

185. Beiträge zur Chemie der Carotinoide

1. Mitteilung

Säurekatalytische Reaktionen an hydroxylhaltigen Carotinoiden

von E. C. Grob und R. P. Pflugshaupt

(5. VI. 62)

Im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Herbstcarotinoide hat EICHENBERGER in unserem Laboratorium das Verhalten von Xanthophyll in $\text{CHCl}_3\text{-HCl}$ geprüft und dabei gefunden, dass auf dem Dünnschichtchromatogramm mehrere neue Zonen entstehen. Diese Beobachtung gab Anlass zur vorliegenden Arbeit. KUHN, WINTERSTEIN & LEDERER¹⁾ beobachteten beim Behandeln von Xanthophyll mit verdünnter Oxalsäure, bzw. Weinsäure in Methanol, dass sich dessen Eigenschaften (Smp., Drehung) änderten. Nach ZECHMEISTER²⁾ soll Xanthophyll, im Gegensatz zu andern Polyenalkoholen, seine OH-Gruppen nur unter energischen Bedingungen abspalten, so z. B. in der Naphtalin-Schmelze mit Borsäurezusatz bei 140° innert 5 Minuten. Aus den dabei erhaltenen Reaktionsprodukten wurde geschlossen, dass nur die allylständige OH-Gruppe abgespalten worden ist.

1. Die säurekatalysierte Dehydratisierung von Xanthophyll, Zeaxanthin und Isozeaxanthin. Behandelt man Xanthophyll mit 0,01-M-HCl-haltigem Chloroform bei Zimmertemperatur, so lassen sich auf dem Dünnschichtchromatogramm schon nach sehr kurzer Zeit neben unverändertem Xanthophyll 5 neue Zonen nachweisen (Fig. 1). Zone 1 erwies sich als chromatographisch uneinheitlich, die übrigen aber als einheitlich. Beim zweiten Chromatographieren (Laufmittel: reiner Petroläther) der Zone 1 spaltet sich diese in 4 voneinander gut getrennte neue Zonen (Fig. 2).

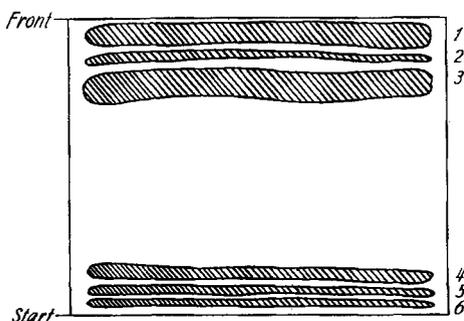


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsprodukte von Xanthophyll in $\text{CHCl}_3\text{-HCl}$

Kieselgel-G (MERCK); Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 50/50/2

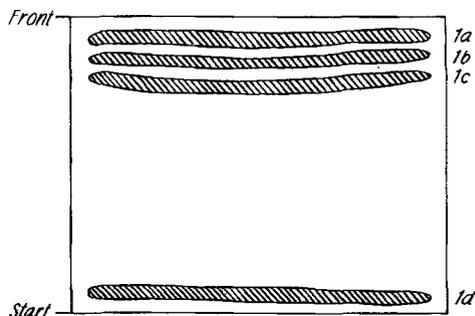


Fig. 2. Rechromatogramm von Zone 1 aus Fig. 1

Kieselgel-G (MERCK); Laufmittel: Petroläther 50–70°

¹⁾ W. KUHN, A. WINTERSTEIN & E. LEDERER, *Z. physiol. Chem.* 197, 149 (1931).

²⁾ *Fortschr. der org. Naturstoffe* 15, 62 (1958).

Um die Geschwindigkeit, mit der Xanthophyll in HCl-haltigem CHCl_3 verändert wird, abzuschätzen, wurde das Pigment nach dem Verbleib von 1, 2, 5, 10, 30 Minuten und 1, 2, 5, 24 Stunden in der Reaktionslösung chromatographiert. Die Chromatogramme dieser Versuchsreihe, die sich schön reproduzieren liessen, finden wir in Fig. 3

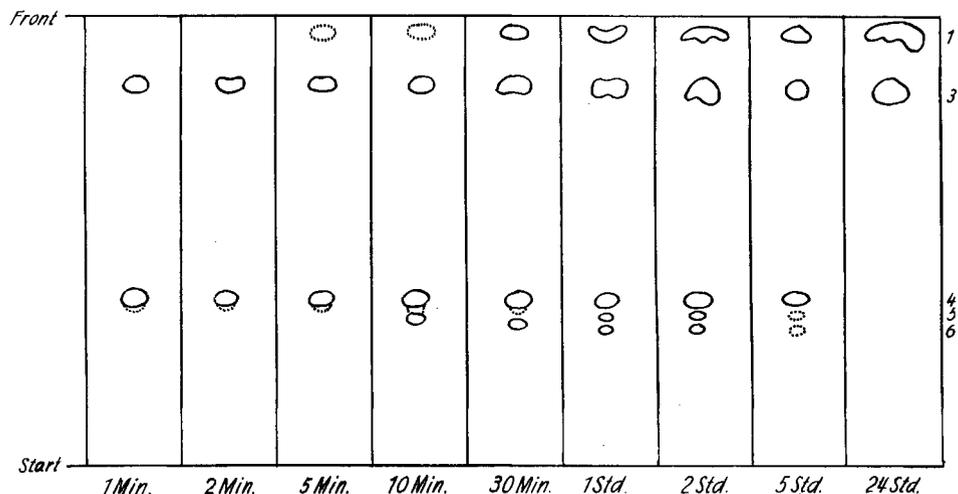


Fig. 3. Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsprodukte von Xanthophyll in CHCl_3 -HCl in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Kieselgel-G (MERCK); Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 50/50/2

dargestellt. Schon nach 1 Min. tritt neben unverändertem Xanthophyll (Zone 4) eine deutliche Zone 3 mit schwächerer Polarität auf. Nach 5 Min. kommt eine weitere Zone 1 hinzu, die sich knapp hinter der Laufmittelfront befindet. Die in dieser Zone enthaltene Verbindung besitzt einen den Carotinkohlenwasserstoffen entsprechenden Rf-Wert, infolgedessen kann sie keine Hydroxy-Gruppen mehr enthalten. Die in Fig. 1 schwach sichtbare Zone 2 kann jedoch auf den in diesen Versuchen verwendeten kleineren Platten nicht mehr beobachtet werden, da die Konzentration zu gering ist. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. lassen sich zwei neue Zonen (5 und 6), die sich schon in den vorangehenden Chromatogrammen angedeutet haben, deutlich erkennen. Diese befinden sich knapp hinter dem Xanthophyll; möglicherweise handelt es sich dabei um *cis-trans*-Isomere (*cis*-Pick bei $331 \text{ m}\mu$). Wirkt CHCl_3 -HCl 24 Std. auf Xanthophyll ein, so lassen sich nur noch die beiden vordersten Zonen (1 und 3) feststellen, wobei das gesamte ursprüngliche Pigment umgewandelt wurde. Dieselben Reaktionsprodukte treten auch dann in Erscheinung, wenn die Reaktion bei 0° durchgeführt wird, in diesem Falle aber mit einer zeitlichen Verzögerung. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist eine Beeinflussung der geschilderten Reaktion durch die sauren Gruppen des Kieselgels, sowie auch eine allfällige Lichteinwirkung nicht beobachtet worden.

Im Gegensatz zu der von ZECHMEISTER beobachteten relativ grossen Stabilität der nicht allylständigen OH-Gruppe des Xanthophylls fanden wir indessen vollständig hydroxylfreie Reaktionsprodukte. Da beide OH-Gruppen des Zeaxanthins nicht

allylständig sind, suchten wir ihr Verhalten unter unseren Reaktionsbedingungen festzustellen. Dabei zeigte sich, dass auch beim Zeaxanthin, wenn auch langsamer als beim Xanthophyll, die OH-Gruppen abgespalten werden. Die in diesem Falle erhaltenen Reaktionsprodukte erwiesen sich chromatographisch identisch mit den Reaktionsprodukten des Xanthophylls (Fig. 4).

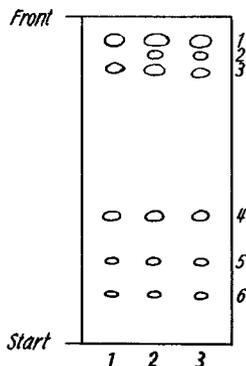


Fig. 4

Dünnschichtvergleichschromatogramm der Reaktionsprodukte von Zeaxanthin und Xanthophyll

1. Xanthophyll; 2. Xanthophyll + Zeaxanthin; 3. Zeaxanthin
(Al_2O_3 MERCK; Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 50/50/2)

Im Unterschied zu Zeaxanthin (3,3'-Dihydroxy- β -Carotin) enthält Isozeaxanthin (4,4'-Dihydroxy- β -Carotin) zwei allylständige OH-Gruppen, von denen wir erwarten, dass sie reaktionsfähiger sind als die nicht allylständigen. In der Tat verläuft die säurekatalytische Reaktion in $CHCl_3$ -HCl beim Isozeaxanthin viel rascher als bei Zeaxanthin und Xanthophyll.

2. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die säurekatalysierte Dehydratisierung. Es stellte sich nunmehr die Frage, inwieweit das Lösungsmittel die säurekatalysierte Dehydratisierung beeinflusst. Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, ist der Einfluss der bis dahin geprüften Lösungsmittel recht bedeutend. Dem Chloroform kommt insofern eine Sonderstellung zu, als es die H_2O -Abspaltung wesentlich begünstigt. So kann Zeaxanthin einzig in Chloroform als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden.

Umwandlung von Carotinoiden in HCl-haltigen Lösungsmitteln

Carotinoid	Lösungsmittel + 0,01 M HCl / Dipolmoment			
	Tetrachlor- kohlenstoff/0	Chloroform/ 1,1	Äther/ 1,15	Alkohole/1,65
Zeaxanthin 	keine Reaktion	Zone 3 nach 1 Min. Zone 1 nach 30 Min.	keine Reaktion	keine Reaktion
Xanthophyll 	1 schwache Zone nach ca. 30 Min.	Reaktion wie oben beschrieben	1 schwache Zone nach ca. 30 Min.	Bildung von Monoäthern
Isozeaxanthin 	Momentane Reaktion	Momentane Reaktion	Momentane Reaktion	Momentane Reaktion, Bildung von Diäthern

3. *Die säurekatalysierten Reaktionen in alkoholischen Lösungen.* Im folgenden berichten wir über die säurekatalysierten Reaktionen an Isozeaxanthin und Xanthophyll in verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel. Isozeaxanthin (synthetisch, «ROCHE», dünnschichtchromatographisch gereinigt), welches in saurem Äthanol (0,01M HCl) während 1 Min. zur Reaktion gebracht wurde, ergab ein Dünnschichtchromatogramm mit 3 Zonen (Fig. 5). Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaktion das Ausgangsprodukt vollständig verschwunden ist.

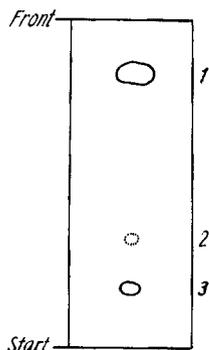


Fig. 5. Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsprodukte von Isozeaxanthin in Äthanol-HCl

Kieselgel-G (MERCK); Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 50/50/2

Die drei Zonen unterscheiden sich auf Grund ihrer Polarität und Farbe von den in CHCl_3 -HCl erhaltenen Reaktionsprodukten. Wie Fig. 5 zu erkennen gibt, herrscht Zone 1 vor, während die beiden andern Zonen sehr schwach sind. Das Absorptionsspektrum der Zone 1 ist identisch mit dem von β -Carotin, was auf ein gleiches konjugiertes Doppelbindungssystem schliessen lässt. Im IR.-Spektrum ist keine OH-Bande mehr zu erkennen, dafür eine sehr ausgeprägte Bande bei $8,9\mu$, die auf das Vorhandensein einer aliphatischen Äthergruppe hinweist (Fig. 6). Wie das IR.-Spektrum zu er-

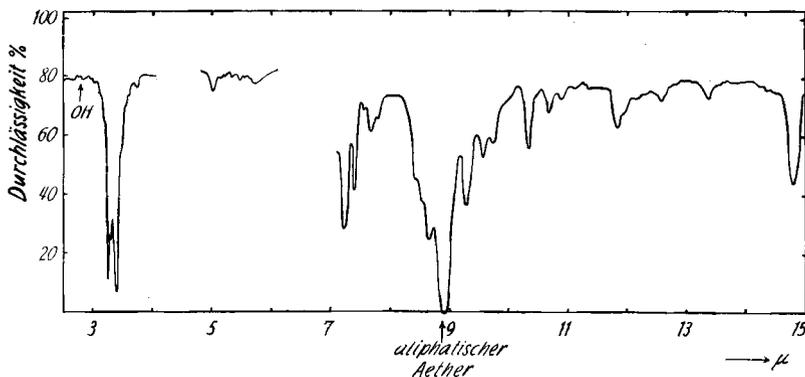


Fig. 6. IR.-Absorptionsspektrum des Diäthyläthers von Isozeaxanthin

kennen gibt, bildet Isozeaxanthin unter der katalytischen Wirkung der Säure in alkoholischer Lösung einen Diäther. Diese Ätherbildung steht auch im Einklang mit dem chromatographischen Verhalten des Reaktionsproduktes, das unpolaren Charakter aufweist. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des Xantho-

phylls, das im Gegensatz zu Isozeaxanthin nur *eine* reaktive, allylständige OH-Gruppe besitzt. Der Erwartung entsprechend bildet es nur einen Monoäther. Ausserdem verläuft die Reaktion hier merklich langsamer als beim Isozeaxanthin. Das Zeaxanthin besitzt keine allylständigen OH-Gruppen und führt unter den gegebenen Bedingungen

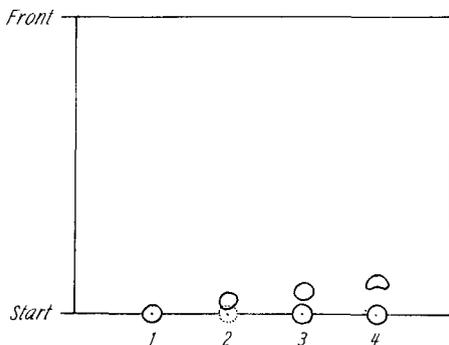
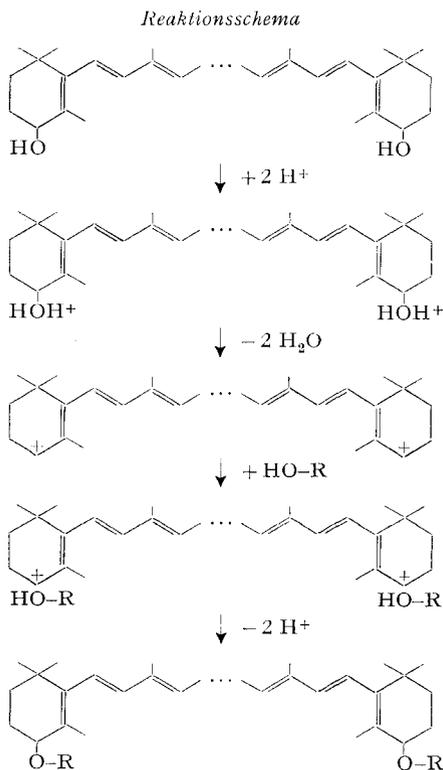


Fig. 7. Vergleichsdünnschichtchromatogramm der Reaktionsprodukte von Xanthophyll in verschiedenen HCl-haltigen Alkoholen

1. Xanthophyll unbehandelt; 2. Methanol-HCl; 3. Äthanol-HCl; 4. n-Propanol-HCl. (Kieselgel-G (MERCK); Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 50/50/1)



nicht zur Ätherbildung. Die beschriebene Reaktion erlaubt es deshalb auf einfache Weise, zwischen allyl- und nichtallylständigen Hydroxygruppen zu unterscheiden.

Den Ablauf der beobachteten Reaktion stellen wir uns folgendermassen vor (s. Reaktionsschema): Eingeleitet wird die Reaktion offenbar durch die Anlagerung eines Protons an den Hydroxylsauerstoff. Nach Abspaltung einer H_2O -Molekel bildet sich ein Carbeniumion, welches anschliessend eine Alkoholmolekel anlagert und nach Abspaltung eines Protons schliesslich zum Äther führt.

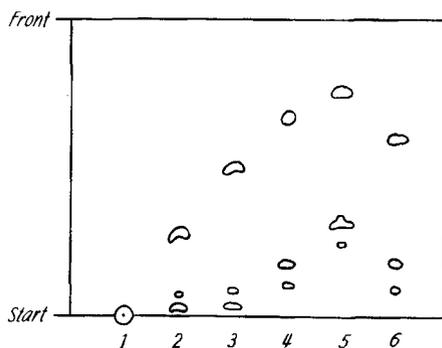


Fig. 8. Dünnschichtvergleichschromatogramm der Reaktionsprodukte von Isozeaxanthin in verschiedenen HCl-haltigen Alkoholen

1. Isozeaxanthin unbehandelt; 2. Methanol-HCl; 3. Äthanol-HCl;
 4. *n*-Propanol-HCl; 5. *n*-Butanol-HCl; 6. 2-Propanol-HCl
- (Kieselgel-G (MERCCK); Laufmittel: Benzol/Petroläther/Äthanol 100/100/1)

In analoger Weise bilden auch andere Alkohole die ihnen entsprechenden Äther. So haben wir an Stelle von Äthanol auch Methanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und 2-Propanol verwendet. Fig. 8 stellt ein Vergleichschromatogramm der verschiedenartigen Isozeaxanthindiäther dar. Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, wie erwartungsgemäss die Rf-Werte der Äther, infolge Abnahme der Polarität der Alkohole mit ihrer zunehmenden Kettenlänge ansteigen (vgl. auch Fig. 7).

Es ist anzunehmen, dass auch die beobachtete Dehydratisierung von Isozeaxanthin, Xanthophyll und Zeaxanthin in $CHCl_3$ -HCl nach dem im Formelschema angeführten Reaktionsmechanismus verläuft. Die Stabilisierung des Carbeniumions erfolgt inner-molekular, da ein geeigneter Reaktionspartner in diesem Falle fehlt. Da die erhaltenen Reaktionsprodukte zur Zeit noch nicht identifiziert worden sind, können wir über sie nichts Definitives aussagen.

Experimentelles. – a) Dünnschichtchromatogramme: Zur Herstellung der Platten wurden 22 g Kieselgel-G (MERCCK) oder Al_2O_3 -G (MERCCK) in 45 ml dest. Wasser aufgeschlämmt. Die Platten (grosse: 20×20 cm, kleine: 20×5 cm) wurden mit einem Streichgerät der Firma DESAGA, Heidelberg, nach STAHL gestrichen und anschliessend bei 120° getrocknet. Die Reaktionsgemische wurden entweder als Strich über die ganze Platte oder als einzelne Punkte aufgetragen.

b) Herstellung der HCl-haltigen Lösungsmittel: Von mit HCl-Gas gesättigtem Äther (titrimetrisch bestimmt) wurde die entsprechende Menge (ca. 1 ml) in 200 ml Lösungsmittel gegeben. Chloroform *p. a.* (MERCCK) frisch destilliert, Alkohol-, Säure-, Phosgen-frei.

c) Säurekatalysierte Reaktion: ca. 1 mg des Carotinoids wird mit 2 ml 0,01 M HCl enthaltendem, frisch bereitetem Lösungsmittel versetzt.

Der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, danken wir herzlich für die grosszügig gewährte Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Veränderlichkeit hydroxylierter Carotinoide (Zeaxanthin, Xanthophyll und Isozeaxanthin) in 0,01-M-HCl-haltigen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigte es sich, dass die allylständigen OH-Gruppen in allen benutzten Lösungsmitteln sehr leicht abgespalten werden, während dies bei den nicht-allylständigen nur in Chloroformlösung eintritt. In HCl-haltigem Alkohol dagegen tritt bei den allylständigen OH-Gruppen eine Ätherbildung ein. Durch diese Reaktionen können allyl- und nicht-allylständige OH-Gruppen unterschieden werden.

Institut für organische Chemie
und Theodor-Kocher-Institut
der Universität Bern

186. Etudes sur les matières premières végétales volatiles. CLXXXI¹⁾
Absence d'hydrocarbures à squelette *ortho*-menthanique dans
l'huile essentielle de carquéja du Brésil

par Yves-René Naves

(5 VI 62)

La présence de carquéjols (*o*-menthatriène-1(7),5,8-ols-3) et de l'ester acétique de l'un d'entre eux dans l'huile essentielle de carquéja du Brésil (*Baccharis genistelloides* PERS., Composée)²⁾ nous a amené à rechercher si, parmi les hydrocarbures en C₁₀ présents dans cette huile essentielle, il s'en trouverait ayant le squelette de l'*o*-menthane. Nous avons pensé, en particulier, à l'*o*-isopropényl-toluène, qui pourrait résulter de la deshydratation de carquéjols suivie de l'isomérisation de l'*o*-menthatétraène-1(7),3,5,8³⁾.

Nous avons mis en évidence, l'an dernier, au cours du XXXIII^e Congrès de Chimie Industrielle, que si l'on trouve dans les huiles essentielles de nombreux alcools C₁₀H₁₄O, C₁₀H₁₆O et C₁₀H₂₀O aussi bien que des dérivés de ces alcools ou d'alcools isomères (esters, aldéhydes, acides, cétones), on n'a pas rencontré, à quelques exceptions près, les hydrocarbures C₁₀H₁₂, C₁₀H₁₄, C₁₀H₁₈ correspondants. Encore est-il, tout bien considéré, que la plupart des exceptions sont insuffisamment démontrées. Quant au *p*-cymène que l'on pourrait considérer comme le fruit de l'isomérisation *in vivo* de *p*-menthatriènes, il n'est pas présent, sinon en proportion négligeable dans les huiles essentielles qui renferment les alcools C₁₀H₁₆O dont la deshydratation engendrerait ces *p*-menthatriènes. On apprécie aisément l'importance de ces considérations pour la connaissance de la physiologie végétale.

L'huile essentielle de carquéja renferme, ainsi que nous l'avons établi²⁾, une forte proportion de (-)- β -pinène. Nous avons déduit de cette constatation une hypothèse qui ferait d'un pinadiène-2(10),3-ol-7 la substance mère du carquéjol, reconciliant ainsi,

¹⁾ CLXXX^e communication: Helv. 45, 397 (1962).

²⁾ Y.-R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1959, 1871.

³⁾ Y.-R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim. France 1961, 1921.