

It is hoped that experimental results will be obtained in the future for the adsorption on selected faces of single crystals, such as the (001) plane. This will provide an even better test for the theoretical model.

Acknowledgments are due to the Centre de Calcul of this University (Prof. *Banderet*), and to *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* for financial support.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *F. Sollberger & H. F. Stoeckli*, *Helv.* **57**, 2327 (1974).
- [2] *S. Ross & J. P. Olivier*, 'On Physical Adsorption', Interscience, New York 1964.
- [3] *F. Ricca*, *Nuovo Cimento* (supplement 5) **1967**, 339.
- [4] *D. M. Young & A. D. Crowell*, 'Physical Adsorption of Gases', Butterworth, London 1962.
- [5] *N. N. Avdul & A. V. Kiselev*, 'Chemistry and Physics of Carbon', vol 6, Marcel Dekker, New York 1970.
- [6] *E. B. Smith*, Annual Reports chem. Soc. *A* **1966**, 13.
- [7] *E. R. Lippincott, G. Nugurajan & J. M. Stulman*, *J. phys. Chemistry* **70**, 78 (1966).
- [8] *J. C. Rossi & F. Dannon*, *Disc. Faraday Soc.* **65**, 99 (1965); *E. A. Mason & W. E. Rice*, *J. chem. Physics* **22**, 843 (1954).
- [9] *S. C. Abrahams*, *Acta crystallogr.* **8**, 661 (1955).
- [10] *P. Niggli*, 'Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie', Borntraeger, Berlin 1927.
- [11] *M. J. Buerger*, 'Elementary Crystallography', John Wiley, New York 1963.

26. Crustaxanthin-tetraacetat und weitere Tetraester des Crustaxanthins

von **Frank Klenzle**¹⁾ und **Martin Hodler**²⁾

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(24. XII. 74)

Summary. It is shown that the acetylation of synthetic crustaxanthin with acetic anhydride in pyridine yields the tetraacetate and not the diacetate as claimed. Even more voluminous reagents such as bis-trimethylsilylacetamide, pivaloyl or 1-adamantoyl chloride give rise to tetraester. The identification of these derivatives was accomplished through spectral data.

Crustaxanthin (β, β -Carotin-3, 4, 3', 4'-tetrol) liegt in der Natur als Tetraester vor [1]. Dem daraus durch Verseifen erhältlichen Tetrol 1 wird aufgrund seines chemischen Verhaltens und seiner physikalischen Eigenschaften eine bis-*trans*-äquatoriale Konfiguration der Hydroxylgruppen zugesprochen [1]. Das gleiche Isomere bildet auch den überwiegenden Anteil in synthetischem Crustaxanthin (siehe exper. Teil).

Trotz der Tatsache, dass das Crustaxanthin in der Natur als Tetraester vorkommt, führt die Reaktion mit Acetanhydrid in Pyridin anscheinend nur zu 3, 3'-O-Diacetylcrustaxanthin (2), wobei die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken für die nur partielle Acetylierung verantwortlich gemacht wird [2] [3]. Man findet in der Literatur aber auch Hinweise auf die Bildung eines Tetraacetats [4], das allerdings an

¹⁾ Autor, an den allfällige Anfragen zu richten sind.

²⁾ Post-doctoral fellow, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

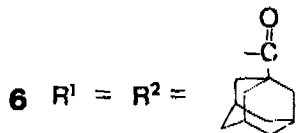
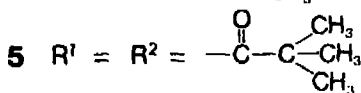
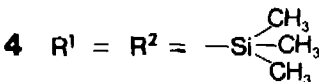
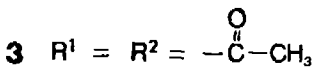
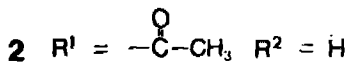
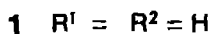
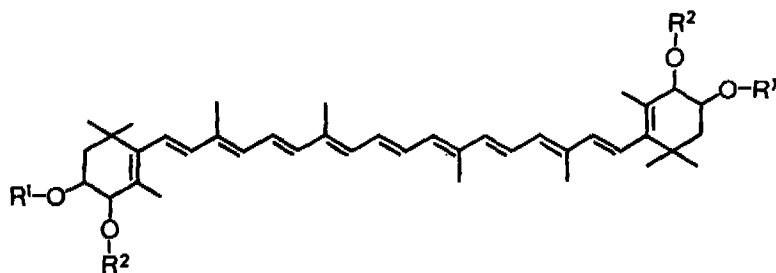
jener Stelle nicht genauer definiert wird. Die Abklärung dieser sich widersprechenden Angaben ist das Ziel der vorliegenden Notiz.

Ausgehend von synthetischem Crustaxanthin (hergestellt durch Oxydation von Canthaxanthin [5] und anschliessender Reduktion des gebildeten Astacins mit NaBH_4 [6] haben wir durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin immer – auch unter Verwendung eines grossen Unterschusses an Acetanhydrid – neben Mono-, Di- und Triacetaten das Tetraacetat **3** erhalten. Die verschieden stark acetylierten Verbindungen sind eindeutig durch ihre Molekel-Ionen im Massenspektrum erkennbar. Bei der Verwendung äquimolarer Mengen von Crustaxanthin und Acetanhydrid erhält man ausschliesslich das Tetraacetat. Da das IR.-Spektrum von **3** identisch ist mit dem des angeblichen Diacetates, nehmen wir an, dass es sich bei letzterem ebenfalls um **3** handelte.

In der Absicht, durch die Verwendung voluminöser Säurereste Diester zu erhalten, wurde Crustaxanthin auch mit Bis-trimethylsilylacetamid, Pivaloylchlorid und 1-Adamantansäurechlorid umgesetzt. Doch auch hier bildeten sich leicht Crustaxanthin-tetraester. Es darf demzufolge angenommen werden, dass die Grösse des Reagens bei der Veresterung kaum eine Rolle spielt, eine Tatsache, die sich übrigens an Hand von Modellen demonstrieren lässt.

Partiell veresterte Crustaxanthinderivate sind aufgrund dieser Befunde unserer Ansicht nach kaum oder nur sehr schwer zugänglich.

Schema 1



Experimenteller Teil

Crustaxanthin-tetraacetat (3). Eine Lösung von 600 mg Crustaxanthin in 10 ml Pyridin und 4 ml Essigsäureanhydrid wurde 16 Std. bei RT. unter Argon geführt, anschliessend auf Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie (Platten: PSC-Fortigplatten Kieselgel F-254, Laufmittel: Benzol/Äthylacetat 4:1). Es wurden 450 mg reines Crustaxanthin-tetraacetat (3) isoliert, Smp. 164–166°.



Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum zeigt den typischen β -Carotin-Habitus mit Maxima bei 476 und 448 nm (Hauptmaximum, $E_{1cm}^{1\%} = 1801$) und einer Schulter bei 424 nm. – Das in Fig. 1 dargestellte IR.-Spektrum zeigt neben den CH_3 - (1364 cm^{-1}), den CH_2 - (1444 cm^{-1}) und den CH - (2862–3028 cm^{-1}) Streckenschwingungen, Banden bei 969 cm^{-1} (*trans*-CH=CH-Deformationsschwingung), bei 1025 und 1250 cm^{-1} (Esterbanden) und bei 1744 cm^{-1} (Estercarbonylbanden). Zwischen 1524 und 1615 cm^{-1} sind zudem die Banden der Doppelbindungen des konjugierten Polycensystems zu sehen. Die ganz schwache Bande zwischen 3500 und 3600 cm^{-1} kann dem im verwendeten KBr immer vorhandenen Kristallwasser zugeschrieben werden. – Das Massenspektrum (vgl. Fig. 2) bestätigt die angenommene Struktur [m/e 768 (M^+)] und zeigt unter anderem folgende typischen Fragmente: m/e 708 (*M*-HOAc), 676 (*M*-Toluol) und 650 (*M*-Xylol).

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR.-Spektrum des Crustaxanthin-tetraacetates zeigt folgende Signallagen (vgl. Fig. 3): Bei 1,08 und 1,16 ppm liegen die 16, 16'- und 17, 17'-Methylgruppen, bei 1,64 ppm die 18, 18'-Methylgruppen und bei 1,97 ppm die Kettenmethylgruppen (19, 20- und 19', 20'-Methylgruppen). Das Multiplett bei ungefähr 1,7 ppm kann den 2- CH_3 -Gruppen zugeschrieben werden. Die Signale der olefinischen Protonen liegen wie zu erwarten zwischen 6 und 7 ppm und können nicht im einzelnen zugeordnet werden. Die Methylprotonen der Acetoxygruppen liegen bei 2,03 und 2,09 ppm. Das Multiplett bei ungefähr 5,1 ppm kann den Protonen an C(3) und C(3') und das Dublett bei 5,5 ppm den an C(4) und C(4') zugeordnet werden. Die im Dublett bei 5,5 ppm gut sichtbare Kopplung von mehr als 8 Hz weist eindeutig auf das Vorliegen einer Verbindung mit diaxial stehenden Protonen an C(3) und C(4) hin (*trans*-diaxiale Kopplung). Dass jedoch nicht nur eine, in bezug auf die Hydroxylgruppen bis-*trans*-äquatoriale Komponente vorliegt, geht aus der Tatsache hervor, dass bei 1,13, 2,12 und auch im Dublett bei 5,5 ppm Signale einer zweiten Komponente (sehr wahrscheinlich der entsprechenden *cis*-Verbindung) auftreten.

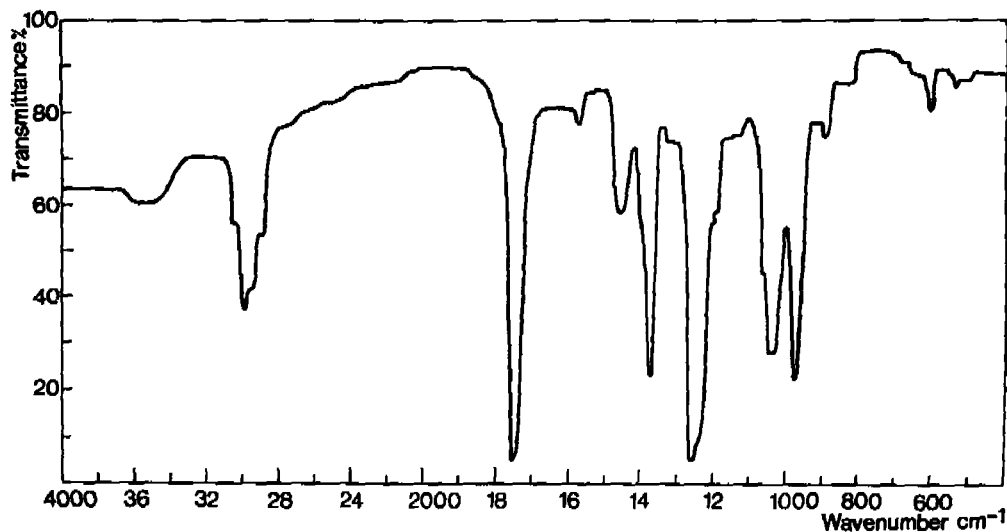


Fig. 1. IR.-Spektrum des Crustaxanthin-tetraacetates (3) (in KBr)

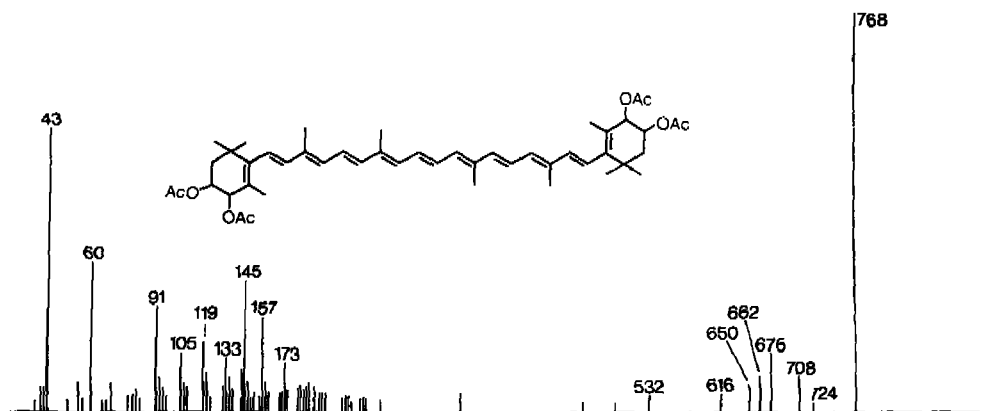


Fig. 2. Massenspektrum des Crustaxanthin-tetraacetates (3) (MS 9, Elektronen-Stossionisation 70 V, ca. 250 °C)

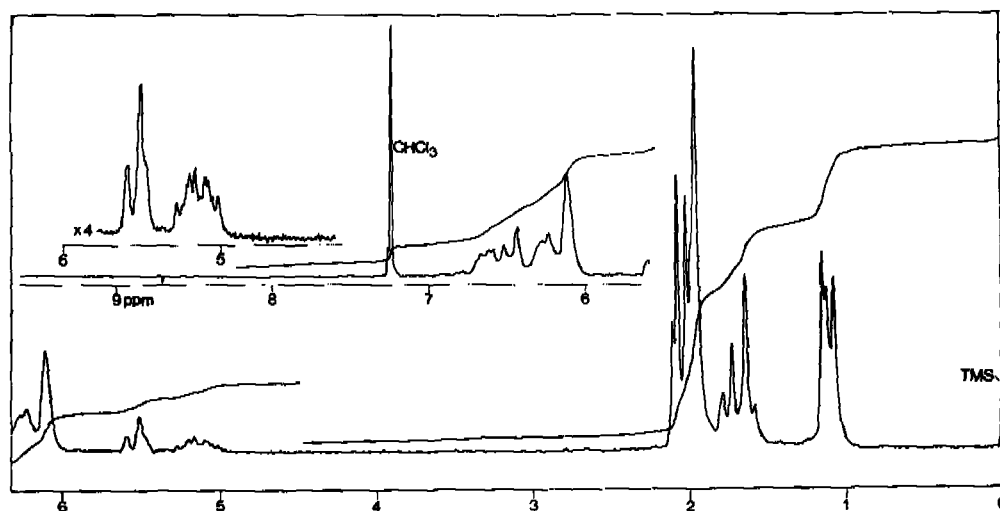


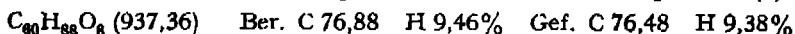
Fig. 3. 90 MHz Fourier Transform NMR.-Spektrum des Crustaxanthintetraacetates (3) (in CDCl_3)

Crustaxanthin-tetramethylsilyläther (4). Eine Lösung von 600 mg Crustaxanthin und 800 mg bis-Trimethylsilylacetamid in 10 ml trockenem DMF wurde 30 Min. bei 60–70° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Wasser gegossen und anschliessend mit Hexan extrahiert. Die über Natriumsulfat getrocknete Hexanlösung wurde eingedampft und der Rückstand mittels präparativer Schichtchromatographie gereinigt (Platten: PSC-Fertigplatten Kieselgel F-254, Laufmittel: Hexan/Äthylacetat 10:1). Es wurden auf diese Weise 210 mg reiner Crustaxanthin-tetramethylsilyläther (4) isoliert.

$\text{C}_{82}\text{H}_{88}\text{O}_4\text{Si}_4$ (889,62) Ber. C 70,21 H 9,97% Gef. C 69,72 H 10,10%

Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum dieser Verbindung zeigt den für das vorliegende Chromophorsystem charakteristischen β -Carotin-Habitus mit Maxima bei 476 und 448 nm. Im IR. (KBr) sind bei folgenden Wellenzahlen intensive Banden zu sehen: 745, 835, 960, 1097, 1249 und 2970 cm^{-1} . Im Massenspektrum ist das Molekel-Ion bei m/e 888 mit einer relativen Intensität von ungefähr 80% sichtbar. Weitere intensive Fragmente liegen bei m/e 796 (*M*-Toluol), 772 (*M*-Xylol), 377, 325, 217, 191 und 73. Das in CDCl_3 aufgenommene NMR.-Spektrum zeigt die für die entsprechenden Protonen zu erwartenden Signallagen.

Crustaxanthin-tetrapivaloat (5). Eine Lösung von 600 mg Crustaxanthin in 10 ml Pyridin wurde mit 1,5 ml Pivaloylchlorid versetzt und 16 Std. bei RT. gerührt, anschliessend auf Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie (Platten: PSC-Fertigplatten Kieselgel F-254, Laufmittel: Benzol). Es wurden auf diese Weise 236 mg reines Crustaxanthin-tetrapivaloat (5) erhalten.



Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum zeigt den typischen β -Carotin-Habitus mit Maxima bei 476 und 448 nm. - Das IR.-Spektrum (in KBr) weist bei folgenden Wellenzahlen scharfe Banden auf: 875, 966, 1028, 1157, 1172, 1275, 1360, 1390, 1460, 1475, 1730 und 2980 cm^{-1} . - Das Massenspektrum zeigt im oberen Bereich neben dem Molekül-Ion (m/e 936) folgende typische Fragmente: m/e 844 (*M*-Toluol), 834 (*M*-Pivalinsäure), 734 (*M*-[1,1-Dimethyläthylen + CO_2]) und 532.

Crustaxanthin-tetraadamantansäureester (6). Eine Lösung von 300 mg Crustaxanthin in 30 ml Pyridin wurde mit 0,6 g 1-Adamantansäurechlorid versetzt, 30 Min. auf 40-45° erwärmt, anschliessend auf Eiswasser gegossen, mit 0,1 *N* HCl neutralisiert und mehrmals mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte mit Hilfe von Dünnschicht-Fertigplatten Kieselgel F-254 (Laufmittel: Benzol/Äthylacetat/abs. Äthanol 5:1:1). Auf diese Weise konnten 50 mg kristalliner Crustaxanthin-tetraadamantansäureester (6) erhalten werden.

Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum zeigt den typischen β -Carotin-Habitus mit Maxima bei 476 und 448 nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 882$). - Die Berechnung des Molekulargewichtes mit Hilfe dieses $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ -Wertes und der $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ -Werte des reinen Crustaxanthins und des reinen Crustaxanthin-tetraacetates ergibt einen Wert von ungefähr 1250, was ziemlich genau dem Molekulargewicht des Tetraesters entspricht (1248).

Das IR.-Spektrum (in KBr) dieser Verbindung zeigt Banden bei folgenden Wellenzahlen: 967, 1080, 1100, 1180, 1240, 1265, 1450, 1567, 1721 und 2920 cm^{-1} . - Das Massenspektrum bestätigt eindeutig das Vorliegen des Tetraesters und zeigt neben dem Molekül-Ion (m/e 1248) folgende Fragmente: m/e 1156 (*M*-Toluol), 1068 (*M*-Adamantansäure), 976 (*M*-Adamantansäure-Toluol), 912, 888 (*M*-2x Adamantansäure), 874, 798, 708 (*M*-3x Adamantansäure), 694, 546, 528 (*M*-4x Adamantansäure), 416 und im untern Teil des Spektrums als weitere typische Fragmente m/e 180 (Adamantansäure) und m/e 135 (Adamantansäure-COOH).

Für die Aufnahmen und Diskussion der Massen- und Kernresonanzspektren sei den Herren Dres. W. Vetter und G. Englert bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Nicoara, G. Illyes, M. Suteu & C. Bodea, Rev. roumaine Chim. 12, 547 (1967).
- [2] C. Bodea, E. Nicoara, G. Illyes & M. Suteu, Vol. Omagial Acad. R. Ripan. (Acad. Repub. Soc. Roum., Boucares 1966), S. 153.
- [3] S. Liaaen-Jensen, in O. Isler: «Carotenoids», Birkhäuser Verlag, Basel, 1971, S. 157-159.
- [4] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, C. Enzell & G. Francis, Acta chem. scand. 23, 3290 (1969).
- [5] J. B. Davis & B. C. L. Weedon, Proc. chem. Soc. 1960, 182.
- [6] A. P. Leffwick & B. C. L. Weedon, Chem. Commun. 1967, 49.