt und zur Aufklärung der Konstitution des Capsanthins angewandt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

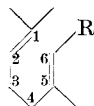
154. Der Einfluss der Substituenten auf die Cyclisation der Terpene

von R. Helg, F. Zobrist, A. Lauchenauer, K. Brack, A. Caliezi, D. Stauffacher, E. Zweifel und H. Schinz.

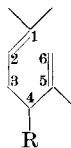
(9. VI. 56.)

In den letzten Jahren haben wir eine Reihe von säurekatalysierten Cyclisationen bei Terpenen und terpenartigen Verbindungen ausgeführt. Der Hauptzweck dieser Untersuchungen war die Auffindung der bei diesen Reaktionen wirkenden Gesetzmässigkeiten. Im folgenden teilen wir eine Anzahl weiterer Beobachtungen aus diesem Gebiet mit, welche z. T. bis auf 10 Jahre zurückreichen und eine Ergänzung zu den frühern Publikationen¹⁾ bilden.

Die echten Monoterpenverbindungen sind 1,5-Diene, die am C-Atom 1 ausnahmslos eine geminale Dimethyl- und am C-Atom 5 eine Methylgruppe tragen. Es interessierte uns der Einfluss dieser Substituenten auf die Ringbildung. Wir prüften deshalb das Verhalten einer Reihe von Modells-substanzen, bei denen diese Substituenten ganz oder teilweise fehlten.



1,5-Dien der Geranylreihe



R 1,5-Dien der Lavandulyreihe

In der Geranylreihe wählten wir für unsere Versuche Ketone von der Art des Pseudojonons, d. h. die Kondensationsprodukte der Dienaldehyde mit Aceton, sowie Diensäuren. Der Butenonrest bzw. die Carboxylgruppe (im Schema mit R bezeichnet) befindet sich in diesem

¹⁾ H. Schinz und Mitarb., Helv. **32**, 1192, 1564, 2556 (1949); **33**, 171, 1035, 1040, 1129, 1313 (1950); **34**, 265, 722, 879, 1176, 1508, 2329 (1951); **35**, 1066, 1230, 1637, 1649, 2008, 2395, 2401, 2406 (1952); **36**, 161, 1862, 1877 (1953); **37**, 957, 964, 1779, 1791, 2196, 2200 (1954).