

- [29] *W. Reppe* und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 38 (1955).  
 [30] *G. F. Hennion*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3542 (1950).  
 [31] *W. Kirmse & H. Dietrich*, *Chem. Ber.* 100, 2710 (1967).  
 [32] *D. J. Pasto & G. R. Meyer*, *J. org. Chemistry* 33, 1257 (1968).  
 [33] *H. J. Veith & M. Hesse*, *Helv.* 52, 2004 (1969).  
 [34] *E. E. Schweizer, C. J. Berninger, D. M. Crouse, R. A. Davis & R. Scheepers-Logothetis*, *J. org. Chemistry* 34, 207 (1969).

### 30. Absolute Konfiguration von $\delta$ -Carotin aus der Tomatenmutante Del/Del 65-3-54-5

von **R. Buchecker** und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(29. XI. 70)

*Summary.* (+)- $\delta$ -Carotene (II) isolated from a tomato mutant is shown by comparison of its circular dichroism with that of (+)- $\alpha$ -carotene to possess at C(6) the chirality of natural (+)- $\alpha$ -carotene (I) and  $\epsilon$ -carotene (III).

Die vor kurzem publizierte Festlegung der Chiralität des natürlich vorkommenden (+)- $\alpha$ -Carotins (I) [1] hat die Korrelation weiterer an C(6)-chiraler Carotinoide, wie Semi- $\alpha$ -carotinon [2], Zeinoxanthin ( $\alpha$ -Cryptoxanthin) [3], Crocoxanthin (7', 8'-Dehydrozeinoxanthin) [3], Xanthophyll (Lutein) [4] erlaubt. Im Biogeneseschema von *Porter et al.* [5] und *Goodwin et al.* [6] für die cyclischen Carotinoidkohlenwasserstoffe ist als unmittelbarer Vorläufer des  $\alpha$ -Carotins das monocyclische  $\delta$ -Carotin (II) erkannt worden. In dieser Molekel tritt erstmals in der Biogenesequenz Chiralität auf. Es war deshalb wichtig, seine absolute Konfiguration abzuklären.

Wir haben nun  $\delta$ -Carotin (II) aus einer Tomatenmutante<sup>1)</sup>, die erhebliche Mengen an diesem Carotinoidkohlenwasserstoff zu synthetisieren imstande ist, nach bekanntem Verfahren [7] [8] isoliert. Es ist rechtsdrehend ( $[\alpha]_D^{25} = + 352^\circ \pm 16\%$  in Hexan<sup>2)</sup>) und zeigt ein Circulardichrogramm (CD.), welches mit demjenigen von (+)- $\alpha$ -Carotin gut vergleichbar ist, vgl. Fig. 1, Kurven 2 und 3. Die Maxima der Cotton-Banden des (+)- $\delta$ -Carotins sind gegenüber den entsprechenden des (+)- $\alpha$ -Carotins etwas langwellig verschoben, was darauf zurückzuführen ist, dass  $\delta$ -Carotin wegen seiner monocyclischen Natur auch ein längerwelliges UV./S.-Spektrum (s. Fig. 2) aufweist:  $\lambda_{max}$   $\delta$ -Carotin = 286 nm;  $\lambda_{max}$   $\alpha$ -Carotin = 269 nm (beide in Dioxan).

*Damit ist gezeigt, dass (+)- $\delta$ -Carotin an C(6) gleiche Chiralität, nämlich R, aufweist wie (+)- $\alpha$ -Carotin.*

Es gelang uns ferner, aus dem Chromatogramm der Carotinoidkohlenwasserstoffe kleine Mengen an  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Carotin (III) zu isolieren. Aus den CD.-Spektren dieser

<sup>1)</sup> Tomatenmutante Del/Del 65-3-54-5; wir danken auch hier Herrn Prof. *F. W. Quackenbush*, Purdue University, Dept. of Biochemistry, Lafayette, Indiana, USA, für die Überlassung von Samen.

<sup>2)</sup> *Porter et al.* [7] haben ein  $[\alpha] = + 317^\circ$ , gemessen in CS<sub>2</sub> mit *Corning*-Filter Nr. 242 und 244; d. h.  $\lambda > 620$  nm, angegeben.

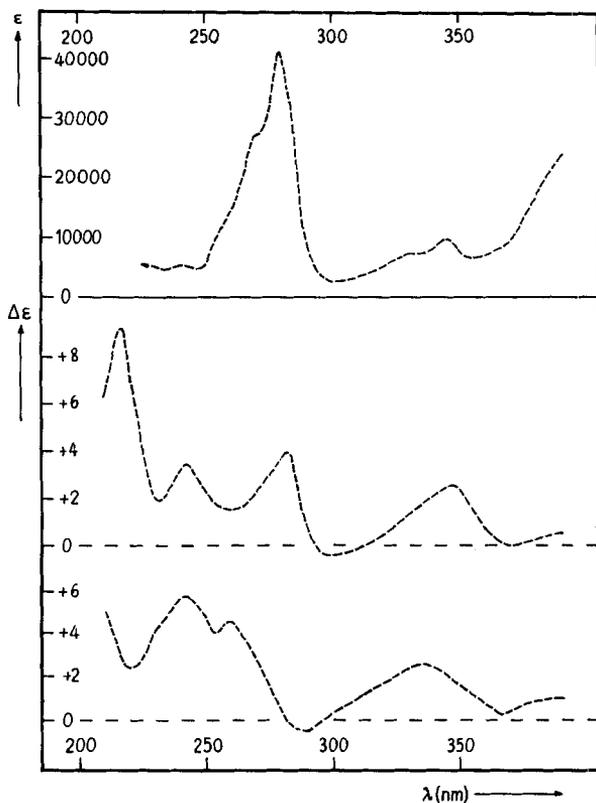


Fig. 1. Spektren von  $\delta$ - und  $\alpha$ -Carotin

Kurve 1: UV.-Spektrum von  $\delta$ -Carotin (in Isooctan)

Kurve 2: CD.-Spektrum von (+)- $\delta$ -Carotin (in Dioxan): ( $\lambda_{max}$  nm ( $\Delta\epsilon$ ): 349 (+2,6), 282 (+4,1), 242 (+3,7), 217 (+9,6).

Kurve 3: CD.-Spektrum von (+)- $\alpha$ -Carotin (in Dioxan) ( $\lambda_{max}$  nm ( $\Delta\epsilon$ ): 336 (+2,5), 259 (+4,5), 242 (+5,6).

wegen ihrer geringen Menge nicht kristallin erhaltenen Substanzen folgt, dass sie an C(6) ebenfalls die gleiche Chiralität, nämlich *R*, aufweisen<sup>3)</sup>.

Es ergibt sich somit, dass alle natürlichen  $\alpha$ -Carotinderivate, deren Chiralität an C(6) bis dato bestimmt werden konnte, an diesem Zentrum identische Konfiguration aufweisen. Daraus ist wohl zu schliessen, dass der aliphatische Vorläufer offensichtlich stereospezifisch cyclisiert wird. Wenn der Ringschluss zum  $\alpha$ -Carotin aus einer Sesselfaltung heraus erfolgt, so muss er demnach *enantiomer* zur vorherrschenden Weise bei Diterpenen und Steroiden verlaufen<sup>4)</sup> und weicht, worauf *Bu'Lock et al.* [9] kürzlich aufmerksam gemacht haben, möglicherweise auch von demjenigen, der zum  $\beta$ -Carotin führt, ab.

<sup>3)</sup> Die Chiralität der enantiomeren  $\epsilon$ -Carotine ist in [1] angegeben; unseres Wissens ist bisher noch nie eine Drehung für  $\epsilon$ -Carotin natürlicher Herkunft angegeben worden.

<sup>4)</sup> Bemerkung von *C.H.E.* an der Gordon Research Conference on Steroids and other Natural Products; New Hampton, N. H., 30. Juli 1969.

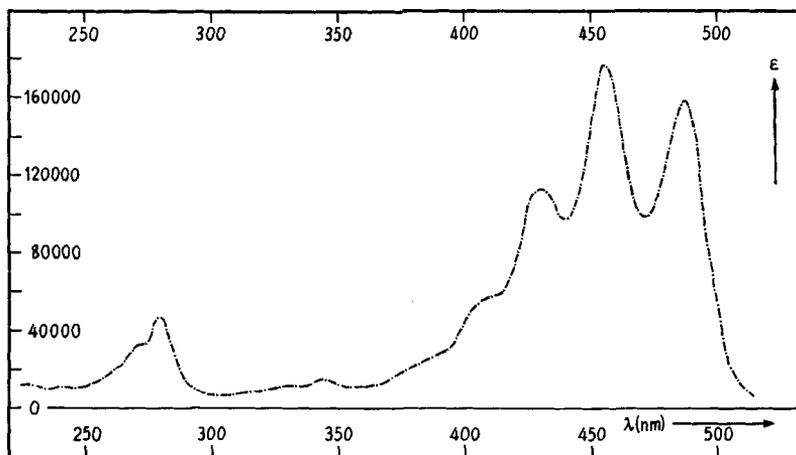
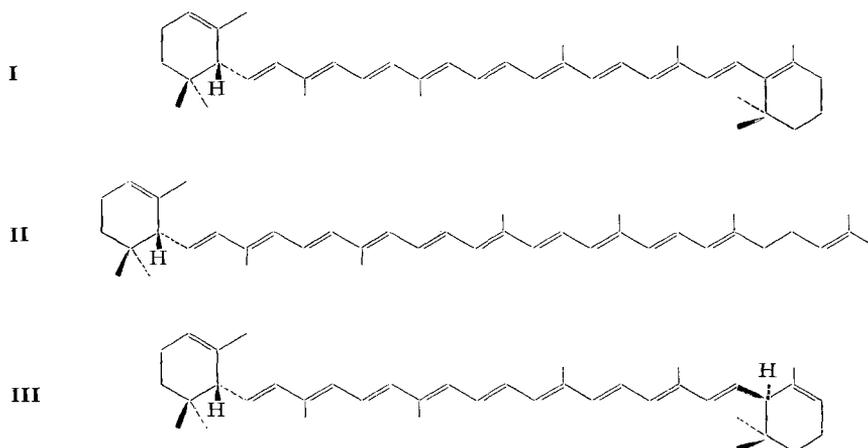


Fig. 2. Elektronenspektrum von  $\delta$ -Carotin (in Isooctan)



Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Gesuch Nr. 5011.2) für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – Die CD.-Spektren wurden an einem *Roussel-Jouan*-Dichrographen, Modell 185, in Dioxan gemessen.

Die in Zürich aufgezogenen Pflanzen ergaben 10,4 kg frische Tomaten. Die Aufarbeitung der Farbstoffe erfolgte im wesentlichen nach [7] und [8] und ergab 36,2 mg umkristallisiertes  $\delta$ -Carotin. Smp. 142° (korr. evakuierte Kapillare), Lit. [7]: 140,4–140,6°.  $\lambda_{max}$  (Isooctan) ( $\epsilon$ ): 487 (158 000), 455 (177 000), 428 (114 000), 410 (58 600), 344 (11 800), 279 (41 300), 271 (28 200) nm. Vgl. [7]: 488 (152 000), 456 (169 000), 430 (107 000), 280 (42 900) nm.

$\alpha$ -Carotin, nach mehrfacher dünn-schichtchromatographischer Reinigung:  $\lambda_{max}$  (Hexan): 471, 442, 418 nm; CD. (Vorzeichen des *Cotton*-Effektes): 335 (+), 264 (+), 244 (+) nm.

$\epsilon$ -Carotin, nach mehrfacher dünn-schichtchromatographischer Reinigung:  $\lambda_{max}$  (Hexan): 467, 437, 413 nm; CD.: positiver *Cotton*-Effekt bei 400 nm (vgl. mit (–)- $\epsilon$ -Carotin ( $\Delta\epsilon$ ): 401 (–1,55) nm. Kürzerwellig liegende *Cotton*-Effekte konnten wegen starker Absorption durch Phytofluene und Phytonen als Verunreinigung nicht gemessen werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 52, 1729 (1969).  
 [2] R. Buchecker, H. Yokoyama & C. H. Eugster, *Helv.* 53, 1210 (1970).  
 [3] L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs & G. Tóth, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2527.  
 [4] C. H. Eugster, *Angew. Chem.* 82, 259 (1970); D. Goodfellow, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* 1970, 1578.  
 [5] J. W. Porter & D. G. Anderson, *Arch. Biochemistry Biophysics* 97, 520 (1962); S. C. Kushwaha, Ginzaburo Suzue, S. Subbarayan & J. W. Porter, *J. biol. Chemistry* 245, 4708 (1970).  
 [6] R. J. H. Williams, G. Britton & T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 105, 99 (1967).  
 [7] J. W. Porter & M. M. Murphey, *Arch. Biochemistry* 32, 21 (1951).  
 [8] R. J. H. Williams, G. Britton, J. M. Charlton & T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 104, 767 (1967).  
 [9] J. D. Bu'Lock, D. J. Austin, G. Snatzke & L. Hruban, *Chem. Commun.* 1970, 255.

### 31. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, I Di- und Tetramethoxy-azobenzole

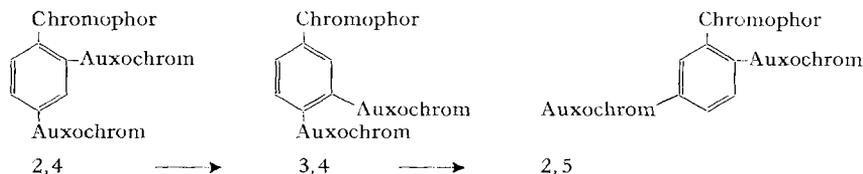
von K. Kokkinos<sup>1)</sup> und R. Wizinger

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(12. XI. 70)

*Summary.* The validity of the rule of repartition of the auxochromes is examined for some symmetric tetramethoxy-azobenzenes, dimethoxy-azobenzenes, and dimethoxy-4'-nitro-azobenzenes whose methoxy groups are in 2,4-, 3,4- and 2,5-position. The rule is confirmed with 2,4- and 2,5-derivatives. The long wave lengths absorption maxima of 3,4,3',4'-tetramethoxy-azobenzene and of 3,4-dimethoxy-4'-nitro-azobenzene are situated at shorter wave lengths than expected.

In den Jahren von 1906–1920 machte *Hugo Kauffmann* mehrfach [1–5] auf folgendes eigenartige Phänomen aufmerksam: Befinden sich an einem Benzolring ein Chromophor (im Sinne *O. N. Witts*) und zwei Auxochrome, so nimmt die Farbtiefe zu in der Reihenfolge



Diese Regel bezeichnete er als «Verteilungssatz der Auxochrome» [5].

*Kauffmann* belegte seine Regel mit Beispielen aus den Reihen der Nitrokörper [1], der symmetrischen Tetramethoxy-azokörper [2], der Kondensationsprodukte von Dimethoxybenzaldehyden mit methylenaktiven Verbindungen [4] und – besonders eindrucksvoll – der Halochromieerscheinungen der Polymethoxy-triphenylcarbinole und methoxylierten ungesättigten Ketone [3].

<sup>1)</sup> Greek Atomic Energy Commission, Aghia Parasuevi Attikis, Athens.