

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Winterstein & I. Teletzky, Z. physiol. Chem. 120, 141 (1922).  
 [2] R. Kuhn & A. Winterstein, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 344 (1934).  
 [3] R. Kuhn & I. Löw, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 219 (1941).  
 [4] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, Chimia 25, 192 (1971).  
 [5] T. E. DeVilleville, M. B. Hursthouse, S. W. Russel & B. C. L. Weedon, Chem. Commun. 1969, 1311.  
 [6] N. S. Zarghami & D. E. Heinz, Phytochem. 10, 2755 (1971).  
 [7] S. Isoe, S. B. Hyeon, S. Katsumura & T. Sakan, Tetrahedron Letters 1972, 2517.

## 111. Absolute Konfiguration von $\alpha$ -Zeaxarotin, $\alpha$ -Apo-8-carotinal und $\alpha$ -Apo-8-carotinol

von Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

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

(20. III. 73)

*Summary.*  $\alpha$ -Zeaxarotene, isolated from corn gluten, has been shown to have the same absolute configuration at C(6) as natural (+)- $\alpha$ -carotene. Chiroptical comparison was made with the derived  $\alpha$ -apo-8-carotenole. The same chirality has been found with  $\delta$ -,  $\epsilon$ -carotene, lutein, semi- $\alpha$ -carotenone, zeinoxanthin, crocoxanthin and  $\beta$ , $\epsilon$ -carotene-2-ol. Therefore, biological cyclisation of the acyclic precursor to the  $\alpha$ -ionone ring seems to be stereospecific and is probably different (enantiomeric) to that leading to  $\beta$ -ionone derivatives.

*Cotton* effects of carotenoids have for the first time been measured in the visible region. All carotenoids examined with C(6)-*R*-chirality show a positive effect at their longest absorption band.

Im heute angenommenen Biogeneseschema für die cyclischen Carotinoide [1] [2] [3] tritt Chiralität erstmals beim Übergang von Neurosporin (1) in  $\alpha$ -Zeaxarotin (2) auf. Die sich anschliessenden, stärker dehydrierten Glieder  $\delta$ -Carotin (3),  $\epsilon$ -Carotin (4) und  $\alpha$ -Carotin (5) sind ebenfalls chiral. Wir haben ihre Chiralität in vorausgegangenen Arbeiten bestimmt und gezeigt, dass sie alle an C(6), bzw. C(6') *R*-konfiguriert sind [4] [5].

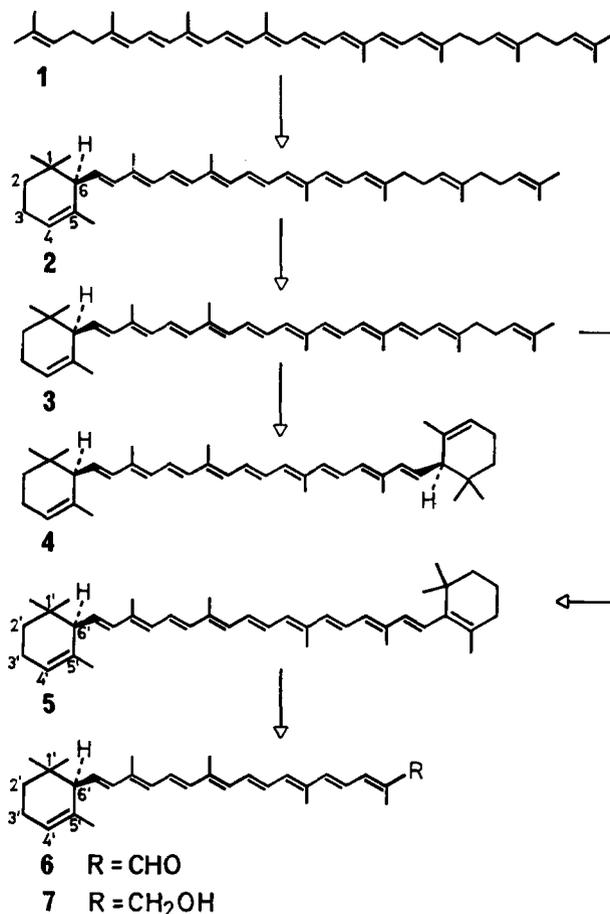
$\alpha$ -Zeaxarotin ist ein sehr seltenes Carotin, das unseres Wissens bisher erst aus Maiskleber isoliert worden ist [6]. Wir haben diese Isolierung wiederholt und  $\alpha$ -Zeaxarotin in geringer Menge rein erhalten. Kristallisation gelang uns wie *Petzold et al.* [6] ebenfalls nicht. Die physikalischen Konstanten stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein. Das Circular dichroogramm (siehe Fig. 1) weicht wegen des verkürzten chromophoren Systems deutlich von den bisher ausgemessenen  $\alpha$ -Carotinderivaten ab. Als geeignetes Vergleichsmaterial erwies sich das von *v. Euler et al.* [7] hergestellte  $\alpha$ -Apo-8-carotinal (6)<sup>1)2)</sup> sowie das daraus durch *Meerwein-Ponndorf*-Reduktion hergestellte  $\alpha$ -Apo-8-carotinol<sup>1)2)</sup> (7). Da 7 den gleichen Chromophor wie 2 besitzt, folgt aus der Identität der CD-Übergänge, dass beide Molekeln gleiche Chiralität aufweisen. Da ferner  $\alpha$ -Apo-8-carotinal durch Abbau von (+)- $\alpha$ -Carotin hergestellt worden ist, ist *R*-Chiralität für  $\alpha$ -Zeaxarotin bewiesen.

1) Neue, gegenüber früher geänderte apo-Nomenklatur; vgl. Carotenoids (Ed. O. Isler, H. Gutmann & U. Solms), Birkhäuser, Basel 1971, S. 860 ff.

2) Es standen noch die Originalpräparate von U. Solmsen zur Verfügung.

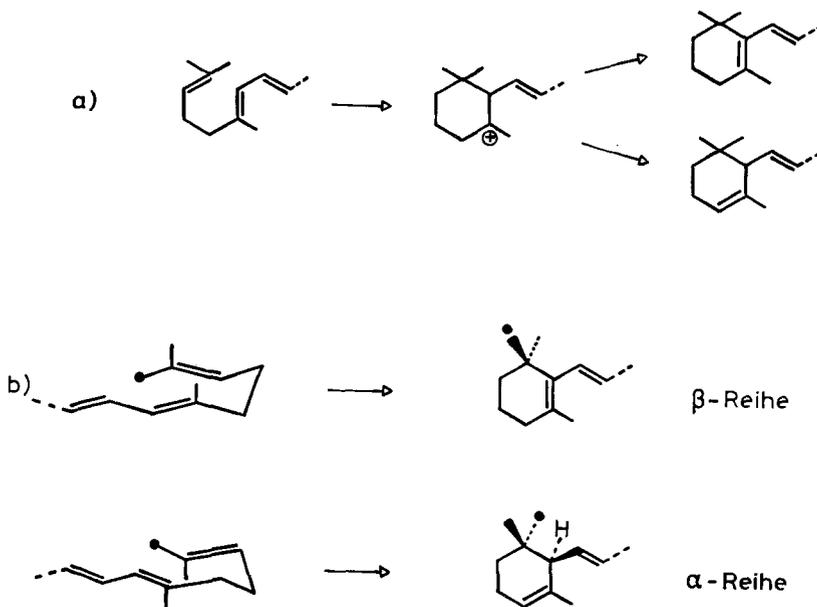
Es ist bemerkenswert, dass alle  $\alpha$ -Carotinderivate, deren Konfiguration bis heute ermittelt wurde, d.h. die obenerwähnten Kohlenwasserstoffe sowie Xanthophyll (= Lutein) [8] [9], Semi- $\alpha$ -carotinon [10], Zeinoxanthin [11], Crocoxanthin [11] und  $\beta$ , $\epsilon$ -Carotin-2-ol [12], an C(6) bzw. C(6') konfigurativ identisch sind.

Schema 1



Da die genannten Carotine aus den verschiedensten Pflanzenklassen stammen, wird immer deutlicher, dass der Ringschluss in die  $\alpha$ -Reihe einheitlich und stereospezifisch erfolgt. Eine Umwandlung  $\alpha$ -Carotin  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Carotin in biologischen Systemen ist bisher nicht nachgewiesen worden [2] [3]. Anstelle des von Goodwin vorgeschlagenen Cyclisationsschemas a) sollte unserer Ansicht nach auch die Cyclisation aus einer enantiomeren Sesselfaltung b) in Betracht gezogen werden, worauf wir [5] und Bu'Lock *et al.* [13] bereits aufmerksam gemacht hatten. Die beiden Ringsysteme scheinen sich auch bei der biologischen Hydroxylierung verschieden zu verhalten, wie die Chiralität der 3,3'-Hydroxygruppen in Xanthophyll (= Lutein) [8] [9] und Zeaxanthin [14] erkennen lassen.

## Schema 2



Frühere Versuche, ORD.- oder CD.-Spektren von Carotinoiden im Sichtbaren (400–550 nm) zu messen, waren nicht erfolgreich. Der Grund dafür sind einerseits die schwachen Cotton-Effekte in diesem Bereich und andererseits die sehr hohe Absorption (mit  $\epsilon$ -Werten um 150000), welche nur Messungen an sehr verdünnten Proben zuließ. Es gelang uns nun, mit einer stärkeren Lichtquelle (Xenonlampe, Osram XBO, 150 W/4) erstmals CD.-Spektren einiger an C(6) chiraler Carotinoide über den ganzen Absorptionsbereich zu messen (siehe Fig. 1 und 2).

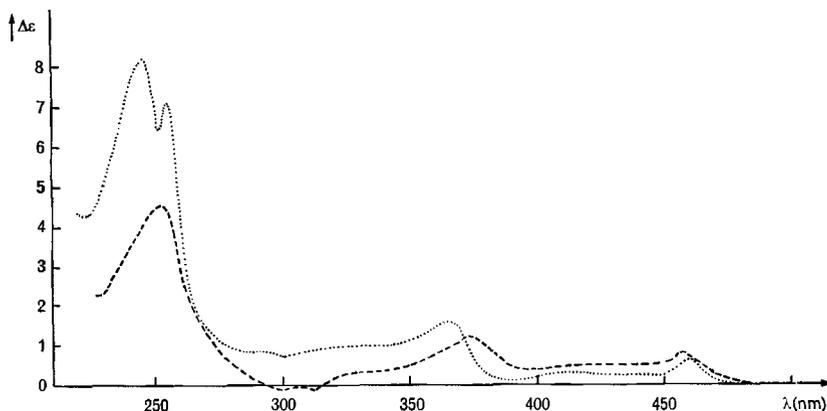
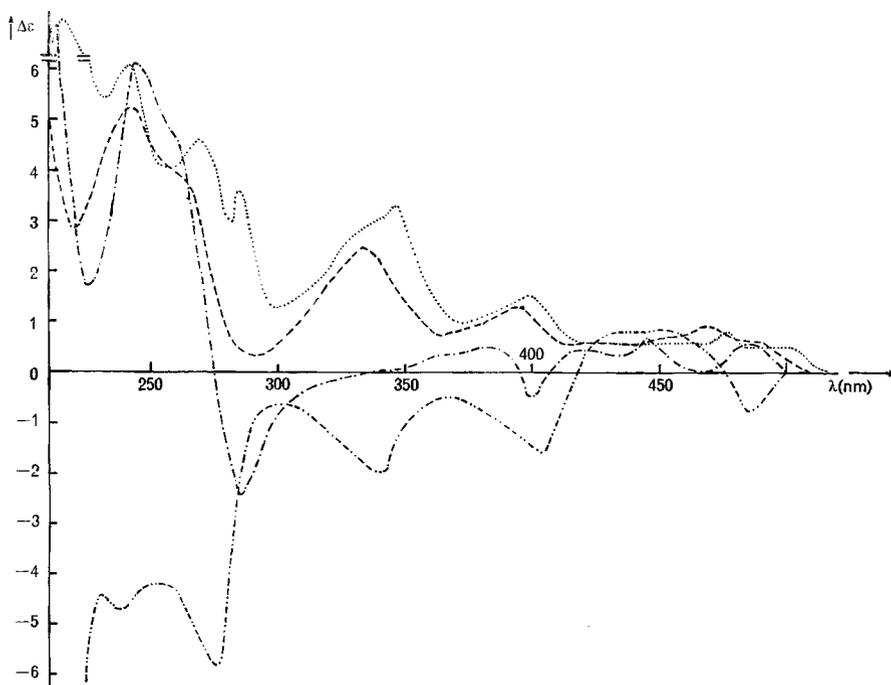


Fig. 1. CD.-Kurven ( $\Delta\epsilon$ ) in Dioxan von:

- .....  $\alpha$ -Apo-8-carotinol; 460 (+0,6), 366 (+1,6), 254 (+7,2), 246 (+8,2) nm  
 -----  $\alpha$ -Zeacarotin; 457, 373, 253 nm


 Fig. 2. CD.-Kurven ( $\Delta\epsilon$ ) von Carotin-Derivaten in Dioxan

- (+)- $\alpha$ -Carotin; 490–410 (+0,9), 394 (+1,3), 334 (+2,4), 254 (+4,25), 243 (+5,3) nm  
 - · - · - (-)- $\epsilon$ -Carotin; 486 (-0,8), 460–415 (+0,9), 394 (-1,6), 331 (-2,0), 266 (-5,8), 228 (-4,7) nm  
 ········· (+)- $\delta$ -Carotin; 500–480 (+0,5), 480–415 (+0,8), 400 (+1,5), 347 (+3,3), 285 (+3,6), 269 (+4,6), 242 (+6,1), 215 (+11,7) nm  
 - - - - - (+)-Xanthophyll; 487 (+0,6), 455–415 (+0,6), 400 (-0,5), 388 (+0,5), 286 (-2,3), 245 (+6,1), 212 (+6,7) nm

Bei Betrachtung dieser Kurven stellt man fest, dass die Cotton-Effekte mit zunehmender Wellenlänge abnehmen. Dies ist plausibel, da der Chromophor selbst achiral ist, und die chirale Störung durch das Asymmetriezentrum an C(6) mit der Ausdehnung des Chromophors geringer wird (vgl. [15]). Ferner stellen wir fest, dass der längstwellige Cotton-Effekt bei allen an C(6)-R-konfigurierten Carotinoiden positiv, beim (-)-S- $\epsilon$ -Carotin hingegen negativ ist.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Kredite Nr. 2.434.71 und 5393), der Firma Indamid AG, Zürich, für die kostenlose Überlassung von Maiskleber.

**Experimenteller Teil.** – CD-Spektren wurden an einem Roussel-Jouan-Dichrographen Modell 185 mit einer 150-W-Xenonlampe in Dioxan gemessen. 2,154 kg Maiskleber wurden gemäss [6] aufgearbeitet und das erhaltene  $\alpha$ -Zearotin mehrmals dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit 6proz. Benzol in Petroläther (60–80°) unter  $\text{CO}_2$  gereinigt.  $\lambda_{\text{max}}$  (Hexan): 448, 420, 397, 377, 311, 298, 252;  $\lambda_{\text{min}}$  435, 406 nm (Lit. [6]:  $\lambda_{\text{max}}$  449, 421, 379;  $\lambda_{\text{min}}$  436, 408).  $\alpha$ -Apo-8-carotinol:  $\lambda_{\text{max}}$  (Hexan): 446, 419,5, 397, 376, 311, 297, 251.

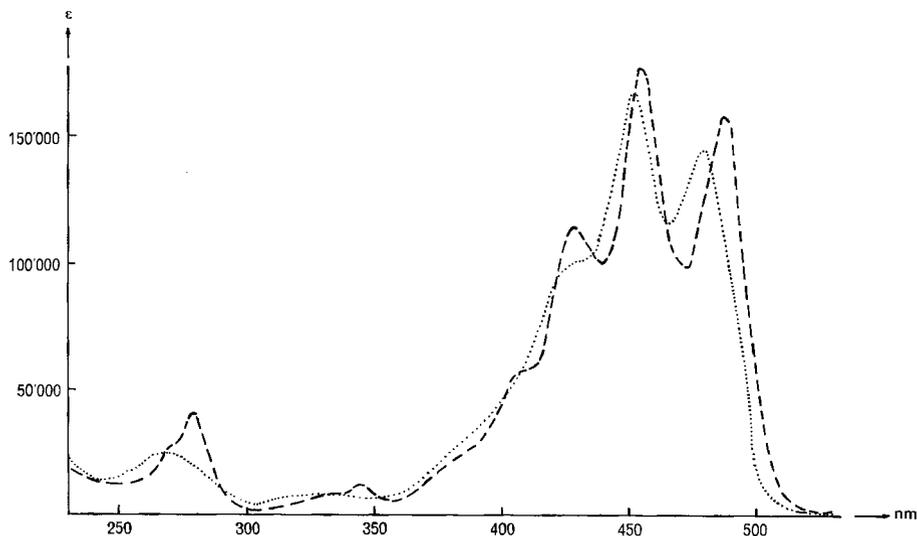


Fig. 3. UV./VIS.-Spektren von

- $\delta$ -Carotin in Isooctan,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 487 (158 000), 455 (177 000), 428 (114 000), 410 (58 700), 344 (11 800), 179 (41 300), 271 (28 200) nm
- .....  $\alpha$ -Carotin in Dioxan,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 480 (135 000), 452 (156 000), 430 (101 500), 334 (9000), 269 (25 300) nm

Alle CD.-Spektren wurden, ausser  $\alpha$ -Zeaxanthin, an kristallisierten Substanzen aufgenommen. Die Kurven erwiesen sich als reproduzierbar. Im gemeinsamen Wellenlängenbereich waren zwischen den mit einer  $D_2$ - und Xenonlampe gemessenen Kurven keine signifikanten Unterschiede feststellbar (u. a. wurden einige Lösungen nach der CD.-Messung im UV./VIS. überprüft). Man konnte keine Beimengungen von *cis*-Isomeren erkennen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. W. Porter, *Pure and applied Chemistry* 20, 449 (1969).
- [2] T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 723, 293 (1971).
- [3] T. W. Goodwin in *Carotenoids* (Ed. O. Isler, H. Gutmann und U. Solms), Birkhäuser, Basel 1971, S. 577 ff.
- [4] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 52, 1729 (1969).
- [5] R. Buchecker & C. H. Eugster, *Helv.* 54, 327 (1971).
- [6] E. N. Petzold, F. W. Quackenbush & M. McQuistan, *Arch. Biochem. Biophys.* 82, 117 (1959).
- [7] H. v. Euler, P. Karrer & U. Solmssen, *Helv.* 21, 211 (1938).
- [8] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, *Chimia* 25, 192 (1971).
- [9] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, *Chimia* 26, 134 (1972).
- [10] R. Buchecker, H. Yokoyama & C. H. Eugster, *Helv.* 53, 1210 (1970).
- [11] 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.
- [12] H. Kjøsén, N. Arpin & S. Liaaen-Jensen, *Acta chem. scand.* 26, 3053 (1972).
- [13] J. D. Bu'Lock, D. J. Austin, G. Snatzke & L. Hruban, *Chem. Commun.* 1970, 255.
- [14] T. E. Deville, M. B. Hursthouse, S. W. Russel & B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* 1969, 1311.
- [15] D. W. Urry, *Ann. Rev. phys. Chem.* 19, 498 (1968).