

161. Rosafluin, ein neues Diapocarotindiol aus Rosenblüten

8. Mitteilung über Rosenfarbstoffe¹⁾

von Edith Märki-Fischer und Conrad Hans Eugster*

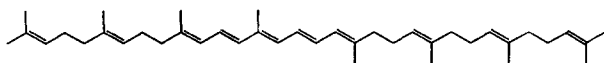
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(26. VII. 88)

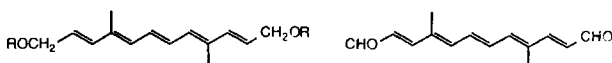
Rosafluine, a Novel Diapocarotenediol from Rose Petals

A strongly fluorescent trace compound from rose petals was identified as the as yet unknown 10,10'-diapocarotene-10,10'-diol (= 4,9-dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaene-1,12-diol; 2).

Bei der Isolierung der neuen C₂₇-Apocarotinole 10'-Apo-β-carotin-10'-ol und (3*R*)-10'-Apo-β-carotin-3,10'-diol (Galloxanthin) aus Blüten der Rosensorte 'Alberic Barbier' [2] fiel uns die starke, blaue Fluoreszenz der *unpolaren* Fraktionen auf. Ihre UV-Absorption wich nur wenig ab von der des ebenfalls anwesenden Phytofluins (1), einem Carotin mit 5 konjugierten Doppelbindungen. Eine erste Vermutung, dass die hypsochrome Verschiebung auf ein (*Z*)-Isomer von 1 zurückzuführen sei, wurde sofort widerlegt, als bei der Verseifung der unpolaren Fraktion eine neue, sehr polare und immer noch stark blau fluoreszierende Substanz A entstand, deren Absorptionsverhalten auf Kieselgel ungefähr dem von Neoxanthin entsprach, während das Phytofluin als Kohlenwasserstoff natürlich in der unpolaren Fraktion blieb.



1



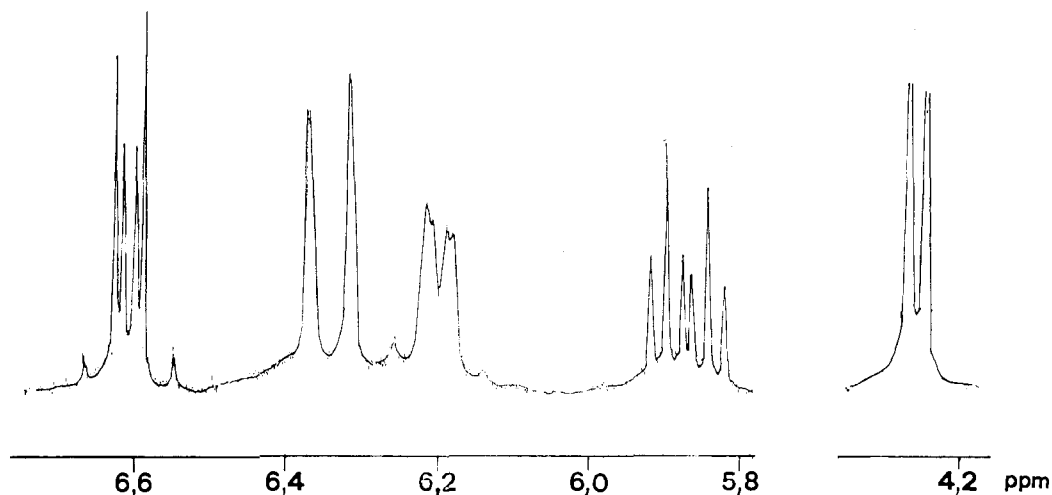
- 2 R=H
3 R=Ac
4 R=CO-(CH₂)₇-CH₃

5

Carotinoide mit blauer Fluoreszenz sind sehr selten. Zu ihnen gehören neben dem bereits genannten Phytofluin (1) die isomeren Persicachrome²⁾ und die Valencicachrome²⁾. Ihre Fluoreszenz mit Emissionsmaximum um 520–530 nm ist verknüpft mit einem konjugierten Pentaen-System. Die ebenfalls fluoreszierenden Sinensicachrome [1], Persicaxanthine²⁾ und Valencixanthine²⁾ sind Hexaene mit orange-roter Fluoreszenz. Von den

¹⁾ 7. Mitteilung: [1].

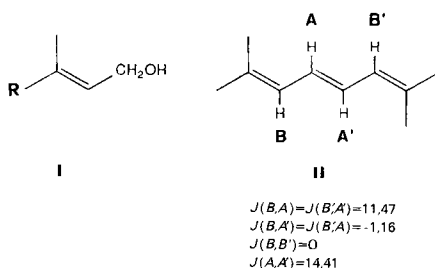
²⁾ S. eine spätere Mitteilung.

Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Vinyl-Region von **2** (400 MHz, CDCl_3)Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CDCl_3)

	2	3	5
2 H-C(10, 10') ^{a)}	4,25 (dd, $J = 6, 1$)	4,65 ($d, J = 6$)	
H-C(10, 10')			9,62 ($d, J = 7, 8$)
H-C(11, 11')	5,87 (dt, $J = 15, 5, 6$)	5,78 (dt, $J = 15, 5, 6$)	6,26 (dd, $J = 15, 5, 7, 8$)
H-C(12, 12')	6,33 ($d, J = 15, 5$)	6,36 ($d, J = 15, 5$)	7,17 ($d, J = 15, 5$)
H-C(14, 14')	6,20 (br. $d, J = 11, 4$)	6,21 (br. $d, J = 11, 4$)	6,63 (br. $d, J = 11, 4$)
H-C(15, 15')	6,60 ^{b)}	6,60 ^{b)}	6,84 ^{b)}
3 H-C(20, 20')	1,91 (s)	1,91 (s)	2,01 (s)
Ac		2,08 (s)	

^{a)} Carotin-Numerierung. ^{b)} A, A', B, B' -System.

genannten Persicachromen und Valenciachromen unterschied sich Substanz A durch eine noch grössere Polarität in Chromatogrammen sowie durch eine hypsochrome Verschiebung der UV-Maxima um ca. 8–10 nm. Wir haben darauf versucht, die fluoreszierende Substanz A zu isolieren. Ihre ungewöhnliche Labilität machte aber grosse Schwierigkeiten, vor allem auch deshalb, weil die Intensität der Fluoreszenz Substanzmengen vortäuschte, die nicht vorhanden waren. Nach längeren Versuchen gelang es, aus Petalen der Teehybride 'Whisky Mac', ('Tantau' 1967) ca. 300 μg an nahezu reiner Substanz A zu isolieren. Das charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 1 und Tab. 1) zeigt 6 Signalgruppen im Verhältnis 3:2:1:1:1:1. Das Singulett bei 1,91 ppm muss einer CH_3 -Gruppe an einem $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atom eines konjugierten Systems zugeordnet werden. Die Signale bei 4,25 und 5,87 ppm konnten sofort mit einer an C(3)-substituierten 2-Propenol-Gruppe (**I**) in Zusammenhang gebracht werden. Solche Gruppen treten z. B. in den 10'-Apocarotin-10'-olen aus Rosenblüten auf [1–3]. Das Multiplett um 6,60 ppm liess sich als ein A, A', B, B' -System (**II**) interpretieren, deren Kopplungskonstanten durch Simulation ermittelt wurden.



Aus der hohen Polarität und dem übrigen Verhalten folgte auch, dass Substanz A OH-Gruppen enthalten musste (im ¹H-NMR wegen hoher Verdünnung nicht nachweisbar). Da die Acetylierung stufenweise erfolgte (DC-Kontrolle), schlossen wir auf ein Diol. Durch Kombination der verschiedenen Partialstrukturen mit dem UV-Spektrum (s. Tab. 2) und der Tatsache, dass aus dem Nachweis des A, A', B, B'-Systems eine Verdopplung der Integration auf 6:4:2:2:2 notwendig ist, schlossen wir trotz Fehlens eines signifikanten MS auf Struktur 2. Sie liess sich sofort durch Borhydrid-Reduktion am bekannten C₁₄-Dialdehyd 5 [4] [5] beweisen. Dabei entstand ein mit Substanz A in jeder Hinsicht identisches Diol 2. Somit ist die in Rosenblüten nachgewiesene Verbindung als 10,10'-Diapocarotin-10,10'-diol (= (all-E)-4,9-Dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaen-1,12-diol) zu bezeichnen. Als Trivialnamen benutzen wir die Bezeichnung Rosafluin³⁾.

Rosafluin ist auch in verdünnter Lösung in Hexan, Et₂O, etc. instabil. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisser, schwerlöslicher Niederschlag aus, der im UV nur noch ein Maximum bei ca. 266 nm aufweist. Dies deutet auf ein substituiertes Cyclohexa-1,3-dien, das sich durch eine pericyclische Reaktion an einem geeigneten (Z)-Isomeren bilden könnte. Die rasch eintretende Umwandlung in ein unauffälliges Reaktionsprodukt dürfte ein Grund sein, weshalb der Nachweis von Rosafluin nicht immer gelingt.

In der Natur ist Rosafluin meist von einem (Z)-Isomeren begleitet (s. Fig. 2). An welcher Doppelbindung die Isomerie eintritt, ist noch unbekannt.

Die bereits erwähnte hypsochrome Verschiebung der UV-Maxima im Vergleich zum Phytofluin (1) kann nun gut gedeutet werden: 2 enthält eine CH₃-Gruppe weniger am Pentaen und die hypsochrome Verschiebung beruht auf dem Wegfall ihres hyperkonjugativen Effektes.

Tab. 2. UV-Daten (λ_{max}(ε_{max}))

Rosafluin (2; Et ₂ O qual.)	323	338	358
Rosafluin (2) ^{a)}	327	343	363
(Z)-Rosafluin ^{a)}	325	341	361
O, O'-Diacetylosafluin (3; Et ₂ O)	324 (69 300)	340 (110 700)	358 (105 700)
C ₁₄ -Dialdehyd 5 (Et ₂ O)	359 (37 700)	380 (64 100)	401 (65 400)
Phytofluin (1; Hexan [6])	332 (42 900)	348 (65 900)	367 (61 500)
Phytofluin (1; Et ₂ O qual.) ^{b)}	330–332	347–348	367–368

^{a)} In HPLC-Gemisch (Hexan/Et(i-Pr)₂N (1 %))/(CH₂Cl₂/MeOH (2 %)) 48:52.

^{b)} Bereich der Messwerte von Rohfraktionen aus verschiedenen Rosenarten.

³⁾ Struktur und Eigenschaften von Rosafluin wurden am 27.7.1987 im Rahmen des 8. Internationalen Carotinsymposiums bekanntgegeben.

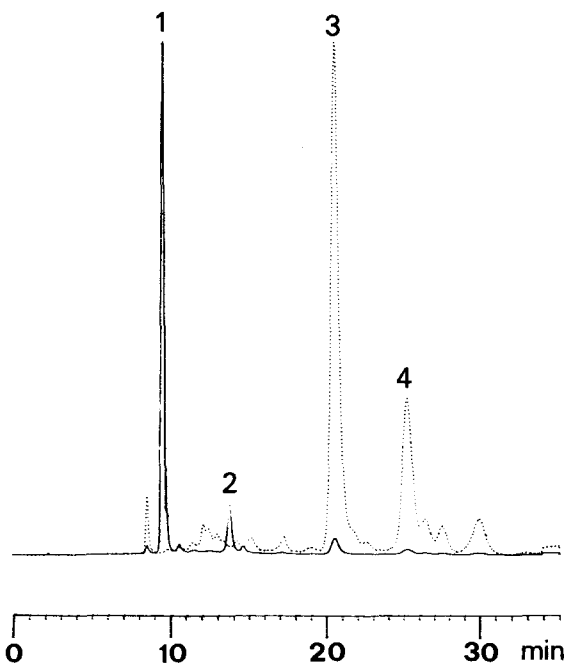


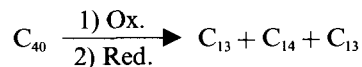
Fig. 2. HPLC-Trennung. Detektion: — 350 nm; ---- 450 nm. 1: Rosafluin (2), 2: (Z)-Rosafluin, 3: (8'R)-Neochrom, 4: (8'S)-Neochrom.

In der Natur liegt Rosafluin als Ester, z. B. 4, vor. Die Natur der veresternden Säuren wurde nicht geklärt.

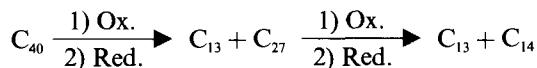
Die Fluoreszenzspektren von 1 und 2 sind sich sehr ähnlich; (s. Fig. 3). Rosafluin (2) hat demnach, sofern es in weissen Rosen in genügenden Mengen vorhanden ist, den Effekt eines optischen Aufhellers ('Weissmachers').

Rosafluin kommt in Rosenpetalen relativ verbreitet vor; (s. Tab. 3), allerdings nicht oder nur in kaum nachweisbaren Spuren in typischen gelben Rosen. Alle Sorten, die Rosafluin enthalten, weisen gleichzeitig eine deutlich erhöhte Konzentration der Kohlenwasserstoff-Fraktion mit Phytoin und Phytofluin auf. Gleichzeitig ist die Fraktion der polaren 10'-Apocarotin-10'-ole deutlich stärker vertreten.

Man kann 2 als das Produkt einer doppelten, nicht-zentralen Spaltung an C(9)–C(10) und C(9')–C(10') von irgend einem Carotinoid mit mindestens 7 konjugierten Doppelbindungen betrachten, etwa im Sinn von Olson's 'excentric C-cleavage' [7]:



oder



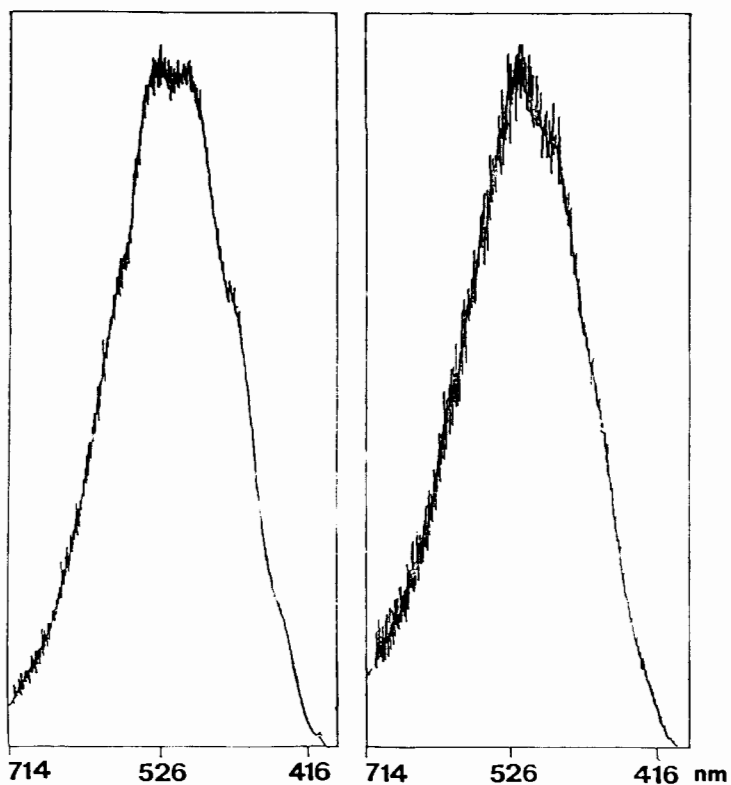


Fig. 3. Fluoreszenzspektren von **1** (links; $\lambda_{\text{exc.}}$ 367 nm) und **2** (rechts; $\lambda_{\text{exc.}}$ 359 nm) in Hexan

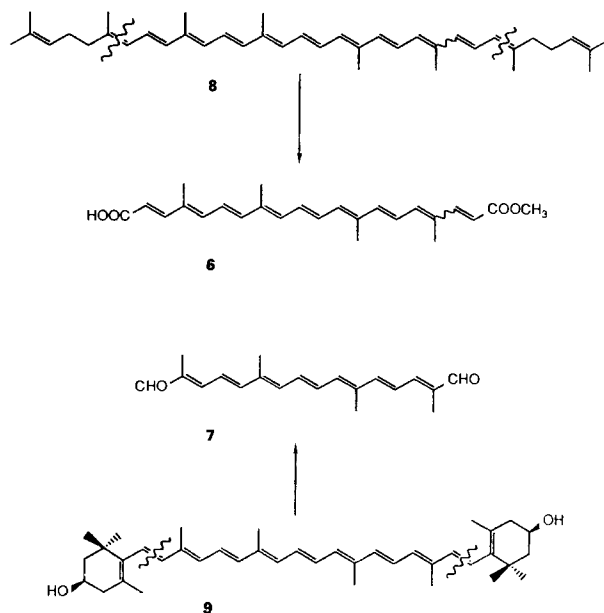
Tab. 3. Vorkommen von Rosaflavin (**2**) in Rosenblüten

Sorte	mg-% Carotinoide ^{a)}	% Rosaflavin in Carotinoid-Fraktion ^{b)}
'Virgo' (MALLERIN, 1974)	8	0,3
'Alberic Barbier' (BARBIER, 1900)	3	4
'Whisky Mac' (TANTAU, 1967)	53	0,6
'François Juranville' (BARBIER, 1960)	10	4
'Mme Meilland' (MEILLAND, 1945)	3	0,2
'Penelope' (PEMBERTON, 1924)	8,3	7
'Sombreuil' (ROBERT, 1850)	3,8	0,6
'Alexander' (HARKNESS, 1972)	12	0,8
'Sarabande' (MEILLAND, 1957)	1,5	2
'Paul's Scarlet Climber' (PAUL, 1916)	1,2	1,2
<i>R. lutea persiana</i>	160	0

^{a)} Bezogen auf extrahierten Trockenrückstand.

^{b)} Quantitative Bestimmung aus UV-Absorption mit $\epsilon = 110000$ bei 340 nm in Et₂O.

Schema



Ob die Spaltung gleichzeitig oder nacheinander verläuft, ist noch nicht bekannt. Für den konsekutiven Ablauf spricht das häufige Vorkommen von C₂₇-Apocarotinolen in Rosenpetalen [1–3].

Rosafloin gehört, im grösseren Zusammenhang gesehen, in dieselbe Reihe wie Bixin (6) und Crocetin (7) [8] [9] bzw. dessen Oxydations- und Veresterungsprodukte (s. *Schema*). Vorläufer von 6 ist vermutlich ein (*Z*)-isomeres Lycopin (8), von 7 aber sehr wahrscheinlich Zeaxanthin (9). Rosafloin weist aber einen anderen Oxydationszustand auf. Versuche, auch den Vorläufer, den Dialdehyd 5 in Rosenpetalen nachzuweisen, waren bisher nicht erfolgreich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn. Dipl.-Chem. Ugo Piantini für NMR-Spektren und seine Hilfe bei der Interpretation, der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel, für die Überlassung von C₁₄-Dialdehyd, Herrn Prof. R. K. Huber und Herrn Rolf Pfister vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität für Fluoreszenzmessungen, Herrn Kurt Hauenstein, Rosenkulturen Rafz, für die Überlassung von Rosenblüten.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [10].

2. *Isolierung*. Frische Petalen der in *Tab. 3* genannten Sorten wurden wie in [2] beschrieben extrahiert und verseift. Für grössere Ansätze benutzten wir die Teehybride 'Whisky Mac' (Herbst 1986). Gearbeitet wurde wenn immer möglich bei 4° und unter Ausschluss von direktem Tageslicht. Die Isolierung von Rosafluin (2) aus der verseiften Fraktion wurde durch rasche Chromatographie an Kieselgel (*Merck*, 40–63 μ , Säulen 1,5 \times 16 cm mit Hexan + 0,05% Et(i-Pr)₂N/Aceton 9:1 \rightarrow 5:5) ausgeführt, die semipräp. HPLC an *Spherisorb S-CN* (5 μ , 4,6 \times 250 mm) mit der mobilen Phase Mischung aus *A* (Hexan/0,1% Et(i-Pr)₂N) und *B* (CH₂Cl₂/2% MeOH) im Verhältnis A/B 12:13.

3. *Ergänzende Daten*. Rosafluin (2): s. *Tab. 1* und 2. *O,O'*-Diacetylrosafluin: hellorange Kristalle (EtOH/Et₂O). Schmp. 86°. UV: *Tab. 2*. 4,9-Dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaen-1,12-dial: Schmp. 175–177° [4]; Spektralkurve und Absorptionsmaxima in Petrolether, s. [4].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 24.
- [2] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1988.
- [3] E. Märki-Fischer, P. Uebelhart, C. H., Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1994.
- [4] O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 463.
- [5] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1960**, 911.
- [6] L. Zechmeister, A. Sandoval, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 197.
- [7] J. A. Olson, 'Formation and Function of Vitamin A', in 'Biosynthesis of Isoprenoid Compounds', Ed. J. W. Porter und S. L. Spurgeon, J. Wiley, New York, 1983, Vol. 2, S. 371.
- [8] C. H. Eugster, H. Hürliemann, H. J. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 806.
- [9] J. S. Tandon, S. B. Katti, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2706.
- [10] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2143.