

Synthetische Carotinoide als Lebensmittelfarbstoffe

Autor(en): **Isler, O. / Lindlar, H. / Montavon, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 3

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983963>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Synthetische Carotinoide als Lebensmittelfarbstoffe

Von O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller *)

(Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel)

In vielen Staaten steht die Frage der Nahrungsmittelfärbung im Mittelpunkt des Interesses. Aus vielerlei Gründen kann und will man nicht auf die Färbung von Lebensmitteln verzichten. Als Ausweg drängt sich die Verwendung von Farbstoffen auf, die schon als natürliche Bestandteile unserer Nahrung vorkommen, wie die im Tier- und Pflanzenreich weit verbreiteten fettlöslichen Carotinoide, die zahlreiche gelbe und rote Farbtöne unserer Lebensmittel erzeugen.

Wenn auch die zur Zeit gebräuchlichen Naturfarbstoffe nach dem heutigen Stand der Erkenntnis als unbedenklich für die menschliche Gesundheit betrachtet werden, so gilt diese Unbedenklichkeit nur für die chemisch reinen Farbstoffe. Das Ziel unserer Arbeit, die Bereitstellung reiner Naturfarbstoffe, deckt sich völlig mit den Wünschen und Forderungen vieler Ernährungsforscher.

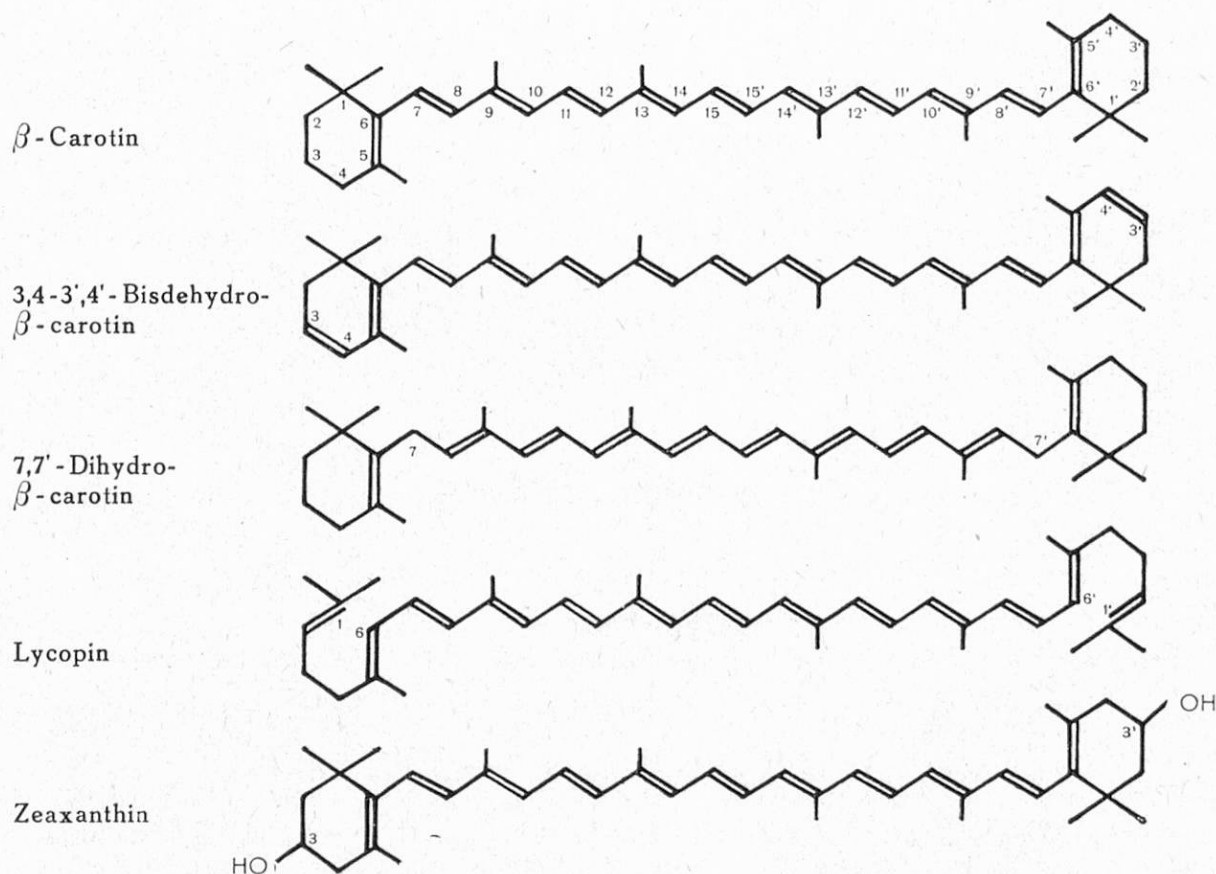


Fig. 1
Formelübersicht

*) Referat gehalten an der Jahresversammlung der Gesellschaft für angewandte und analytische Chemie in Montreux am 3. September 1955.

In Fig. 1 sind – in einer abgekürzten Schreibweise – die Formeln einiger von uns synthetisierter Carotinoide zusammengestellt. Zuerst β -Carotin, der orange-gelbe Butterfarbstoff mit Vitamin-A-Wirksamkeit, dann ein höher ungesättigtes Carotin, das zum β -Carotin in gleichem Verhältnis steht wie Vitamin A₂ zu Vitamin A. Es folgen das intensiv gelbe Dihydro- β -carotin und Lycopin, der rote Farbstoff der Tomate, zuletzt Zeaxanthin, das dem Mais die gelbe Farbe verleiht.

Der wichtigste Vertreter dieser Polyenfarbstoffe ist das β -Carotin. Dieser Farbstoff mit Vitamin-A-Wirksamkeit ist zur Färbung von Lebensmitteln erwünscht.

Aufbauend auf einer wissenschaftlichen Synthese von *Inhoffen* (1) und auf den Erfahrungen der Vitamin-A-Synthese haben wir ein ergiebiges Verfahren zur technischen Herstellung von β -Carotin entwickelt.

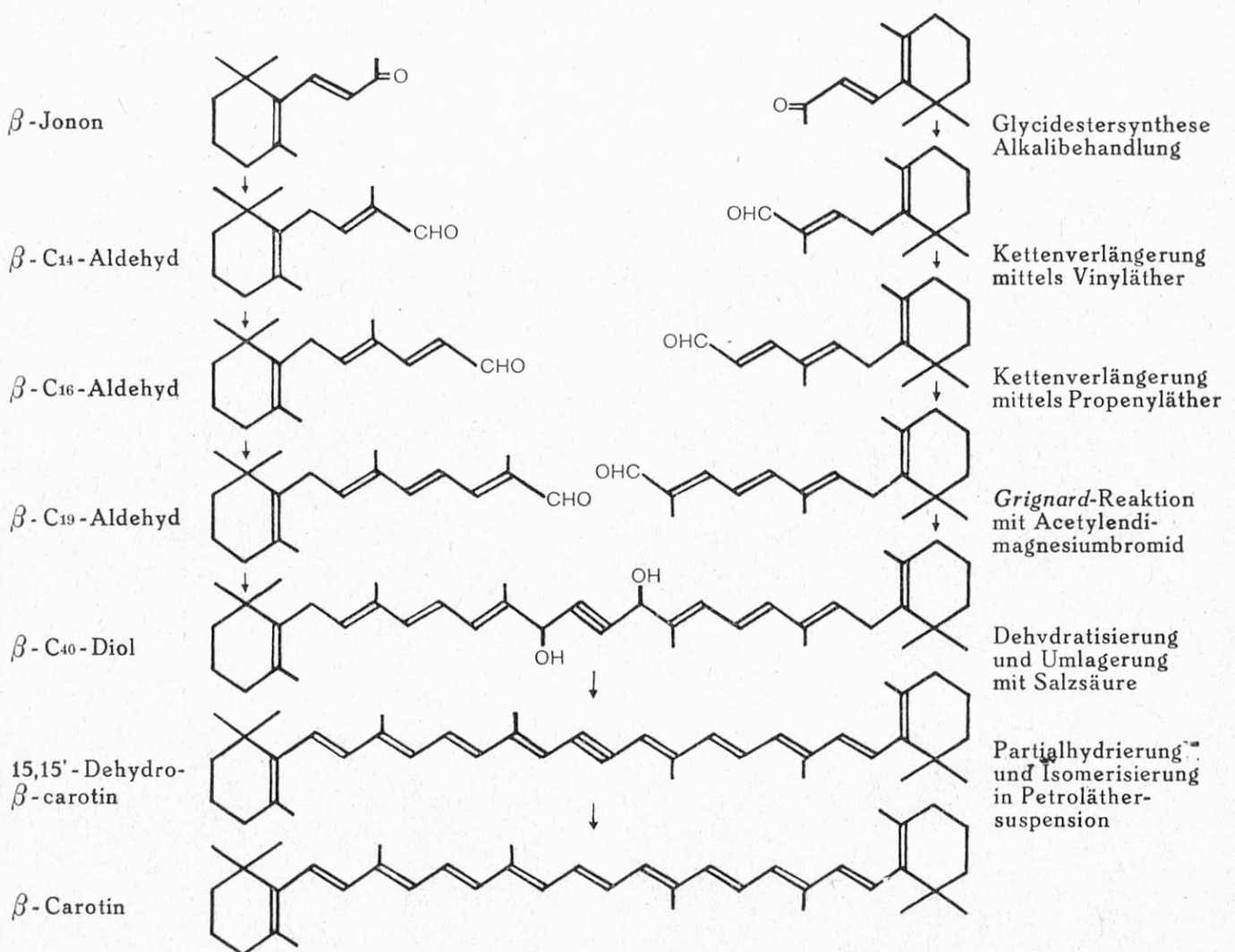


Fig. 2
Die technische Synthese von β -Carotin

Fig. 2 zeigt das Aufbauprinzip des technischen Carotinverfahrens. Infolge der symmetrischen Struktur des β -Carotins gelingt der Aufbau von beiden

Enden mit gleichen Bausteinen. β -Jonon mit 13 Kohlenstoffatomen wird zunächst um ein C-Atom verlängert. Der so erhaltene β -C₁₄-Aldehyd ist auch ein Zwischenprodukt unserer Vitamin-A-Synthese. Da der β -C₁₄-Aldehyd zweimal als Ringkomponente gebraucht wird, haben wir bereits 28 der 40 C-Atome. Nun wird die Kette schrittweise verlängert zum kristallinen β -C₁₆- und β -C₁₉-Aldehyd.

Zwei β -C₁₉-Aldehyde werden mittels Acetylen verknüpft, womit das vollständige Gerüst bestehend aus 40 C-Atomen beisammen ist. Durch zweifache Wasserabspaltung erhält man ein Carotin, das anstelle der zentralen Doppelbindung noch eine Dreifachbindung besitzt. Die grosse Kristallisationstendenz und gute Beständigkeit erlauben, dieses 15,15'-Dehydro- β -carotin von allen eventuellen Begleitstoffen leicht zu trennen und in hoher Reinheit zu erhalten, was für die schliessliche Gewinnung von reinem β -Carotin ganz wesentlich ist. Die partielle Hydrierung der Dreifachbindung und Isomerisierung des gebildeten labilen Stereoisomeren führt zu β -Carotin.

Auf der *Farbtafel I* ¹⁾ sind die Kristalle einiger Zwischenprodukte abgebildet. β -C₁₆-Aldehyd kristallisiert in farblosen, dicken Prismen. 15,15'-Dehydro- β -carotin besitzt eine rein gelbe Farbe. Das durch Partialhydrierung daraus gebildete cis- β -Carotin kristallisiert in langen Prismen. Beim Erwärmen entsteht daraus das all-trans- β -Carotin, das in roten Blättchen mit violetter Oberflächen-glanz kristallisiert. Farbe, Kristallform und Schmelzpunkt des letzteren sind genau gleich wie bei den reinsten natürlichen Carotinpräparaten ²⁾.

In Fig. 3 sind die Absorptionsspektren ³⁾ des β -Carotins und der letzten Zwischenprodukte abgebildet. Das β -Carotin hat die langwelligsten Maxima und die höchste Extinktion. Die Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln zeigte in der Lage der Maxima sowie in der Höhe der Extinktion Übereinstimmung mit chromatographisch gereinigten Naturprodukten. Durch Behandeln mit Jod erhielten wir aus synthetischem und natürlichem β -Carotin dasselbe Dehydro-retrocarotin (siehe *Farbtafel II*), das in langen, gut ausgebildeten Nadeln kristallisiert.

Die Identität von natürlichem und synthetischem β -Carotin wurde auch noch durch den Vergleich der IR.-Spektren belegt. In den medizinischen Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG wurden auch die biologischen Eigenschaften von synthetischem und natürlichem β -Carotin verglichen. Im Wachstumstest an der Vitamin-A-Mangelratte wurde von H. Pfalz ⁴⁾ erwartungsgemäss für beide Produkte etwa die halbe Wirksamkeit von Vitamin A gefunden.

Versuche von F. Studer und G. Zbinden ⁵⁾, die bei Ratten und Kaninchen während vier Monaten synthetisches β -Carotin verfütterten, ergaben keinerlei Anhaltspunkte über Unverträglichkeit oder Veränderungen im Blutbild, trotz der enorm hohen Dosen von 1 g/kg Körpergewicht pro Tag.

¹⁾ Die Farbbilder wurden von H. Waldmann aufgenommen.

²⁾ Alle natürlichen Carotinoide wurden von A. Winterstein isoliert.

³⁾ Die Absorptionsspektren verdanken wir M. Kofler und L. Chopard.

⁴⁾ ⁵⁾ unveröffentlicht.

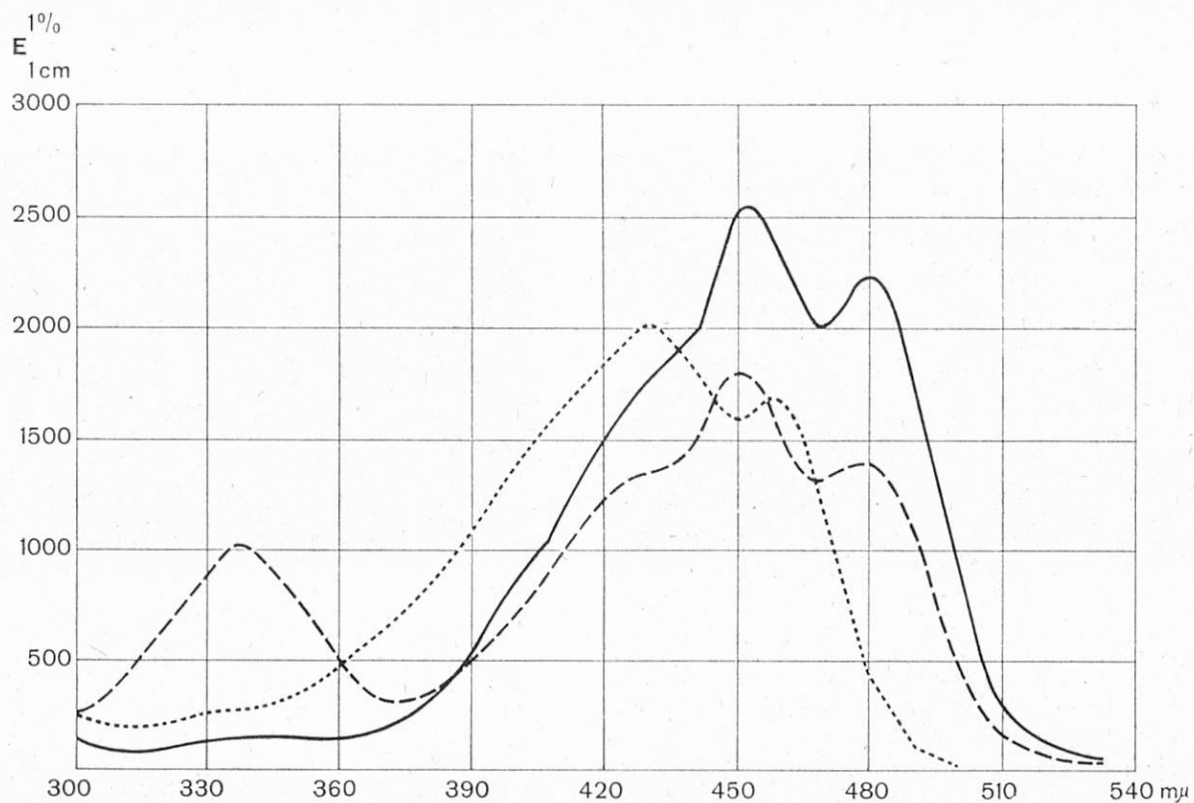


Fig. 3
Absorptionsspektren (in Petroläther)

- 15,15'-Dehydro- β -carotin
- 15,15'-cis- β -Carotin
- β -Carotin

[Aus: *Isler et al. in Helv. Chim. Acta* **39**, 253 (1956).]

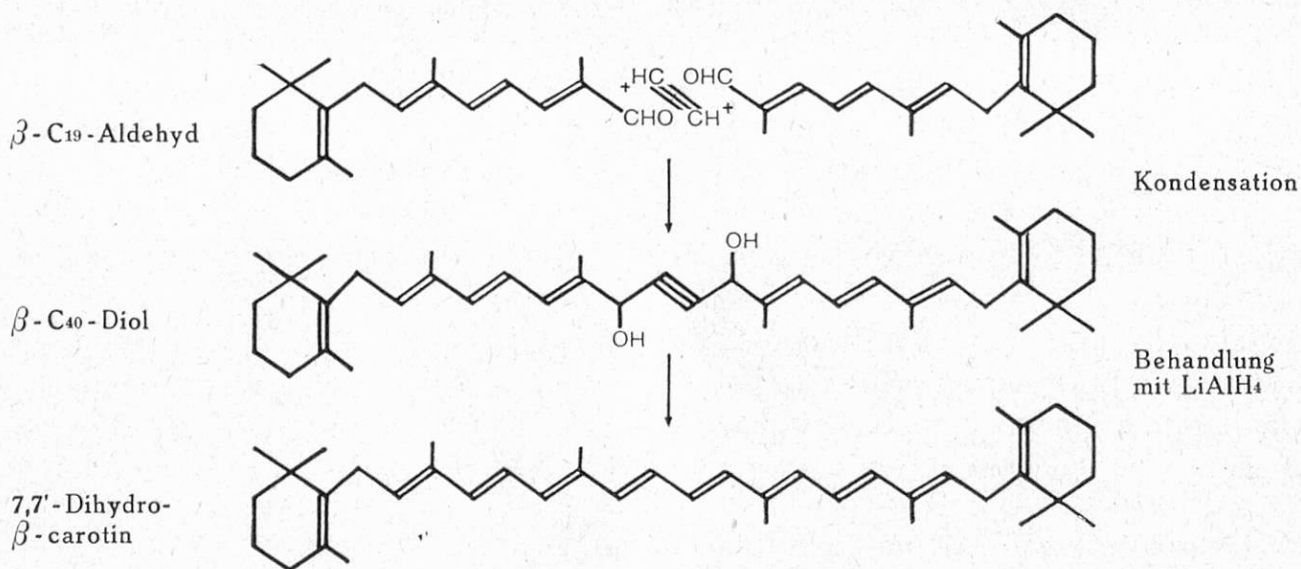


Fig. 4
7,7'-Dihydro- β -carotin aus β -C₁₉-Aldehyd

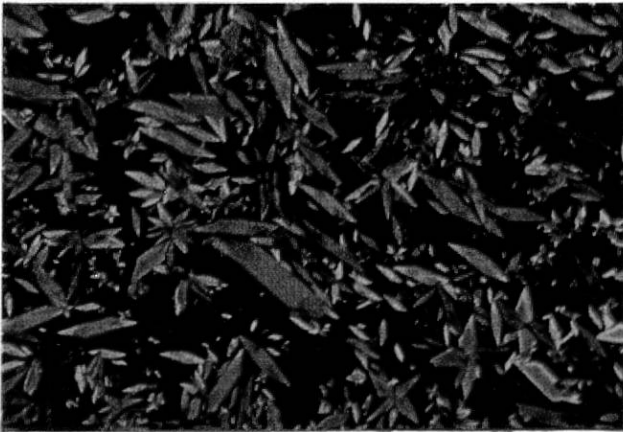
Synthesen in der Carotinreihe



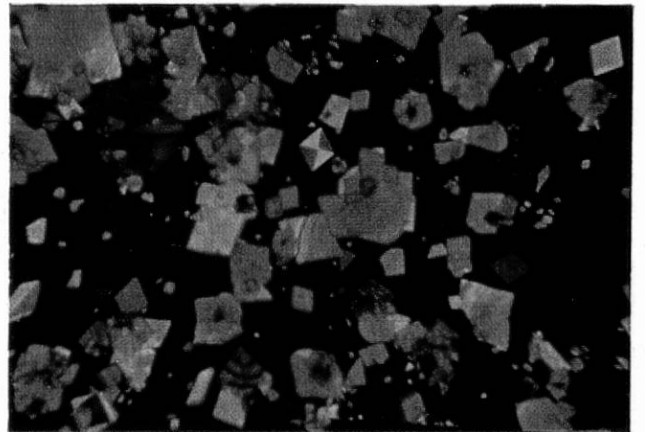
β -C₁₆-Aldehyd



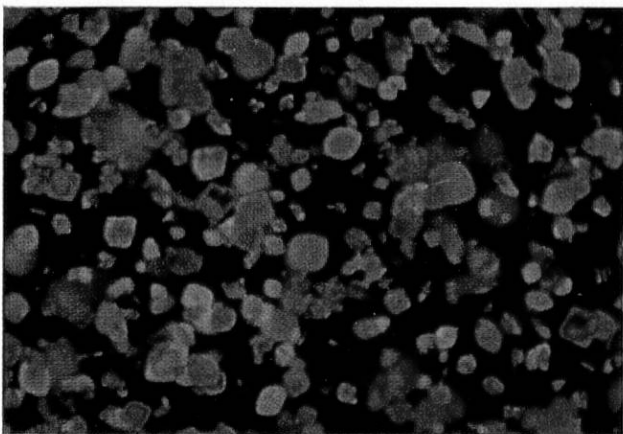
15,15'-Dehydro- β -carotin



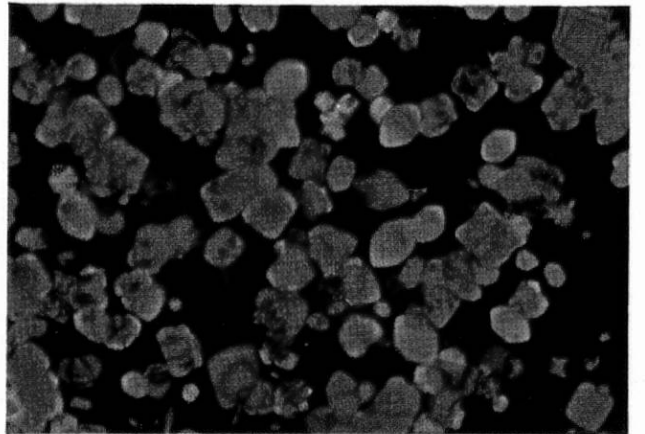
15,15'-cis- β -Carotin



all-trans- β -Carotin

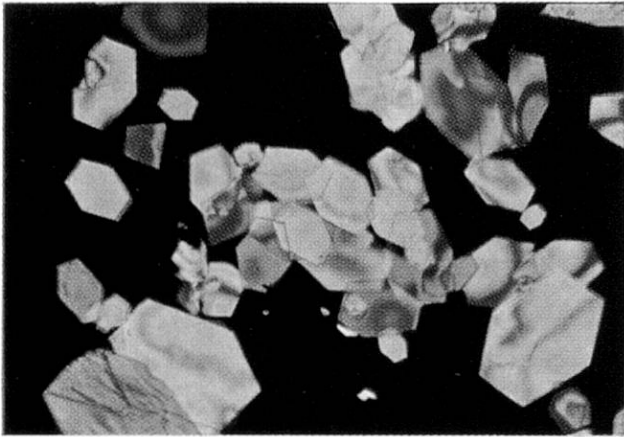


3,4-Dehydro- β -carotin

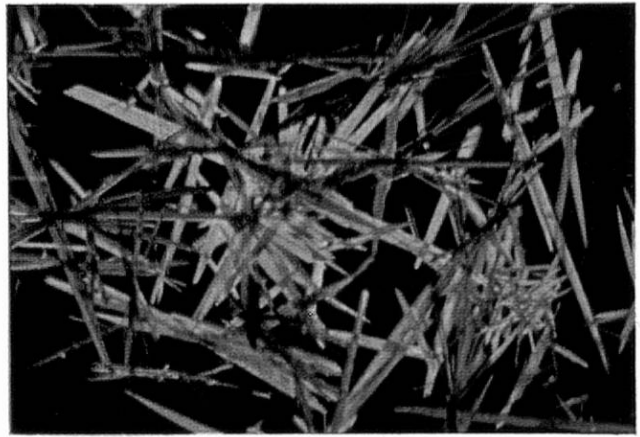


3,4-3',4'-Bisdehydro- β -carotin

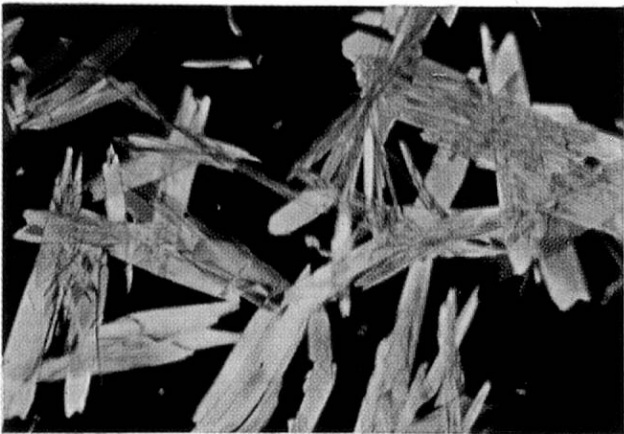
Synthesen in der Carotinreihe



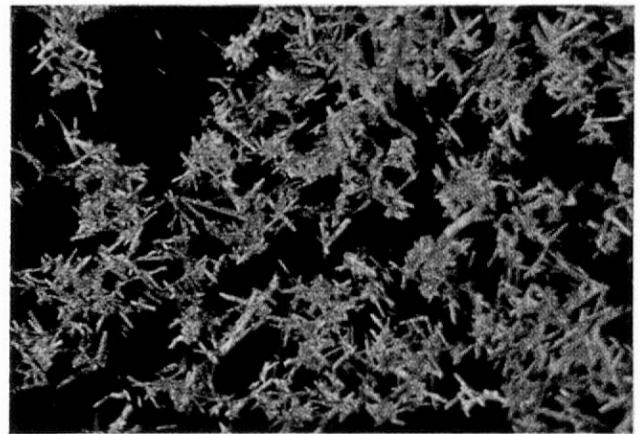
7,7'-Dihydro- β -carotin



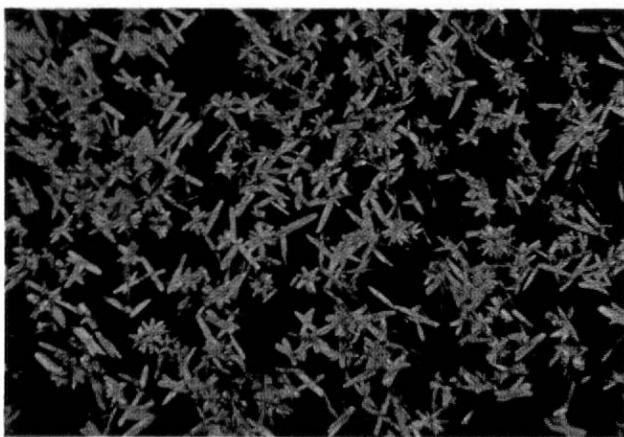
Dehydro-retro-carotin (Isocarotin)



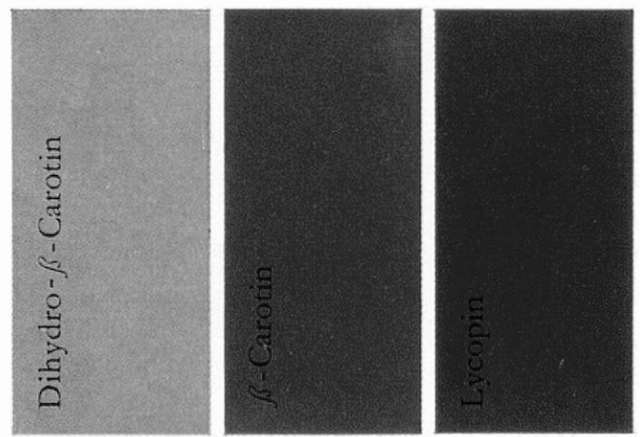
Zeaxanthin



Zeaxanthindiacetat



Lycopin



Farbvergleich

Ausgehend von einem Zwischenprodukt der β -Carotinsynthese, dem sog. β -C₄₀-Diol, haben wir ein intensiv gelbes Carotinoid erhalten.

Die Reaktionsfolge ist in Fig. 4 abgebildet (2).

Beim Erwärmen des β -C₄₀-Diols in Diäthylanilin mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht in vorzüglicher Ausbeute 7,7'-Dihydro- β -carotin. Die Kristallaufnahme (siehe Farbtafel II) zeigt deutlich, dass es sich um gelbe Blättchen handelt.

Das Absorptionsspektrum – im Vergleich mit β -Carotin und 3,4-3', 4'-Bisdehydro- β -carotin – ist in Fig. 5 wiedergegeben. Letztere Verbindung erhält man analog dem β -Carotinverfahren aus einem höher ungesättigten C₁₉-Aldehyd. Der Farbstoff kristallisiert in quadratischen Blättchen und besitzt ca. 40 % der Wachstumswirkung von β -Carotin (siehe Farbtafel I, daselbst auch das 3,4-Dehydro- β -carotin, welches ungefähr 75 % der biologischen Aktivität des β -Carotins entfaltet). Leichter zugänglich als diese Carotine mit zusätzlichen Doppelbindungen in den Ringen ist das Lycopin, der rote Tomatenfarbstoff (Fig. 6).

Wir haben für seine Synthese ebenfalls ein symmetrisches Aufbauprinzip gewählt. Mittels einer neuartigen Kondensationsmethode von *Wittig* (3) wird eine C₁₀-Komponente beidseitig mit einem C₂₀-Mittelstück zum C₄₀-Kohlenwasserstoff verknüpft. Der Farbstoff (siehe Farbtafel II) kristallisiert in roten Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. In der Mischprobe mit natürlichem Lycopin aus Tomatenpurée beobachtet man keine Depression.

In Fig. 7 ist die Absorptionskurve des Lycopins wiedergegeben. Auch das IR.-Spektrum stimmt in allen Einzelheiten mit demjenigen des natürlichen Farbstoffs überein.

Ausgehend von einem C₉-Baustein, dem Isophoron, haben wir in ca. 20 Stufen erstmals ein hydroxyliertes Carotinoid, das Zeaxanthin, totalsynthetisch gewonnen. Die Schlusstufen verlaufen analog der β -Carotinsynthese nach dem Schema $C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$ und sind in Fig. 8 dargestellt.

Zeaxanthin kristallisiert in langen, dünnen Blättchen, sein Diacetat (siehe Farbtafel II) in kurzen Nadelchen. Beide zeigen dasselbe Absorptionsspektrum wie β -Carotin. Der Vergleich der IR.-Spektren von Lösungen des synthetischen und natürlichen Zeaxanthins lässt keine Unterschiede erkennen. Im letzten Bild der Farbtafel II ist der Farbvergleich von Dihydro- β -carotin, β -Carotin und Lycopin in Methylenchloridlösung abgebildet. β -Carotin löst sich mit oranger Farbe; seine Dihydroverbindung gibt einen rein gelben Farbton; Lycopin erzeugt eine röttere Nuance als β -Carotin. Von diesen drei Farbstoffen befindet sich der wichtigste, nämlich synthetisches β -Carotin «Roche», schon im Handel und wird zum Färben von Margarine, Fett und Öl verwendet. Versuchsfärbungen mit Butter, Käse und anderen Produkten sind im Gange. Diese Farbpalette liefert Farbtöne in allen Abstufungen von gelb bis rot und ermöglicht die Ersetzung unphysiologischer Farbstoffe durch natürliche Bestandteile unserer Nahrung.

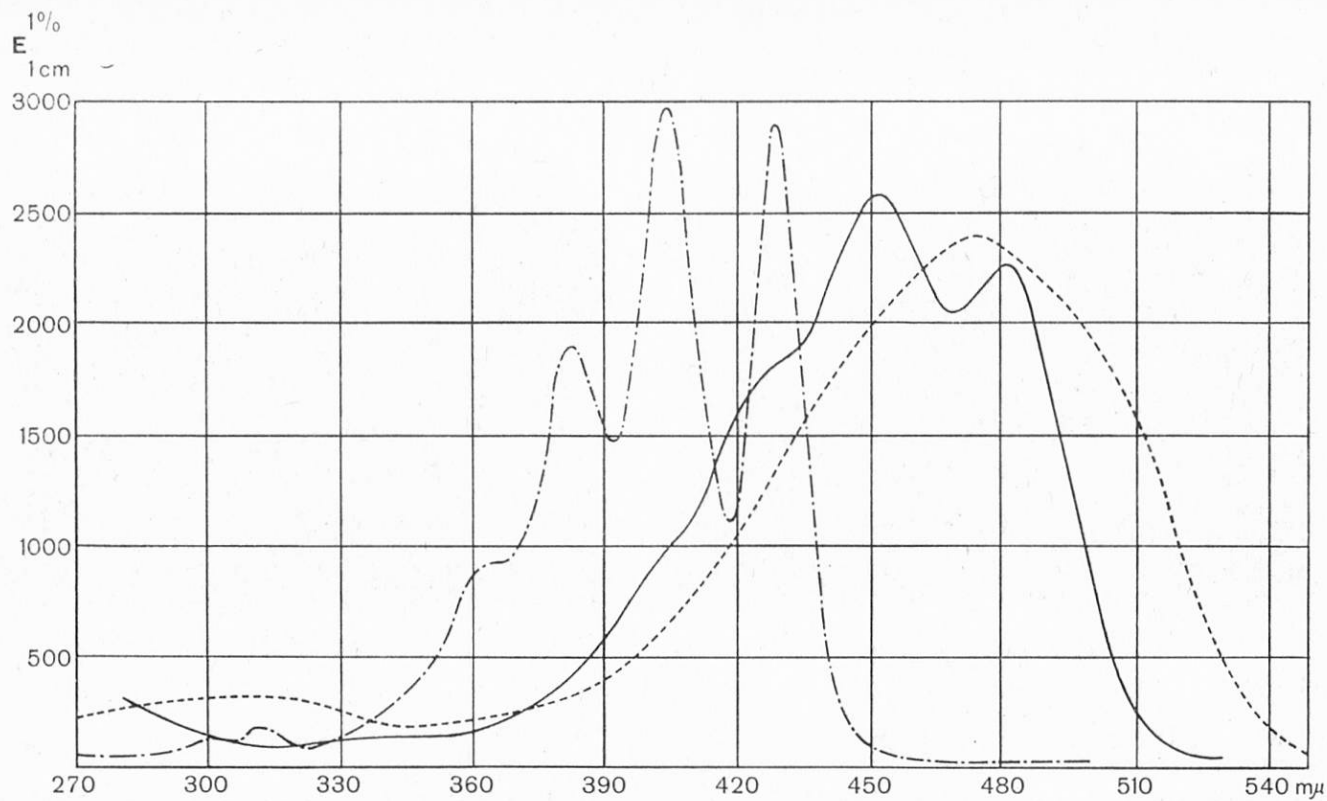


Fig. 5
Absorptionsspektren (in Petroläther)

----- 7,7'-Dihydro- β -carotin
 ————— β -Carotin
 3,4-3',4'-Bisdehydro- β -carotin

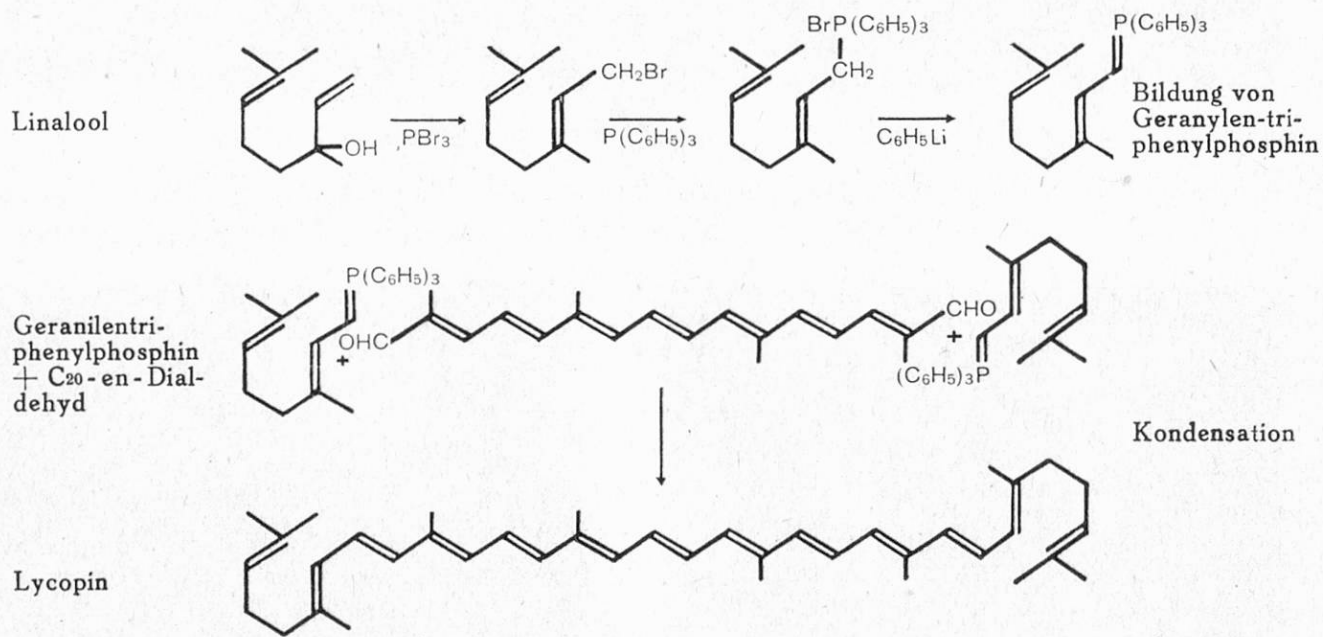


Fig. 6
Lycopin aus Linalool und Crocetinindialdehyd

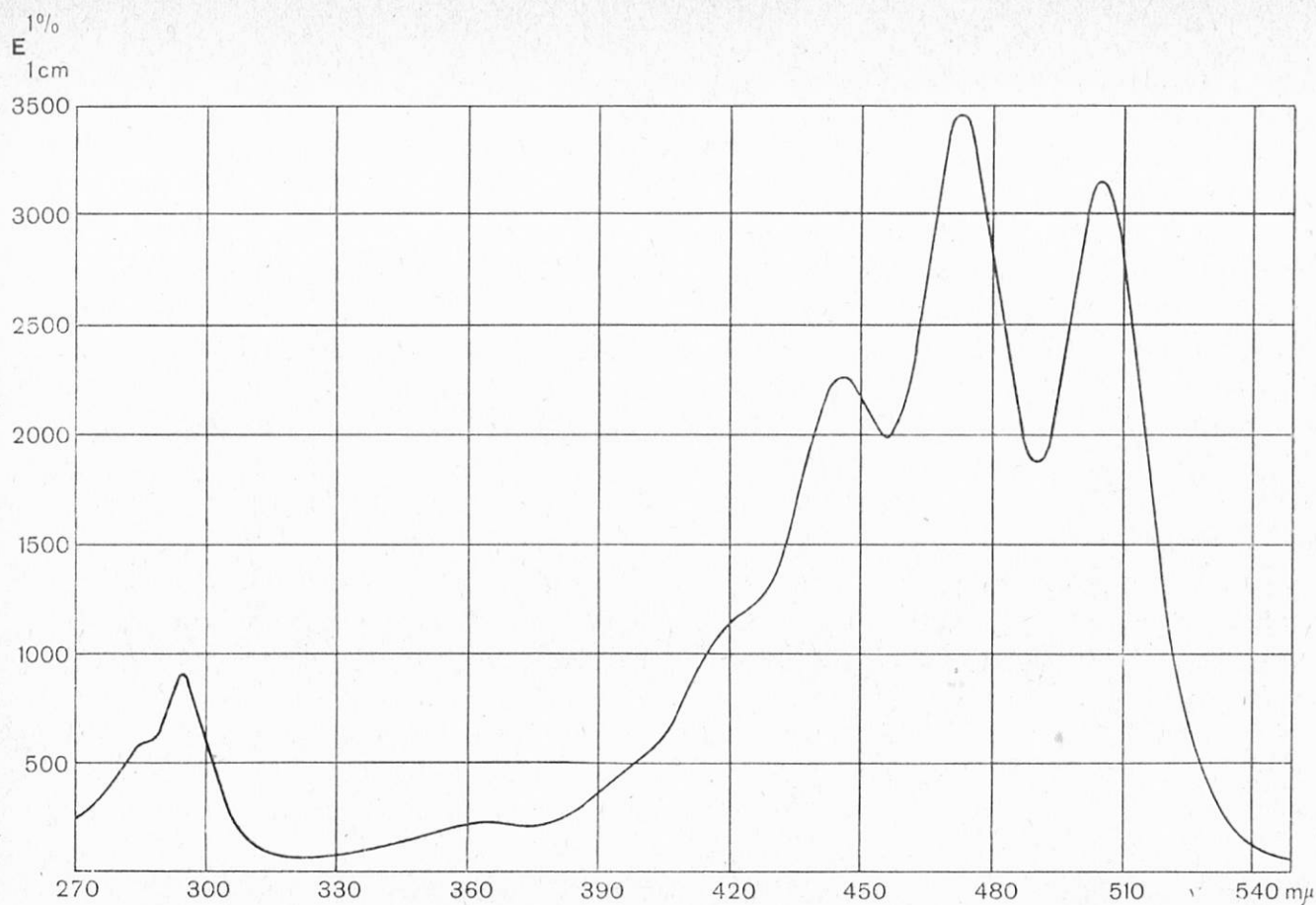


Fig. 7
 Absorptionsspektrum (in Petroläther)
 ——— Lycopin

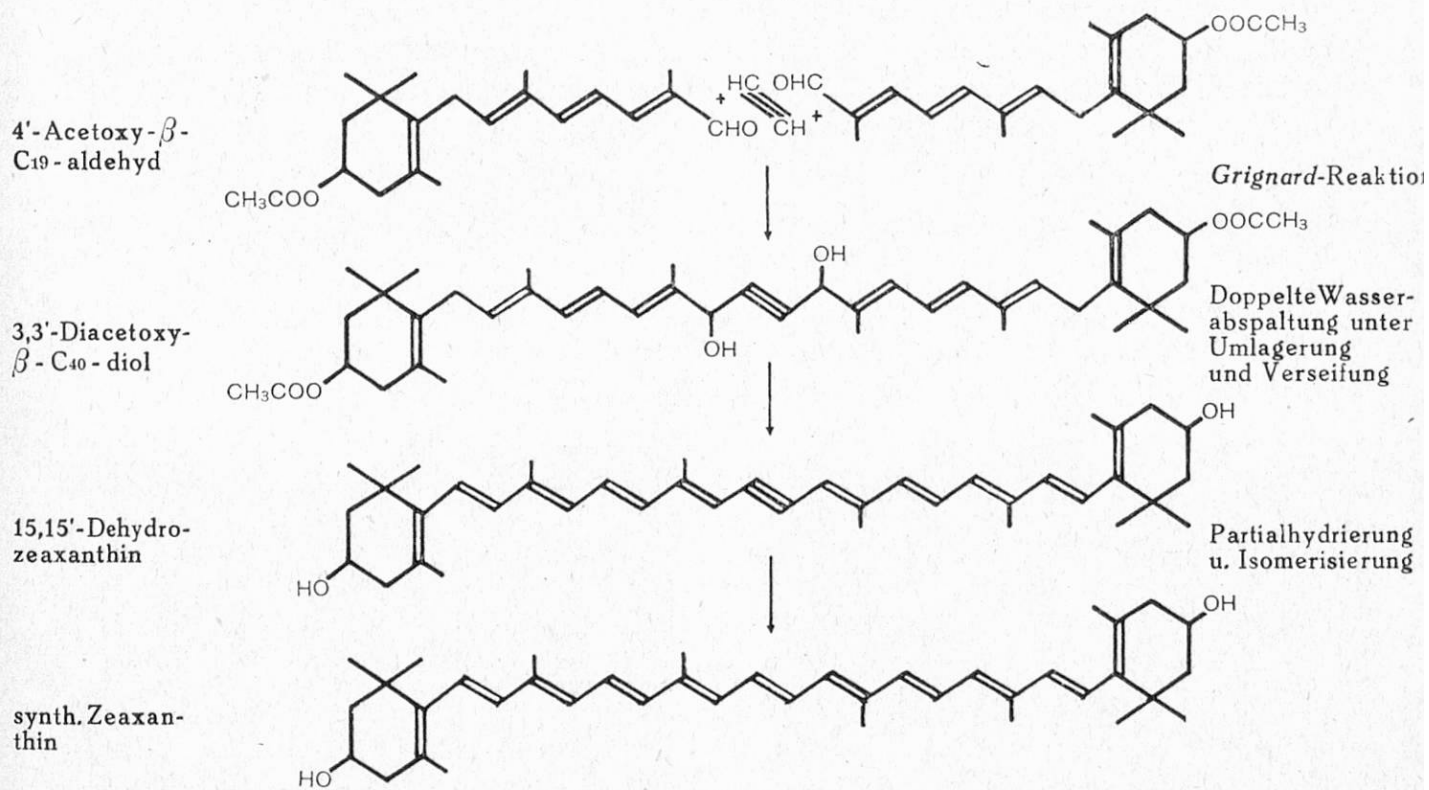


Fig. 8
 Zeaxanthin aus 4'-Acetoxy-β-C₁₉-aldehyd

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese einer Reihe von Carotinoiden berichtet. Die Identität dieser Farbstoffe mit den entsprechenden, natürlichen Produkten wird mittels physikalischen, chemischen und biologischen Methoden bewiesen. Im weiteren wird die Bedeutung der Carotinoide als Lebensmittelfarbstoffe dargelegt. β -Carotin, das ausser seiner Färbekraft auch als Provitamin A aktiv ist, wird bereits in technischem Masstab hergestellt. Es findet seit einiger Zeit ausgedehnte Verwendung zur Färbung verschiedener Lebensmittel, wie Margarine, Fett und Öl. Es besteht auch die Möglichkeit, Butter und Käse mit β -Carotin zu färben.

Résumé

Les auteurs décrivent la synthèse d'une série de caroténoïdes dont l'identité avec les produits naturels correspondants est établie par diverses méthodes d'analyse physique, chimique et biologique. Il relèvent l'importance des caroténoïdes comme colorants alimentaires. La pro-vitamine A la plus importante, le β -carotène, est actuellement produite sur une échelle industrielle et est couramment employée pour la coloration de certaines denrées alimentaires, telles que margarines, graisses et huiles. Les auteurs soulignent également la possibilité de son utilisation pour la coloration du beurre et du fromage.

Summary

The authors describe the synthesis of different carotenoids. The identity of these colouring matters with the corresponding natural products is proved by means of physical, chemical and biological methods. Moreover, reference is made to the importance of the carotenoids as colouring agents for foods. β -Carotene, the most important provitamin A, is now produced on a commercial scale and is extensively used for colouring foods, such as margarine, fat and oil. The possibility of colouring butter and cheese with β -carotene is mentioned.

Literatur

- 1) H. H. Inhoffen et al., Liebigs Ann. Chem. **570**, 54 (1950).
- 2) P. Nayler, M. C. Whiting, J. chem. Soc. **1954**, 4006.
- 3) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).