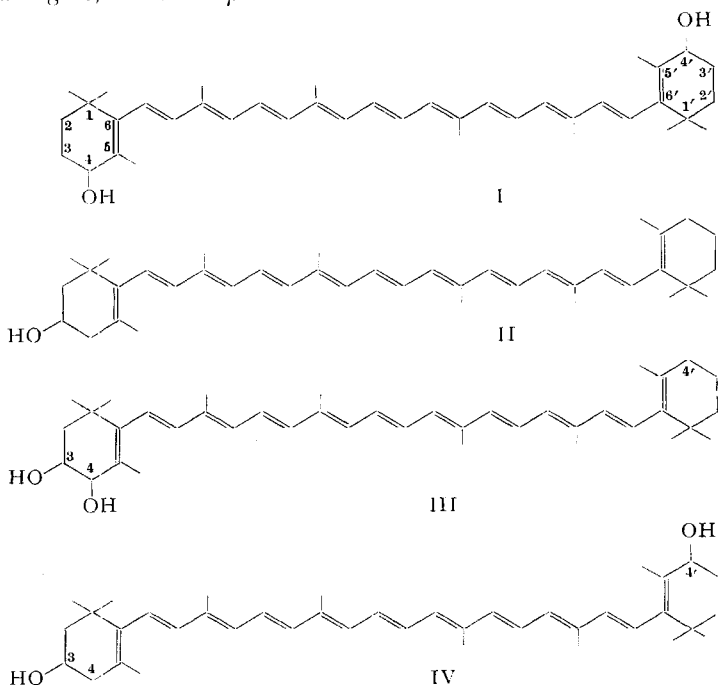


## 74. Ein neuer Carotinoidfarbstoff: 4'-Hydroxykryptoxanthin

von P. Karrer und L. Jaeger

(8. II. 63)

Wenn man  $\beta$ -Carotin in geeigneten Lösungsmitteln mit 2 Mol. N-Bromsuccinimid bei Gegenwart aliphatischer Carbonsäuren (z.B. wasserfreier Essigsäure) umsetzt, entstehen, wie vor einigen Jahren gezeigt wurde<sup>1)</sup>, in guten Ausbeuten die entsprechenden Carbonsäureester des 4,4'-Dihydroxy- $\beta$ -carotins, die sich leicht zu 4,4'-Dihydroxy- $\beta$ -carotin (I) verseifen lassen. Zwischenprodukt der Synthese ist das sehr unbeständige 4,4'-Dibrom- $\beta$ -carotin.



Geht man von 3,3'-Dihydroxy- $\beta$ -carotin, d.h. Zeaxanthin bzw. Zeaxanthin-estern aus und setzt diese analog mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Essigsäure um, so ist die Reaktion komplex und es ist – entgegen der Erwartung – bisher nicht gelungen, ein Tetrahydroxy- $\beta$ -carotin aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Dagegen war es möglich, in Kryptoxanthin (II), das *einen* hydroxylfreien Kohlenstoff enthält, eine zweite Hydroxylgruppe mittels der besprochenen Reaktion einzuführen. Für diese OH-Gruppe kommen mit grösster Wahrscheinlichkeit nur die Stellungen 4 oder 4', für den Farbstoff also Formel III oder IV in Frage. Von diesen ist Formel IV die richtige, weil die Verbindung beim Abbau mit Ozon – im Gegensatz

<sup>1)</sup> R. ENTSCHEL & P. KARRER, *Helv.* **41**, 402 (1958).

zu  $\beta$ -Carotin – keine Geronsäure gibt. Demnach ist Stellung 4' in der Molekel durch Hydroxyl substituiert.

Der neue Carotinoidfarbstoff ist der erste bekannt gewordene, der die beiden OH-Gruppen an C-Atomen trägt, die bei der bekannten Bezifferung der Carotin-C-Atome verschiedene Nummern besitzen (Zeaxanthin = 3,3'-Dihydroxy- $\beta$ -carotin; Xanthophyll = 3,3'-Dihydroxy- $\alpha$ -carotin; 4,4'-Dihydroxy- $\beta$ -carotin).

Wir nennen das neue Pigment 4'-Hydroxykryptoxanthin. Die Frage bleibt offen, ob in bezug auf das C-Atom 4', das die eingeführte Hydroxylgruppe trägt, einheitliche Konfiguration oder racemischer Bau vorliegt.

4'-Hydroxykryptoxanthin kristallisiert ausgezeichnet. Smp. 172°. Sein UV.-Spektrum ist mit demjenigen des Zeaxanthins praktisch identisch. Durch etwas HCl-haltiges Chloroform wird es rasch verändert (Allylstellung der eingeführten OH-Gruppe zum System konjugierter Doppelbindungen!).

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die gewährte Unterstützung.

**Experimentelles.** – *Einwirkung von N-Bromsuccinimid (NBS) auf O-Acetylkryptoxanthin in Gegenwart von Essigsäure.* 320 mg frisch hergestelltes O-Acetylkryptoxanthin wurden in 30 ml zusatzfreiem Chloroform gelöst und in einem starken Stickstoffstrom auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt. Unter starkem Rühren wurde eine ebenfalls auf  $-18^{\circ}$  gekühlte Lösung von 98 mg NBS (1 Mol.) in 30 ml zusatzfreiem Chloroform und 0,75 ml Eisessig in einem Mal zugegeben. 30 Sek. später setzte man 2 g Äthylmorpholin zum stark gedunkelten Reaktionsgemisch hinzu. Die Lösung hellte sich etwas auf und wurde gerührt, bis sie Zimmertemperatur angenommen hatte. Erst jetzt wurde der Stickstoffstrom unterbrochen. Das Reaktionsgemisch hat man mit dem doppelten Volumen Petroläther verdünnt und wiederholt mit 0,1N HCl gewaschen. Es wurde dann mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand konnte nicht kristallisiert werden; man hat ihn deshalb verseift. Dazu wurde er in 5 ml Benzol aufgenommen und mit 30 ml 15-proz. methanolischer KOH versetzt. Nach 30 Min. Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich das ölige Produkt gelöst. Dann wurde mit 100 ml Äther und Benzol verdünnt und mit Wasser alkalifrei gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein schön kristallisierter Rückstand. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, wurde dieser an Alox chromatographiert (mit Benzol + 10% Äther als Entwickler). Eine geringe vorauslaufende Zone und die Startzone (Braun) hat man entfernt. Dazwischen lag die Hauptzone (rot). Diese wurde mit Benzol + 5% Methanol eluiert. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand aus Benzol/Petroläther kristallisiert. Die Ausbeute betrug 180 mg Rohkristallat vom Smp. 167° (56% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch blieb der Smp. konstant: im evakuierten Rohr 171–172° (unkorr.).

*Löslichkeit:* In Chloroform sehr gut löslich, in Äther und Benzol etwas weniger, in Methanol wenig und in Petroläther gänzlich unlöslich.

*Verteilungsprobe:* Der Farbstoff verhält sich rein hypophasisch.

*Absorptionsmaxima* des 4'-Hydroxykryptoxanthins:

in $\text{CS}_2$	516,0	481,0	451 m $\mu$
in Hexan	482,5	452,0	424 m $\mu$

Zur Analyse wurde der Farbstoff vorerst 5 Std. bei 100° und 4 Std. bei 118° im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$  Ber. C 84,5 H 9,86% Gef. C 84,48 H 10,04%

*Chromatographisches Verhalten:* Haftet gut an Alox aus Benzol + 10% Äther. Im Chromatogramm wandert das 4'-Hydroxykryptoxanthin vor Zeaxanthin und weit hinter Kryptoxanthin (Alox Dünnschicht-Platten; Benzol + 10% Aceton als Entwickler). – Wie Kryptoxanthin selbst lässt auch 4'-Hydroxykryptoxanthin keine optische Drehung erkennen.

<sup>2)</sup> Vergl. P. KARRER & R. MORF, *Helv.* 74, 1033 (1931).

## ZUSAMMENFASSUNG

Durch Oxydation von Kryptoxanthin mittels N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Eisessig und nachfolgende Verseifung erhält man das bisher unbekannte 4'-Hydroxykryptoxanthin.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

## 75. Welkstoffe und Antibiotika

25. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Synthese der natürlichen Dehydrofusarinsäure

von K. Steiner, U. Graf und E. Hardegger

(15. II. 63)

Aus Untersuchungen von STOLL, RENZ & GÄUMANN<sup>2)3)4)</sup> geht hervor, dass Kulturfiltrate des Erregers der Bakanaëkrankheit, *Gibberella fujikuroi* (SAW.) WOLL. wie Kulturen von *Fusarium lycopersici* SACC. neben Fusarinsäure (I) wechselnde Mengen Dehydrofusarinsäure (VI) enthalten. Das Mengenverhältnis von Fusarinsäure (I) zu Dehydrofusarinsäure (VI) stieg bei *Gibberella fujikuroi* bis auf 7 : 10<sup>3)</sup>, während es bei *Fus. lycopersici* höchstens 7 : 1<sup>4)</sup> erreichte. Nach kurzer Inkubationszeit enthielten beide Kulturen nur Fusarinsäure (Smp. 98–99°); die Dehydrofusarinsäure (Smp. 121–122°) tritt erst in älteren Kulturen auf<sup>4)</sup>.

Die beiden Säuren I und VI geben miteinander keine Schmelzpunkts-Depression, sondern relativ scharf schmelzende Mischungen, deren Schmelzpunkt ziemlich linear mit dem Gehalt an Dehydrofusarinsäure (VI) ansteigt, was die quantitative Zusammensetzung der Mischung abzuschätzen erlaubt<sup>4)</sup>. Durch fraktionierte Kristallisation liessen sich I und VI nur schwierig voneinander trennen. Durch Gegenstrom-Verteilung im System Wasser-Essigester<sup>4)</sup> mit mindestens 200 Trennstufen gelang jedoch ihre quantitative Trennung und Reindarstellung leicht.

Die Konstitution VI der natürlichen Dehydrofusarinsäure ergab sich eindeutig durch katalytische Hydrierung zu Fusarinsäure (I)<sup>2)</sup> und oxydativem Abbau, wobei Formaldehyd als Dinitrophenyl-hydrason gefasst wurde<sup>3)</sup>.

Zur Synthese der natürlichen Dehydrofusarinsäure (VI) beabsichtigten wir zunächst die Seitenkette der Fusarinsäure (I) in  $\alpha$ -Stellung zu bromieren. Abspaltung von Bromwasserstoff aus der bromierten Säure II sollte zur unnatürlichen  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dehydrofusarinsäure (III) führen. Die natürliche  $\Delta^{\gamma,\delta}$ -Dehydrofusarinsäure (VI) hofften wir aus der  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dehydrofusarinsäure III zu erhalten durch erneute Einführung von Halogen in die  $\gamma$ -Stellung der Seitenkette, Hydrierung der olefinischen Doppelbindung, Umsetzung des gesättigten Halogenids zur quaternären Ammoniumbase und deren thermische Spaltung.

<sup>1)</sup> 24. Mitt.: Helv. 46, 60 (1963).

<sup>2)</sup> CH. STOLL, Phytopath. Z. 22, 233 (1954).

<sup>3)</sup> CH. STOLL & J. RENZ, Phytopath. Z. 29, 380 (1957).

<sup>4)</sup> CH. STOLL, J. RENZ & E. GÄUMANN, Phytopath. Z. 29, 388 (1957).