

# Cis und trans, Z und E, Kopf und Schwanz\*

Der Reim ist nicht beabsichtigt, entbehrt aber nicht einer gewissen Logik, denn „zusammen“ steht im Allgemeinen vor „auseinander“, und der Kopf ist der Beginn, der Schwanz das Ende einer Sache.

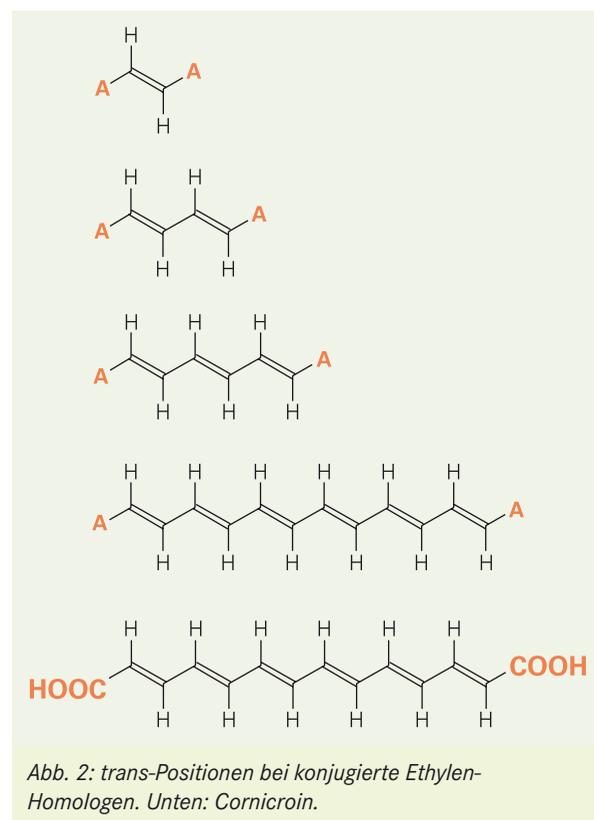
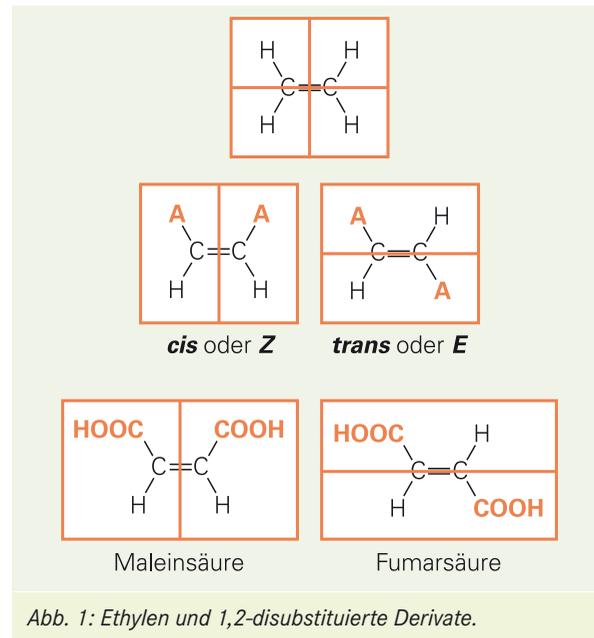
Was bei einem Tier Kopf und Schwanz ist, bereitet kaum Kopfzerbrechen, sei es ein Elefant, ein Pinguin, ein Karpfen, ein Kolibri, ein Schmetterling oder eine Raupe. Beim Regenwurm oder einer Made sind Kopf und Schwanz schon recht schwer zu unterscheiden. Bei einem mehr oder weniger gestreckten Molekül herrscht reine Willkür, wenn das eine Ende als Kopf und das andere als Schwanz bezeichnet wird. Trotzdem ist die Regel der Kopf-Schwanz-Verknüpfung und den Alternativen Schwanz-Schwanz- und Kopf-Schwanz-Verknüpfung von großem Nutzen zur Erkennung oder Überprüfung chemischer Strukturen, die bei der Verknüpfung gleicher molekularer Bausteine entstanden sind. Ein solches molekulares Modul von höchster biochemischer Bedeutung ist das aus fünf C-Atomen geformte aktive Isopren. Doch bevor wir uns mit ihm beschäftigen, wollen wir die Begriffe „cis“ und „trans“ etwas allgemeiner und etwas spezieller betrachten. Während in der Umgangssprache das **cis** als Vorsilbe oder Wortstamm kaum zu finden ist, gelangt das **trans** dutzendweise zur Anwendung, von Trans-A wie Transaktion bis Trans-Z wie Transzendenz; „cis“ könnte man mit *diesseits*, *beieinander* oder *nahestehend* übersetzen und „trans“ mit *jenseits*, *auseinander* oder *entfernt*.

Napoleon hat die Cisalpinische Republik und die Cispadanische Republik als Staaten innerhalb Italiens geschaffen (diesseits der Alpen bzw. des Po gelegen). Zur Zeit der Französischen Revolution entstand linksrheinisch die Cistrhenanische Republik. Nehmen wir noch die Begriffe Cisjordanien und cislunar hinzu, dann ist schon ziemlich Schluss mit der verbalen cis-Familie.

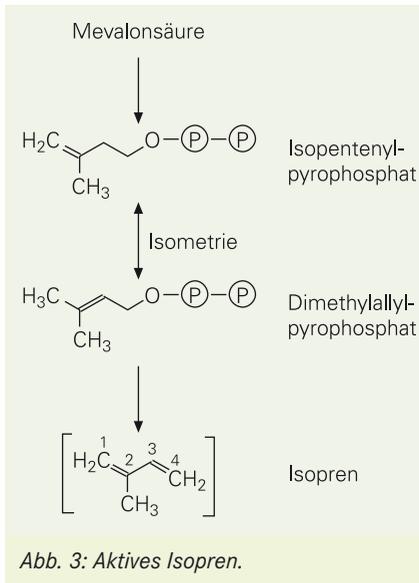
Im Gegensatz dazu kann man eine ganze trans-Litanei aufstellen. Selbst wenn man von den vielen Begriffen absieht, die mit dem Präfix „trans“ beginnen und sich auf Flüsse, Straßen, Gebirge, Verkehrsmittel beziehen, wie Transafrikastraße, Trans-Alaska-Pipeline, Transamazônica, Transandenbahnen, Transantarktisches Gebirge, Trans-Canada-Highway etc. etc., bleiben noch zahlreiche Vertreter der verbalen trans-Familie übrig:

**Technische Geräte:** Transall, Transceiver, Transcoder, Transducer, Transformator, Transformmer, Transistor, Transponder, Transputer.

**Aktionen:** Transaktion, Transduktion, Transfer, Transfiguration, Transformation, Transmission, Transfusion, Transgression, Transkription, Translation, Translokation, Transponieren, Transport, Transsubstantiation, Transvasierverfahren.



\* Herrn Prof Dr. Peter Nickel in kollegialer Verbundenheit zum 75. Geburtstag gewidmet.



**Phänomene:** Transferenz, Transfluenz, Transit, Transsexualität, Transposition, Transversion, Transvestismus, Transzendenz.

**Adverbien und Adjektive:** transalpin, transatlantisch, transdermal, transitorisch, translunar, transparent, transversal, transzendend.

**Medizinische und naturwissenschaftliche Begriffe:** Transaminasen, Transferasen, Transferrin, Transferzellen, Transpiration, Transplantat, transsonisch, Transsudat, Transurane.

In der **chemischen Nomenklatur** bedeutet *cis*, dass zwei Substituenten oder Liganden räumlich auf der gleichen Seite des Grundkörpers fixiert sind; *trans* heißt dann soviel wie auf entgegengesetzten Seiten angeordnet.

Die *cis-trans*-Isomerie ist außer bei ungesättigten Verbindungen

auch an zyklischen und metallorganischen Verbindungen zu beobachten. Wir wollen uns hier auf die Stereoisomerie bei Alkenen beschränken und vom einfachsten Alken, dem Ethylen ausgehen. Dabei erhebt sich die Frage, ob die unterschiedliche Häufigkeit von *cis* und *trans* auf molekularer Ebene ebenso zu finden ist wie in der Sprache.

**Ethylen** (Ethen; Abb. 1) ist das Anfangsglied einer homologen Reihe. Es lässt sich als Strukturformel horizontal und vertikal in zwei spiegelbildliche Hälften teilen.

Substituierte Ethylene zeigen das strukturechemische Phänomen der *cis-trans*-Isomerie.

Da die freie Drehbarkeit um die Doppelbindung aufgehoben ist, sind bei entsprechender Substitution zwei Stereoisomere zu beobachten, die man bisher als *cis*- und *trans*-Isomere bezeichnete und heute nach den CIP-Regeln *E*- und *Z*-Isomere nennt: *E* von **entgegengesetzt** und *Z* von **zusammen** (Abb. 1). Doch so einfach ist die Sache nicht. Wegen der strengen Prioritäts-Rangfolge, der die Substituenten in der CIP-Nomenklatur unterworfen sind, ist *cis* nicht immer mit *Z* und *trans* nicht immer mit *E* gleichzusetzen.

Zwei komplikationslose Beispiele hierzu, die wir schon im 4. Essay kennen gelernt haben, sind die Maleinsäure als *cis*- oder *Z*-Form und die isomere Fumarsäure als *trans*- oder *E*-Form. Die Maleinsäure ist ein bilateral-symmetrisches Objekt, die Fumarsäure weist „Spiel-

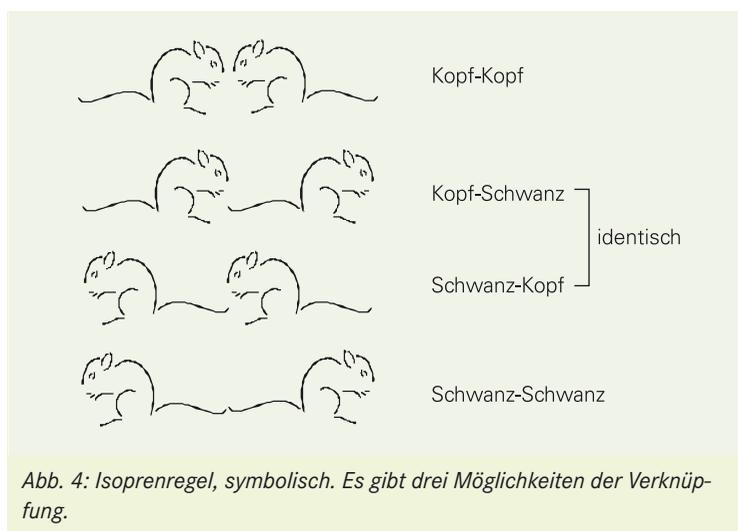
kartensymmetrie“ (s. 4. Essay) bzw. Zentrosymmetrie auf. Daran ändert sich auch nichts, wenn man *trans*-substituierte Ethylen-Derivate um eine oder mehrere konjugierte Doppelbindungen verlängert (Abb. 2). Gedanklich führt ein solcher Prozess beispielsweise zum **Corticocrocin** (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>), einem gelben Inhaltsstoff des Hautrindenpilzes (*Corticium croceum*), der auf Holz und im Boden von sauren Nadelwäldern wächst. Der exakt als (*all-E*)-2,4,6,8,10,12-Tetradecahexaensäure bezeichnete Naturstoff gehört nicht zu den Terpenen (Abb. 2); *all-E* bedeutet, dass die Kohlenstoffkette, bezogen auf die Doppelbindungen, immer auf der entgegengesetzten Seite fortgesetzt wird.

**Tab. 1: Terpenfamilie mit steigender Anzahl der gleichen molekularen Bausteine**

Bezeichnung	C-Atome (n)	Beispiel
Monoterpen	2 x 5 = 10	Cosmen
Sesquiterpen	3 x 5 = 15	Farnesol
Diterpen	4 x 5 = 20	Crocetin
Triterpen	6 x 5 = 30	Squalen
Tetraterpen	8 x 5 = 40	Lycopin
Polyterpen	n x 5 = 5 <sub>n</sub>	Kautschuk

Solche Strukturen entstehen bei der Verknüpfung von Isopren-Einheiten, die nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten abläuft und zu den verschiedenen Terpenen führt. Damit die Sache verständlich wird, wollen wir uns die **Isoprenregel** vornehmen.

Die prinzipiellen Möglichkeiten der Verknüpfung zweier gleicher Moleküle sind in dieser Regel festgehalten, die von Leopold Ruzicka zur Überprüfung der Richtigkeit der molekularen Struktur von Oligo- und Polyterpenen geschaffen wurde, nachdem schon 1860 Marcelin Berthelot beobachtet hatte, dass einige Terpene periodisch aufgebaut sind und Otto Wallach 1914 die Terpene auf der Basis von C<sub>5</sub>-Einheiten klassifiziert hatte. Erst viel später hat man in dieser C<sub>5</sub>-Einheit das Isopren-Modul erkannt, das in Form von Isopentenyl-pyrophosphat und Dimethylallyl-pyrophosphat aus Mevalonsäure gebildet wird (Abb. 3) und in einem Iso-



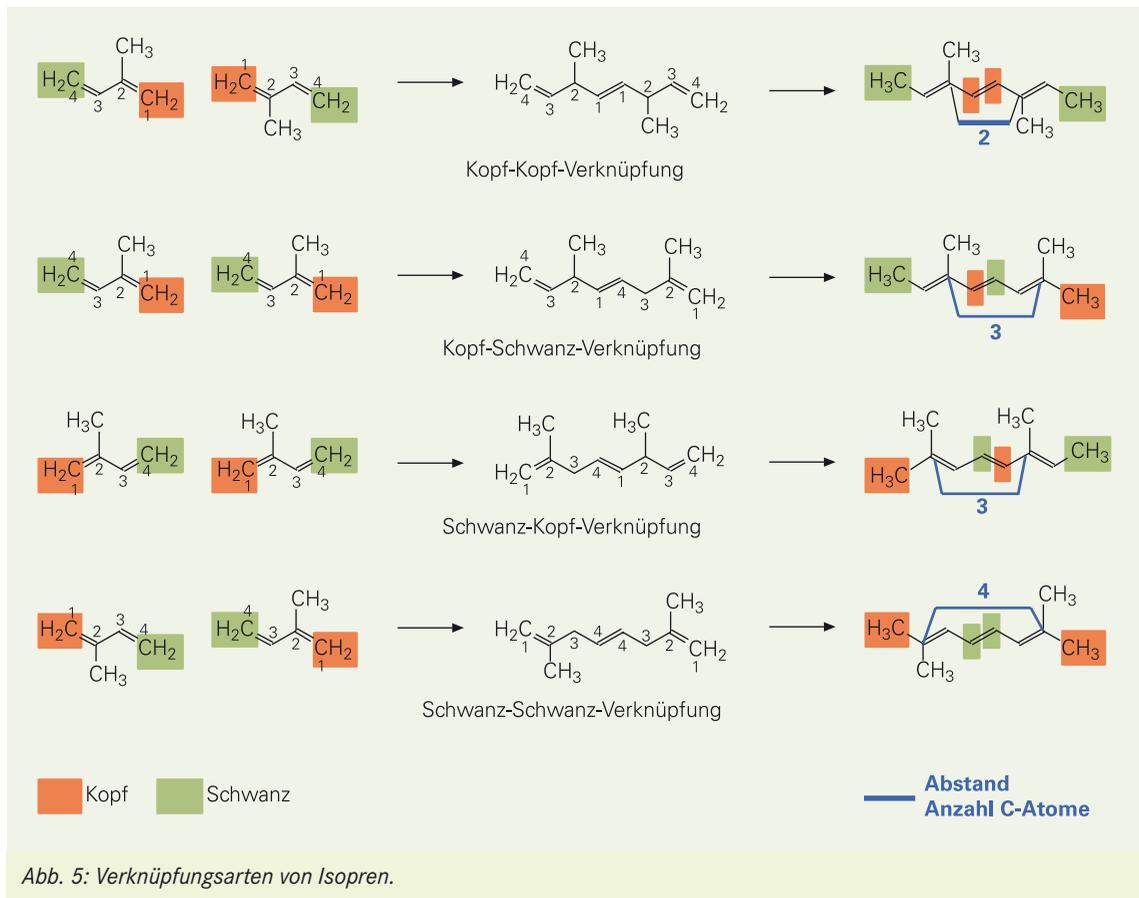


Abb. 5: Verknüpfungsarten von Isopren.

merase-gesteuerten Gleichgewicht steht. Wie in Abbildung 4 symbolisch und in Abbildung 5 molekular-strukturell dargestellt ist, unterscheidet man drei Verknüpfungsarten.

- Kopf-Kopf-Verknüpfung,
- Schwanz-Schwanz-Verknüpfung und

- Kopf-Schwanz-Verknüpfung, die identisch ist mit der
- Schwanz-Kopf-Verknüpfung. Welches Moleküle des monomeren Bausteins als Kopf und welches als Schwanz bezeichnet wird, ist – wie eingangs schon erwähnt – eine individuelle oder willkürliche Entscheidung. Beim

Isopren wollen wir die an der Verzweigung der kurzen Kette beteiligte Methylengruppe als Kopf und die andere als Schwanz betrachten.

**Fazit:** Werden zwei Isopren-Einheiten in linearer Weise Kopf-Schwanz- oder Schwanz-Kopf-Verknüpft, so resultieren identische Strukturen, bei welchen der Abstand der beiden, die Kette verzweigenden C-Methylgruppen **drei C-Atome** beträgt und die Methylgruppen (bei konjugierten Ketten) auf der gleichen Seite stehen. Werden zwei Isopren-Einheiten in linearer

Weise Kopf-Kopf-Verknüpft, so beträgt der entsprechende Abstand **zwei C-Atome**, und die beiden Methylgruppen befinden sich (bei konjugierten Ketten) auf gegenüber liegenden Seiten. Letzteres trifft auch bei der Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zu, doch beträgt der Abstand der Verzweigungsstellen jetzt **vier C-Atome**.

Man kann also am Abstand der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen erkennen, welche Verknüpfungsart vorliegt. Betrachten wir hierzu typische Vertreter aus dem Bereich der Naturstoffe, beginnend mit einem Monoterpen bis zu einem Tetraterpen. Zur Nomenklatur sei noch bemerkt, dass ein Monoterpen aus zwei Isopren-Einheiten aufgebaut ist, ein Diterpen demnach aus vier Einheiten usw., wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist.

**Cosmen** (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, Abb. 6) ist ein lineares Terpen, das aus einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung zweier Isopren-Module und einer Dehydrierung (daher vier Doppelbindungen) resultiert. Es ist in vielen etherischen Ölen enthalten, in jenem der Astera-

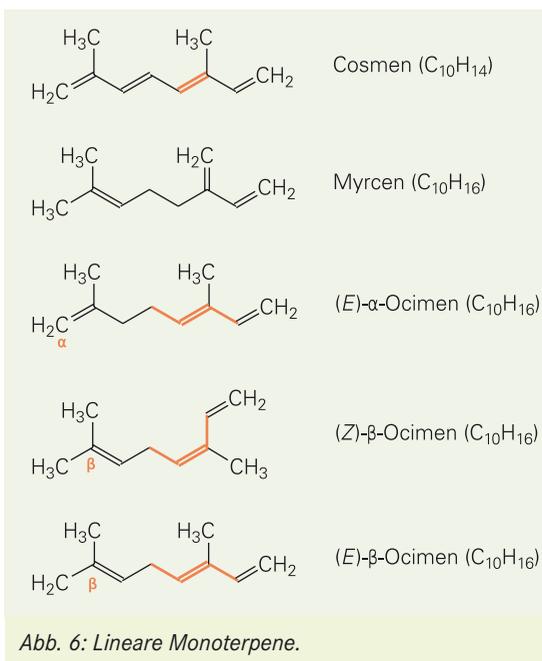


Abb. 6: Lineare Monoterpen.

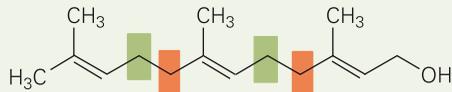
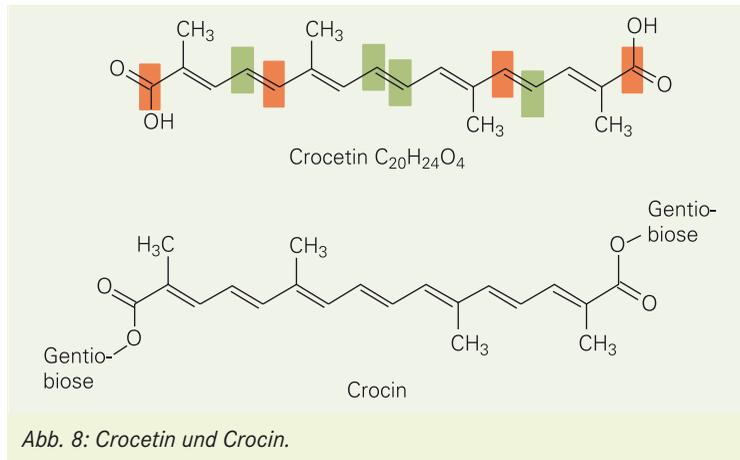
Abb. 7: Farnesol, E/E-Form, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O.

Abb. 8: Crocetin und Crocin.

cee *Cosmos bipinnatus* zu 20 bis 40%; daher auch der Name. Myrcen und Ocimen sind isomere Monoterpene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) mit je drei Doppelbindungen, aber der gleichen Verknüpfungsart wie Cosmen (Abb. 6). **Myrcen** ist Bestandteil verschiedener etherischer Öle und macht 95% des Öles der Sitka-Fichte (*Picea sitchensis*) aus. **Ocimen** liegt als Isomerengemisch vor und ist enthalten im Lavendelöl (*Lavandula officinalis*), im Basilikumöl (*Ocimum basilicum*) und im Öl der Studentenblume (*Tagetes minuta*). Die Strukturformeln der drei Ocimene bieten Gelegenheit, die Begriffe *E* und *Z* am praktischen Beispiel zu erläutern. An der Doppelbindung des rot markierten C=C-C hat die CH=CH<sub>2</sub>-Gruppe Priorität gegenüber der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Im (*E*)- $\alpha$ -Ocimen und (*E*)- $\beta$ -Ocimen weisen beide Kettenglieder am C=C auf entgegengesetzte Seiten, daher *E* (entgegengesetzt). Im (*Z*)- $\beta$ -Ocimen stehen beide Kettenglieder auf der gleichen Seite an der Doppelbindung, deshalb *Z* (zusammen).  $\alpha$  bedeutet, dass sich die erste Doppelbindung des Moleküls, von links her betrachtet, am C-1 befindet;  $\beta$  steht entsprechend für die erste Doppelbindung am C-2. **Farnesol** (C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O) ist durch zweimalige Kopf-Schwanz-Verknüpfung aus drei Isopren-Einheiten aufgebaut (Abb. 7). Das

nach Maiglöckchen duftende Sesquiterpen kommt in Moschuskörnern und den etherischen Ölen der Lindenblüten und der namengebenden *Acacia*

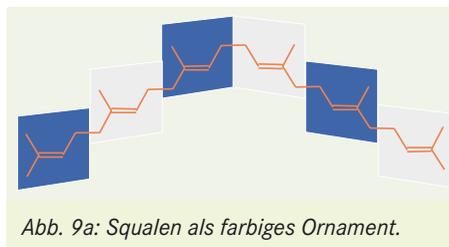


Abb. 9a: Squalen als farbiges Ornament.

*farnesiana* vor, wirkt bei Hummeln als Pheromon und ist als Pyrophosphat Edukt anderer Sesquiterpene und des Squalens. **Crocetin** (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Abb. 8) ist aus vier Isopren-Einheiten aufgebaut. Das Diterpen ist als

Aglykon im Glykosid Crocin, dem gelben Farbstoff des Safrans (Blütennarben von *Crocus sativus*) enthalten, in dem seine beiden Carboxylgruppen mit je einem Molekül Gentiobiose verknüpft sind.

Der aufmerksame Betrachter der Strukturformel erkennt den Bauplan, der einmal eine Kopf-Kopf- und zweimal eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung enthält. Die Biogenese ist allerdings etwas komplizierter. Crocetin ist eine Carotinoid-Säure, die aus Carotinoiden durch oxidativen Abbau von beiden Molekülen gegen die Molekülmitte entsteht. Auf diese Weise wird sowohl aus symmetrischen wie auch aus asymmetrischen Molekülen ein „spielkartensymmetrisches“ Produkt gebildet.

**Squalen** (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>, Abb. 9 und 9a), das sechs Isoprene in sich vereint, wurde zuerst aus Fischleberölen isoliert, später auch in Pflanzenölen und menschlichem Fett nachgewiesen. Dieses wichtige lineare Triterpen ist Zwischenprodukt aller zyklischen Triterpenoide und somit auch der Steroide. Beim aufmerksamen Betrachten der Strukturformel kann man erkennen, dass zwei zweimal Schwanz-Kopf-verknüpfte Sesquiterpen-Einheiten durch eine Schwanz-Schwanz-

Verknüpfung zu einem Triterpen geworden sind. Da um die zentrale C-C-Einfachbindung freie Drehbarkeit herrscht, kann das Molekül u.a. zwei Konformationen bilden, von denen die eine „Spielkartensymmetrie“, die an-

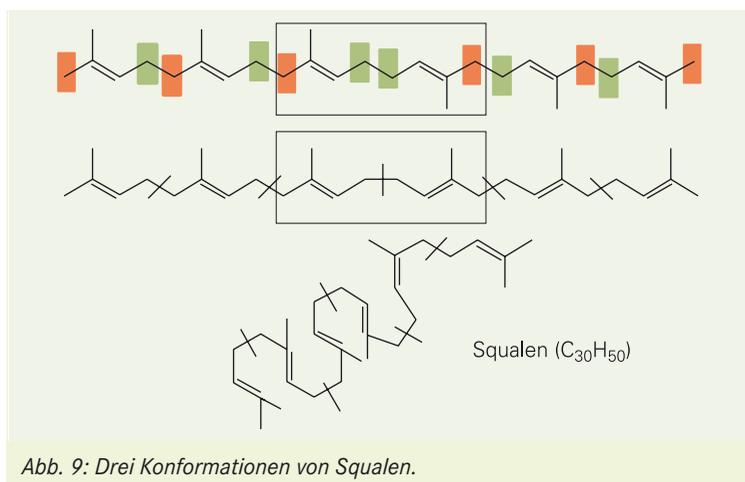
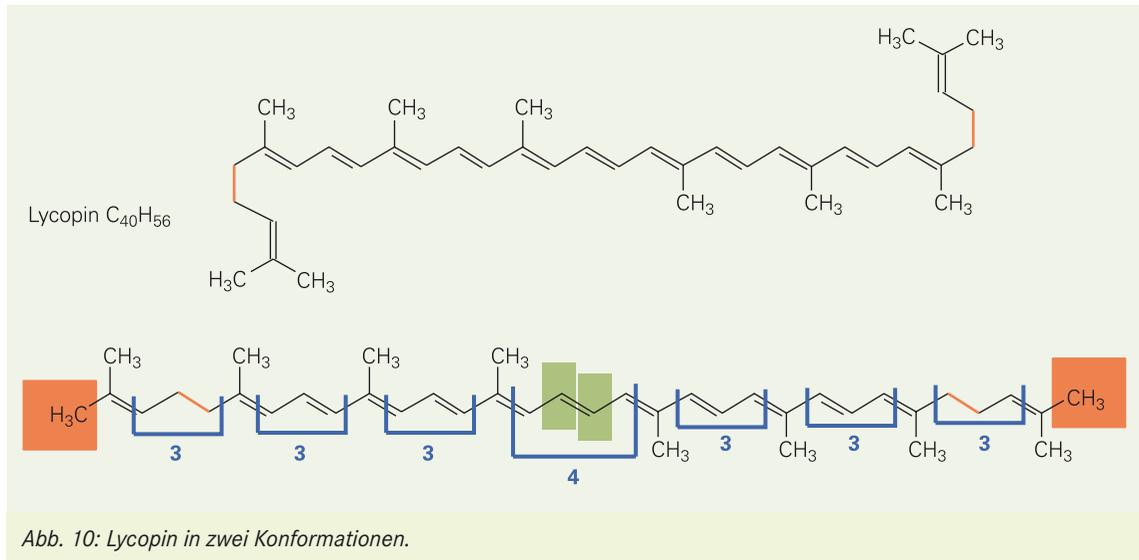


Abb. 9: Drei Konformationen von Squalen.



dere Spiegelsymmetrie aufweist (Abb. 9 oben bzw. Mitte). Eine weitere Konformation (Abb. 9 unten), die neben den fünf *E*-Konfigurationen eine *Z*-Position aufweist (2. Position von rechts), wird temporär bei der Biosynthese der Steroide durchlaufen.

**Lycopin** ( $C_{40}H_{56}$ , Abb. 10) ist ein lineares, aus acht Isopren-Modulen aufgebautes Tetraterpen, das wie Squalen an zentraler Stelle eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung aufweist, während rechts und links davon je drei Schwanz-Kopf-Verknüpfungen zu sehen sind. Da die Kette fast durchgehend konjugiert ist – nur peripher ist an zwei äquidistant gegenüberliegenden Positionen je eine Doppelbindung durch Hy-

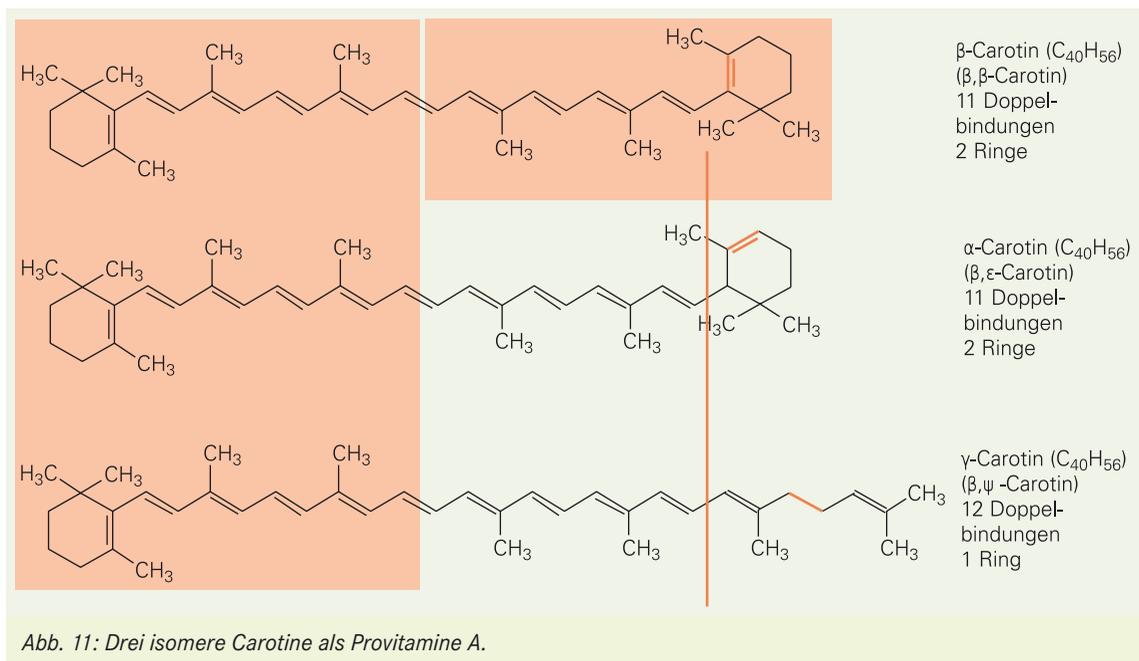
drierung verschwunden (rot markiert) –, weist das Molekül „Spielkartensymmetrie“ auf. Nutzt man die freie Drehbarkeit um diese beiden C–C-Einfachbindungen, so lässt sich eine Konformation bilden, aus der die strukturelle Verwandtschaft zum Betacarotin und anderen Carotinoiden zu erkennen ist.

Lycopin ist hauptsächlich in Tomaten (*Lycopersicon esculentum*) enthalten, weniger in anderem Gemüse und Obst. Dem  $\beta$ -Carotin ist es zweifach überlegen, was das Quenchen von Singulett-Sauerstoff anbelangt. Im menschlichen Blutserum ist neben  $\beta$ -Carotin das Lycopin am häufigsten anzutreffen. Fett-Malabsorption beeinträchtigt die

intestinale Resorption des lipophilen Moleküls. Auch Ballaststoffe wie Cellulose, Pektine, Guar, Alginate, Weizenkleie senken die Plasmakonzentration. Poetisch formuliert sind Carotinoide **faszinierend, funktionell und förderlich**.

**Faszinierend** ist ihre molekulare Struktur aus 40 C-Atomen mit der Anhäufung konjugierter Doppelbindungen, die für die herrlichen gelben, orangeroten und leuchtend roten Farbtöne verantwortlich sind; in Pflanzen, insbesondere in Früchten und Blüten, aber auch in Tieren sind sie in der Natur erstaunlich weit verbreitet, z. B.:

**Früchte:** Aprikose, Granatapfel, Grapefruit, Guave, Hagebutte,



## Zwischenfrage

**Was sind Carotine und was sind Carotinoide?**

Carotine sind 11- bis 12-fach ungesättigte Tetraterpene der Summenformel  $C_{40}H_{56}$ . Bekannt sind drei Isomere,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotin, die sich in einer der beiden Endgruppen unterscheiden (Abb. 11). Da Carotine Polyene sind, nennt man sie heute meist Carotene.

Carotinoide ist die Sammelbezeichnung für Carotine und Xanthophylle, d.h. für reine Tetraterpen-Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Tetraterpene (Abb. 12). Carotinoide können von Pflanzen und Mikroorganismen synthetisiert werden, von Menschen (gemeint ist der menschliche Organismus) und Tieren nicht. Derzeit sind über 700 Carotinoide bekannt. Anstelle von Xanthophyllen spricht man auch von Oxy-Carotinoiden.

Mandarine, Mango, Nektarine, Orange, Pfirsich, Sanddornbeeren, Wassermelone.

**Blüten:** Ringelblume, Rosen, Stiefmütterchen, Studentenblume (s. u.), Veilchen.

**Gemüse:** Broccoli, Grünkohl, Karotten, Kopfsalat, Kürbis, Mais, Paprika, Pfifferlinge, Rosenkohl, Spinat, Tomate, Weißkohl, Wirsing.

**Tiere und Tierprodukte:** Die gelbe Farbe des Eidotters, der

Butter, des Fleisches besonders glücklicher Hühner, die Rotfärbung einiger Fische wie Goldfisch, Red Snapper, Meeresbrassen, die Farbe der Lachsmuskulatur, die Rotfärbung der Crustaceen beim Erhitzen (Krabbe, Hummer), die rosarote Färbung der Flamingofedern oder das leuchtende Rot der Marienkäfer gehen ebenfalls auf Carotinoide zurück, die von den Tieren nicht selbst gebildet, sondern mit der Nahrung aufgenommen werden.

**Herbstfärbung:** Carotinoide kommen auch in vielen dunkelgrün erscheinenden Blättern vor, wobei ihre Farbe vom Grün des Chlorophylls überlagert ist. Wenn die Pflanzen und Bäume im Herbst kein weiteres Chlorophyll mehr bilden und das vorhandene Chlorophyll langsam abgebaut wird, treten die stets präsenten Carotinoide hervor, was die reizvolle Laubfärbung im Herbst verursacht.

**Funktionell:** Wozu produziert die Natur so viele carotinoide Pigmente und dies in so großen Mengen? Carotinoide sind an der Photosynthese beteiligt, bilden zusammen mit Chlorophyll das „Lichtsammlersystem“ und schützen dieses System sowie die pflanzlichen Gewebe vor der photooxidativen Zerstörung. In Blüten und Blättern sind sie Lockfarben für Tiere.

**Förderlich:** Für den Menschen zählen die Carotinoide zu den essenziellen Mikronährstoffen.



„Herbstfärbung“.  
Radierung, handkoloriert, H. Roth  
1983/2004.

Neben der erwähnten Funktion als Provitamine A ist es vor allem die antioxidative Wirkung, die einer Zerstörung biologisch wichtiger Moleküle und Gewebestrukturen vorbeugt. Sonnenlicht, radioaktive Strahlen, körpereigene Abwehrprozesse, aerobe Stoffwechselreaktionen und photobiologische Effekte verur-

## Zwischenfrage

**Sind alle Carotinoide als Provitamine A zu betrachten?**

Nein! Nur  $\beta$ -Carotin und solche Carotine oder Carotinoide, deren eine Molekülhälfte identisch ist mit den beiden gleichen Molekülhälften des  $\beta$ -Carotins, fungieren als Provitamine A (Abb. 11 und 12).

sachen die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) im menschlichen Körper. Carotinoide schützen gegen photooxidative Schäden, weil sie Radikalfänger sind und den angeregten Singulett-Sauerstoff quenchen. In verschiedenen Geweben des Menschen sind neben  $\beta$ -Carotin, abhängig von der Ernährung, eine Reihe weiterer Carotinoide zu finden, hauptsächlich  $\alpha$ -Carotin, Lycopin, Zeaxanthin, Lutein und  $\beta$ -Cryptoxanthin. Lutein und Zeaxanthin bilden zusammen das makuläre Pigment auf der Netzhaut des Auges. Carotinoide induzieren auch die interzelluläre Kommunikation. Kehren wir zurück zu den strukturellen Betrachtungen. Außer dem  $\beta$ -Carotin, das an der rötlichen Färbung der Karotten „schuld“ ist und der ganzen Ver-



Gelbe und rote Paprika – farbliche Variationen von Carotinoiden.

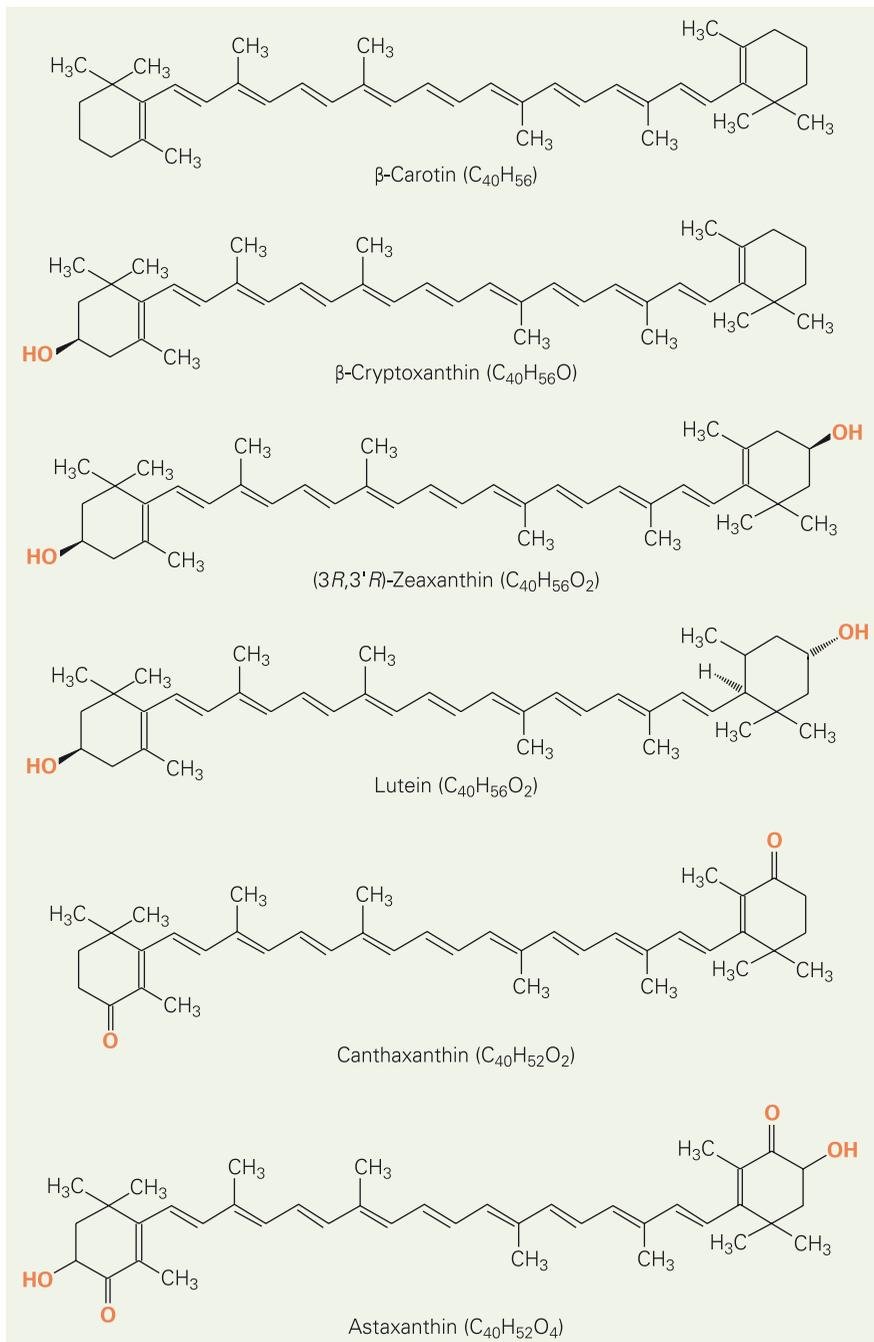


Abb. 12: Fünf Carotinoide im Vergleich mit  $\beta$ -Carotin.

bindungsklasse seinen Namen gegeben hat, existieren neben zahlreichen nicht symmetrischen Carotinoiden weitere symmetrische Vertreter. Zu den wichtigsten Carotinoiden zählen

- $\alpha$ -Carotin (Abb. 11),  $\beta$ -Carotin (Abb. 11 und 12),  $\beta$ -Cryptoxanthin (Abb. 12), Lycopin (Abb. 10), Lutein und Zeaxanthin (Abb. 12),
- Astaxanthin und Canthaxanthin (Abb. 12).

Die obere Gruppe von sechs Carotinoiden ist für die menschliche Ernährung bedeutsam und

kann im Blutserum und Plasma nachgewiesen werden. Die letz-

Tomatenpaste, Tomatenpüree wesentlich besser als aus fri-

ten beiden werden als kommerzielle Nahrungsergänzungsmittel dem Tierfutter zugesetzt.

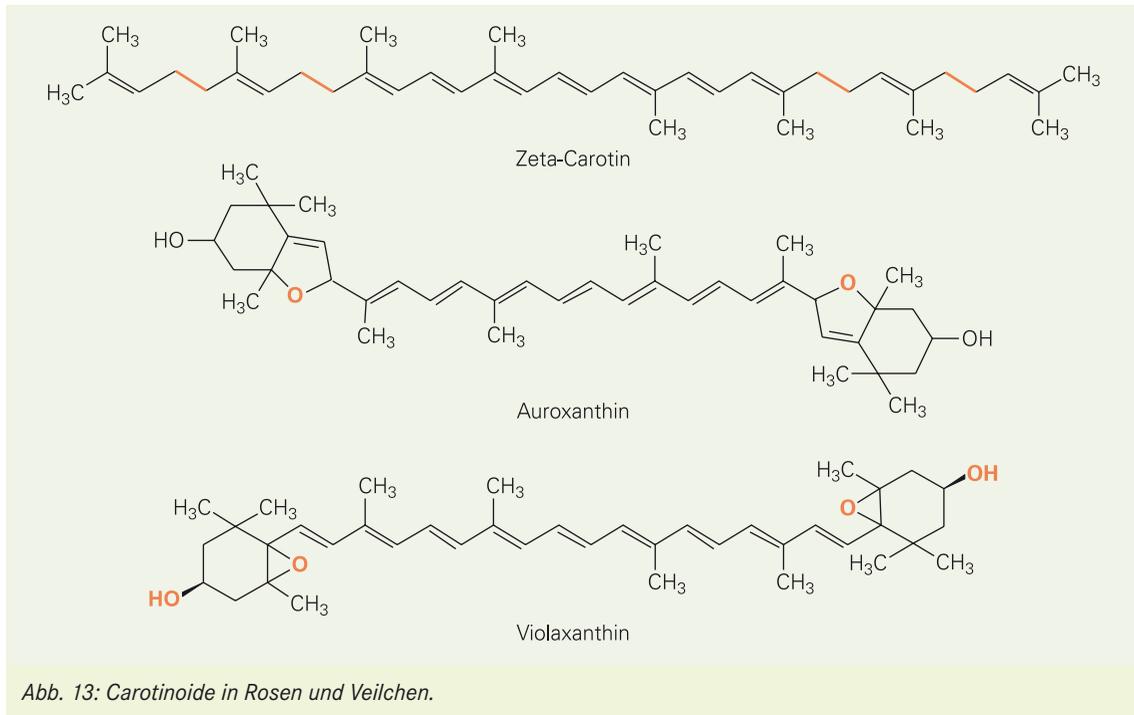
**$\alpha$ -Carotin** (Abb. 11) findet man nur in geringen Mengen neben  $\beta$ -Carotin in der pflanzlichen Nahrung.

**$\beta$ -Carotin** (Betacaroten; Abb. 11 und 12) ist eines der häufigsten nativen Carotinoide und ein prominentes Beispiel für *all-trans*-konjugierte Polyene. Es dient uns – mit der Nahrung aufgenommen – als Provitamin A. Tatsächlich führt die oxidative Biotransformation im menschlichen Körper zu zwei identischen Molekülen (*all-trans*-Retinal), die zu zwei Molekülen Vitamin A (*all-trans*-Retinol) reduziert werden. Das aus zwei identischen Hälften bestehende Molekül weist Spielkartensymmetrie auf.

**Bioverfügbarkeit:** Tomaten gelten als die wichtigsten Lieferanten der am meisten konsumierten Carotinoide, nämlich Lycopin und  $\beta$ -Carotin. Interessanterweise ist die Bioverfügbarkeit dieser Nahrungsergänzungstoffe aus Zubereitungen wie Tomatenketchup,

### apropos

Werden Flamingos in Gefangenschaft gehalten und nicht mit ausreichenden Mengen an carotinoidhaltigen Garnelen gefüttert, so verlieren sie sukzessive ihre schöne Farbe und verblassen. Auch Lachse, die in Gefangenschaft aus dem Ei schlüpfen und dort aufwachsen, können unter Carotinoidmangel leiden. Sie sehen dann deutlich blasser aus, als es der Konsument gewohnt ist, und lassen sich daher schlechter vermarkten. Also gibt man ihnen Carotinoide als Futterergänzung! Damit die Lachse ferner im Vergleich mit den Wildlachsen nicht zuviel Fett ansetzen, sondern eine optimale Muskelqualität entwickeln, lässt man sie zur „sportlichen Ertüchtigung“ in Gegenstromanlagen schwimmen.



schen Tomaten, abgesehen von den höheren Konzentrationen.  **$\gamma$ -Carotin** (Abb. 11) mit nur einem ringförmigen Moleküle, das den Enden von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin entspricht, und einem linearen Moleküle kommt nur in relativ geringen Konzentrationen neben den beiden isomeren Carotinen vor.

**$\beta$ -Cryptoxanthin** (Abb. 12) ist einseitig hydroxyliert. Es kommt im gelben Mais, im Eidotter, in Kürbiskernen und in den Früchten der Judenkirsche (Kapstachelbeere, *Physalis peruviana*) vor.

**Lutein** (Abb. 12), das ebenfalls asymmetrisch konstruiert ist, gehört zu den am meisten verbreiteten Blattfarbstoffen, ist im Eidotter enthalten, dem es zusammen mit dem isomeren Zeaxanthin die gelbe Farbe verleiht, und zeigt keine Provitamin-A-Aktivität.

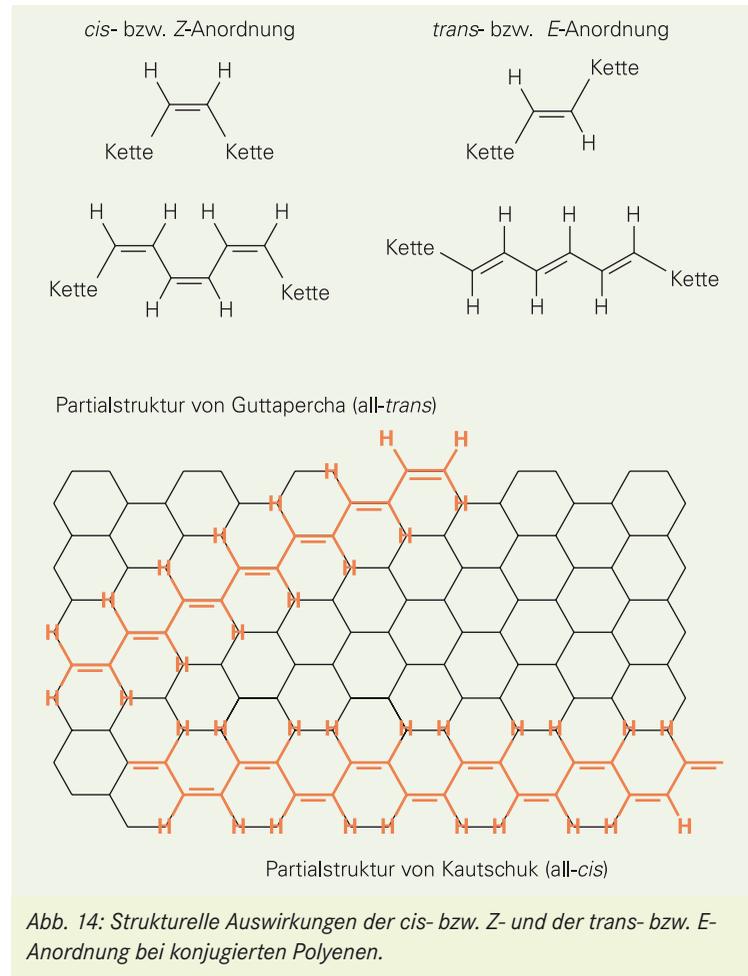
**Zeaxanthin** (Abb. 12) unterscheidet sich vom Betacarotin durch zwei symmetrisch angeordnete Hydroxylgruppen und behält dadurch die Spielkartensymmetrie. Es verursacht zusammen mit anderen Carotinoiden die goldgelbe Farbe des Mais (*Zea mays*) und ist als Farbkomponente auch enthalten im Eigelb, in Orangen und in Mangofrüchten.

**Astaxanthin** (Abb. 12) ist rosa-

rot und unterscheidet sich vom Betacarotin durch zwei Carbonyl- und zwei Hydroxyl-Funktionen. Es weist ebenfalls Spielkartensymmetrie auf, stellt eine

wesentliche Farbkomponente des Lachses dar und ist in kaschierter Form in Crustaceen enthalten.

Dass Krebse, Garnelen, Hummer



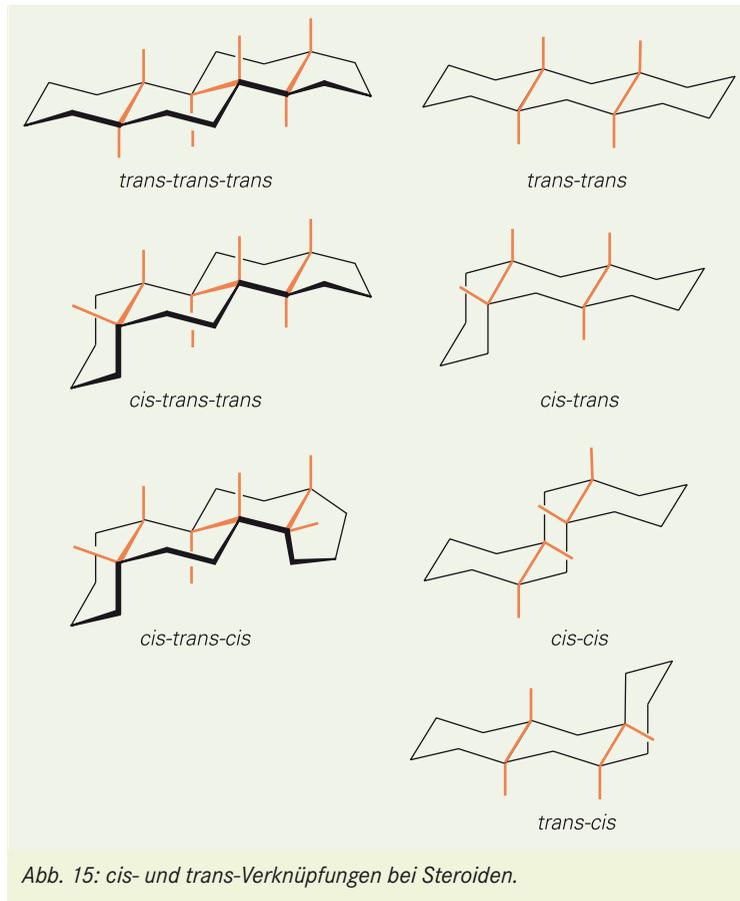


Abb. 15: cis- und trans-Verknüpfungen bei Steroiden.

und Langusten im kalten Wasser, in dem sie ja leben, nicht schon rosarot erscheinen, liegt daran, dass die in ihnen vorhandenen Carotinoide von Peptiden bzw. Proteinen eingeschlossen sind, wodurch dunkle Farbtöne entstehen. Beim Erhitzen durch Kochen, Braten oder Grillen tritt Dissoziation ein, sodass die Schalentiere die bekannte hellrote Färbung annehmen; sie werden erst dann – wie der Volksmund sagt – „rot wie ein Krebs“.

**Canthaxanthin** (Abb. 12) unterscheidet sich vom Betacarotin nur durch zwei symmetrisch angeordnete Carbonylgruppen und behält dadurch die Spielkartensymmetrie. Es kommt im Pfifferling vor (*Cantharellus cibarius*), von dem auch sein Name abgeleitet ist.

In den 70er Jahren war Canthaxanthin in verschiedenen peroralen Bräunungsmitteln enthalten. Nach hochdosierter Einnahme über einen längeren Zeitraum wurden in der Netzhaut der „User“ kristalline Ablagerungen beobachtet, woraufhin diese Mittel aus dem Handel genommen wurden. Wie die Carotine (E 160a)

ist auch Canthaxanthin (E 161g) als roter Zusatzstoff zugelassen.

**Carotinoide in Blüten:** Obwohl die prächtigen roten und blauen Farben der Blumen vorwiegend durch Anthocyane hervorgerufen werden, sind die Verursacher gelber bis gelbroter Blütenfarben vorwiegend Carotinoide. Eine wesentliche Quelle für die Gewinnung von Lutein stellen die Blüten der Studentenblume (*Tagetes erecta*) dar. Carotinoide, die in Rosen und Veilchen anzutreffen sind, werden in Abbildung 13 gezeigt.

Nun wollen wir uns wieder dem eigentlichen Thema zuwenden, der molekularen Ästhetik. Der Begriff ist ja vom griechischen *αισθητικός* (aisthetikos) = wahrnehmend abgeleitet.

### Cis-trans-Vorstellung

Fragen wir also, was der unvoreingenommene und durch keine Sachkenntnis getrübe Betrachter bei der Anwendung des *cis-trans*-Terms sinnlich wahrnehmen kann. Er sieht, dass die mit *cis* gekennzeichneten Moleküle oder Molekülteile gewinkelt

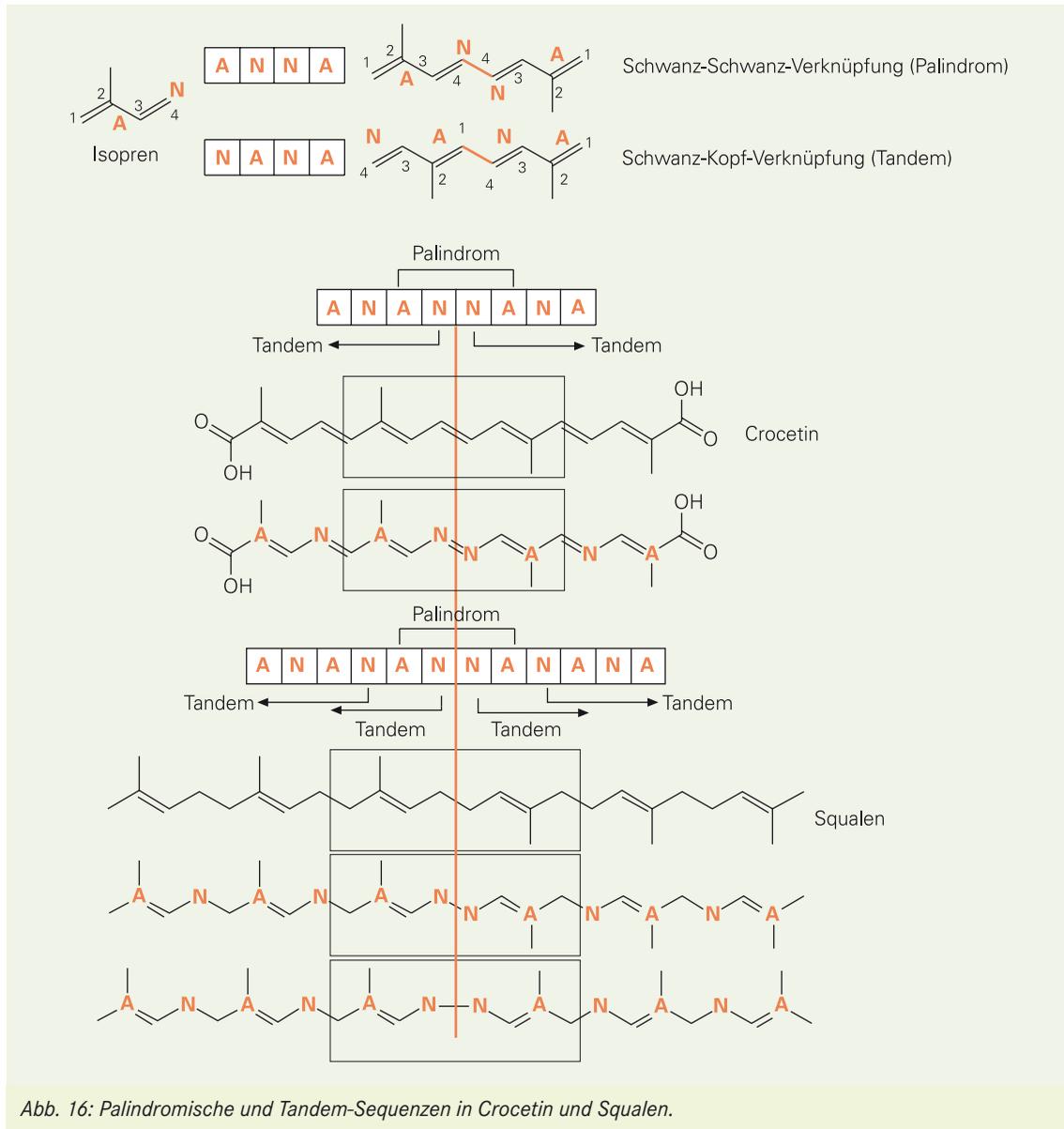
sind und die mit *trans* betitelten eine linear gestreckte Gestalt aufweisen. Besonders anschaulich ist das bei den Alkenen (Olefinen) mit ihrem regelmäßigen Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen (Abb. 14). Das gleiche Phänomen zeigt sich bei der Verknüpfung von zyklischen Kohlenwasserstoffen und ist gut bei den Steroiden zu beobachten: *Cis* bedeutet auch hier, dass die beiden an der Verknüpfungsstelle befindlichen H-Atome in die gleiche Richtung zeigen, sodass der Molekülteil gewinkelt ist; *trans* bedeutet das Gegenteil (Abb. 15; H–C–C–H ist rot markiert).

Da die Steroide in ihrer Grundstruktur bereits ein bis zwei Verzweigungen (Methylgruppen) enthalten, sei das Phänomen vereinfacht anhand von drei miteinander kondensierten Cyclohexanringen verdeutlicht:

**Kopf-Schwanz und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung:** Verdoppelt man ein Molekül oder ein Molekülteil in linearer Weise, so entstehen Dimerisate, die entweder dem Muster ANNA (Palindrom) oder dem Muster NANA (Tandemprinzip) entsprechen.

Nehmen wir das Isopren als Monomer und bezeichnen wir den „Kopf“, genauer gesagt das C-2, mit A und den „Schwanz“, d. h. das C-4, mit N, so erhalten wir bei der Schwanz-Schwanz-Verknüpfung ein Palindrom-Muster, bei der Kopf-Schwanz-Verknüpfung ein Tandem-Muster (Abb. 16). Wenn wir solche Überlegungen beispielsweise auf das Crocetin und das Squalen anwenden, so ist leicht festzustellen, dass der mittlere Teil der Moleküle durch eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zustande gekommen ist und dem Muster ANNA entspricht, während die beiden flankierenden Molekülteile jeweils durch einmalige oder zweimalige Kopf-Schwanz-Verknüpfung entstanden sind und dem NANA-Muster entsprechen. Da die flankierenden Teile spiegelbildlich angeordnet sind, stellen die Moleküle in ihrer Gesamtheit molekulare Palindrome dar (Abb. 16).

Als kleinen Schönheitsfehler könnte man anführen, dass je-



weils eine Molekülhälfte gegenüber der anderen auf dem Kopf steht. Diese Einschränkung gilt jedoch nur für das durchkonjugierte Crocetin. Dagegen kann diese (üblicherweise formulierte) Konformation beim Squalen so umgewandelt werden, dass alle Methylgruppen auf der gleichen Seite des gestreckten Moleküls stehen (Abb. 16); das ist wegen der zentralen, frei drehbaren C–C-Einfachbindung möglich. Eine weitere ästhetische Spitzfindigkeit ergibt sich aus dem Vergleich der Positionen von Methylgruppen und Doppelbindungen. Das soll an den fünf Prototypen durchexerziert werden, die in Abbildung 17 mit teilweise spezieller Bezifferung wiedergegeben sind. Im Farne-

sol soll aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den anderen Typen die rote Bezifferung gelten, im  $\beta$ -Carotin wollen wir die ringförmigen Teile außer Acht lassen und nur die rot bezifferte, durchkonjugierte Kette betrachten. Es resultieren die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse, was die Positionen der Methylgruppen und der Doppelbindungen angeht. Rot markiert sind die übereinstimmenden Positionen, grün markiert die um eine Position verschiedenen.

Beim Farnesol hängt es von der Zählrichtung ab, ob sich die Methylgruppen und die (nach der

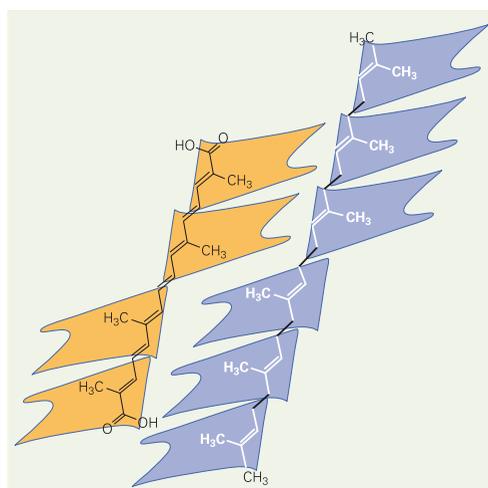
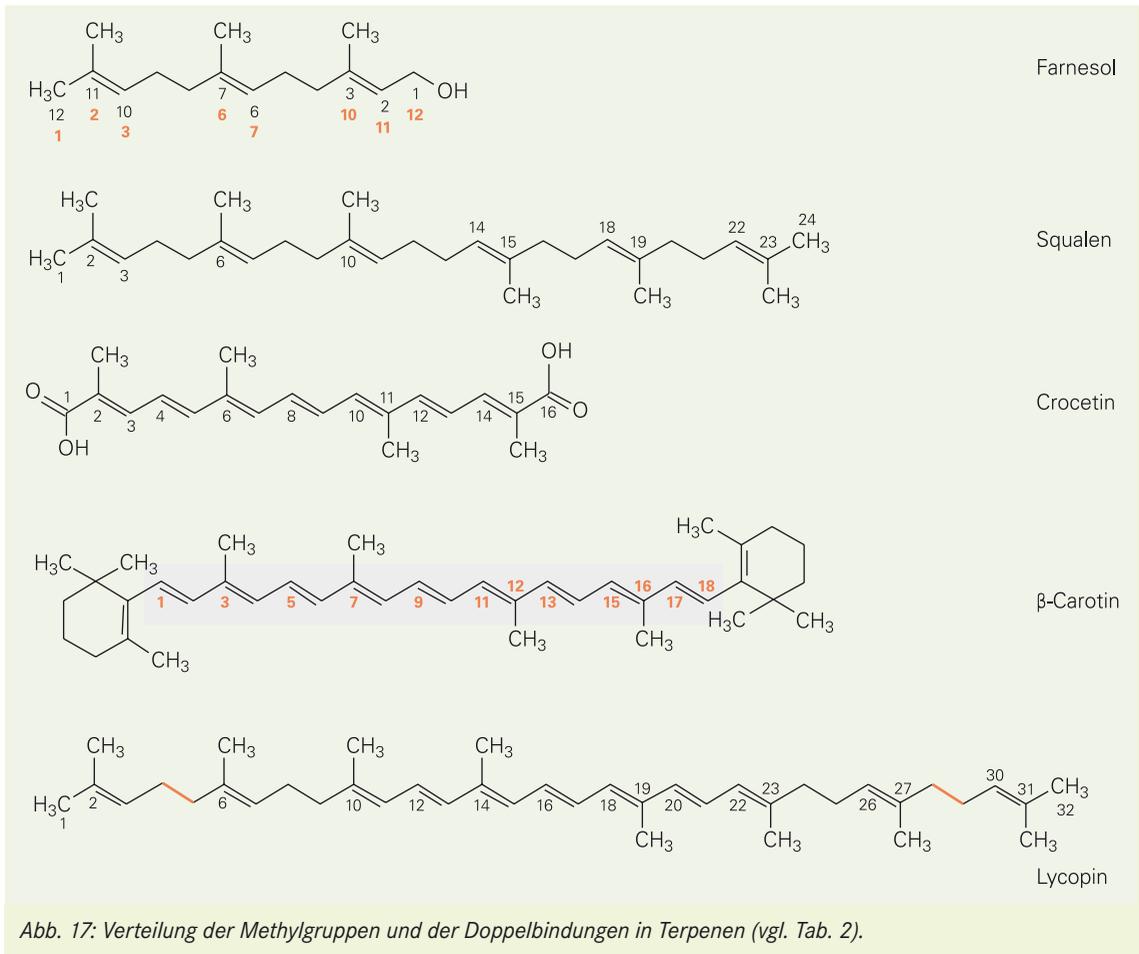


Abb. 17a: Crocetin und Squalen.



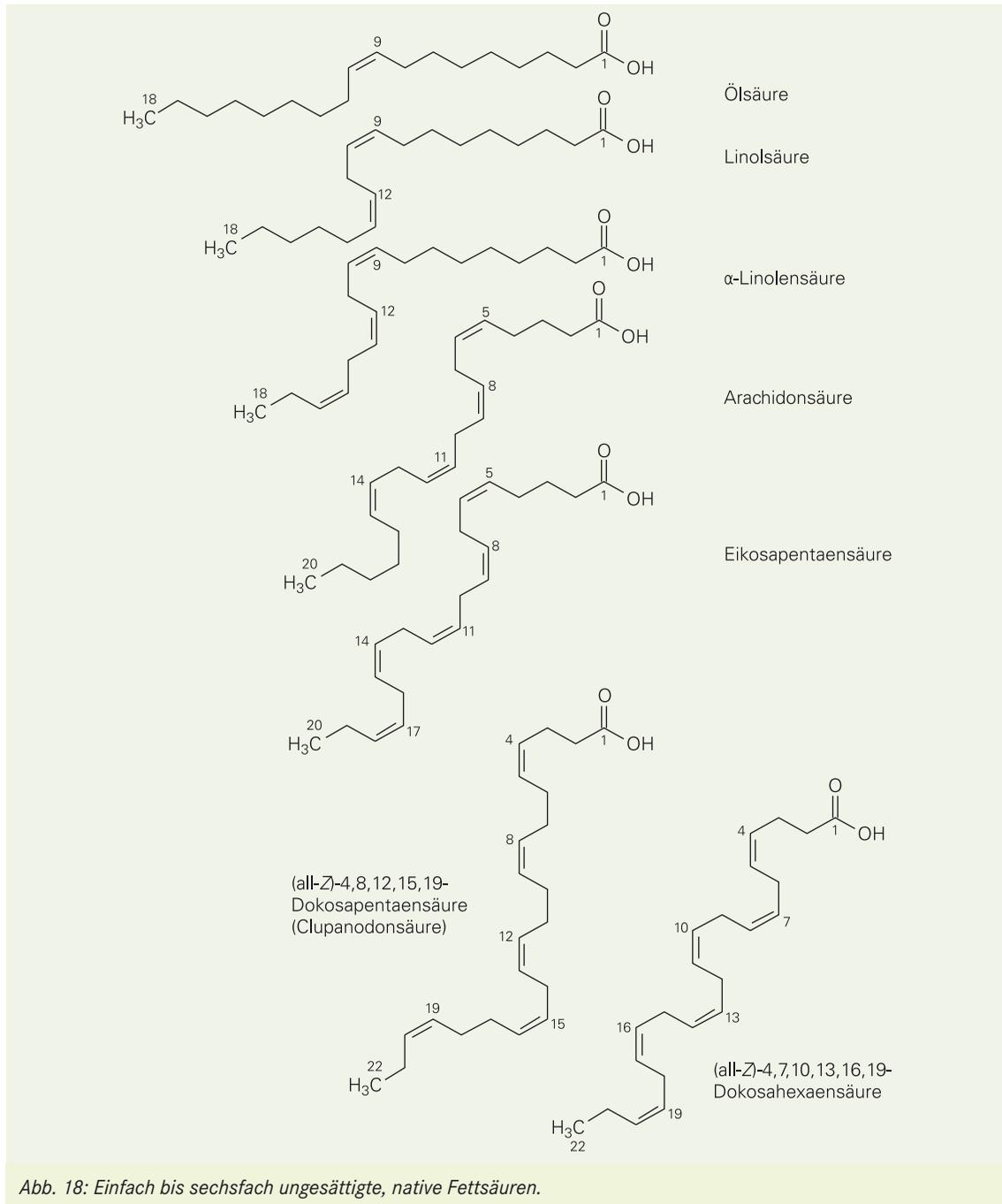
niedrigeren Ziffer lokalisierten) Doppelbindungen in gleichen Positionen befinden. Die Zählweise wird hier durch die funktionelle OH-Gruppe (am C-1) bestimmt. Bei den anderen Terpenen müssen wir feststellen, dass in den linken Molekülhälften die Positionen der Methylgruppen und der Doppelbindungen überein-

stimmen, in den rechten Hälften um je eine Position verschoben sind. Das beruht auf der spiegelbildlichen Anordnung der beiden Hälften und besagt, dass sie Schwanz-Schwanz-verknüpft sind, während die Flanken von links oder rechts beginnend jeweils durch Kopf-Schwanz-Verknüpfungen zustande gekommen sind.

Grafisch ist diese Situation für Crocetin und Squalen in Abbildung 17a festgehalten. Kommen wir jetzt noch einmal auf die eingangs gestellte Frage zurück, ob der *trans*-Term auch auf molekularer Ebene über den *cis*-Term dominiert, wie er es in unserer Sprache tut. Bei den Terpenen ist dies zweifellos und bei den Steroiden weitgehend der Fall. Doch wie sieht es in anderen Verbindungsklassen aus? Naturstoffe mit olefinischen Doppelbindungen sind die ungesättigten Fettsäuren. Hier dominiert die *cis*-Anordnung. Die nativen, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA, Polyunsaturated Fatty Acids) in unserer Nahrung besitzen alle *Z*-substituierte Doppelbindungen und weisen dadurch eine starke Winkelung auf (Abb. 18). Sie sind wichtige Bestandteile unserer Zellmembranen und sind für deren fluide Struktur mitverantwortlich. ◀

**Tab. 2: Positionen der Doppelbindungen (D) und der Methylgruppen (M) in Terpenen (vgl. Abb. 17)**

		linke Seite	Mitte	rechte Seite
<b>Farnesol</b>	D	2 6 10	oder	2 6 10
	M	2 6 10		3 7 11
<b>Squalen</b>	D	2 6 10		14 18 22
	M	2 6 10		15 19 23
<b>Crocetin</b>	D	2 4 6	8	10 12 14
	M	2 6		11 15
<b>β-Carotin</b>	D	1 3 5 7	9	11 13 15 17
	M	3 7		12 16
<b>Lycopin</b>	D	2 6 10 12 14	16	18 20 22 26 30
	M	2 6 10 14		19 23 27 31



### Literatur

[1] Walter Karrer: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1958.

**Astaxanthin:** Acta Chem. Scan. Ser B 28, 730 (1974) und Helv. Chim. Acta, 64, 2405 (1981).

**Canthaxanthin:** Zechmeister 51, 195f. und Straub et al.: Key to Carotenoids (2), S. 129, 380. Birkhäuser Verlag, Basel 1987.

**Carotine:** Carotinoide, Editio Cantor, Aulendorf 1989.

**Corticocin:** J. Chem. Soc. 1954, 3217.

**Cosmen:** [1], Nr. 33 [CAS 460-01-5].

**Croctin:** Helv. Chim. Acta 58, 1608 (1975) und 62, 1944 (1979).

**Cryptoxanthin ( $\beta$ -Cryptoxanthin):** [1], Nr. 1837 [CAS 472-70-8].

**Farnesol:** Phytochemistry 28, 3469 (1990) und 33, 1203 (1994).

**Lutein:** [1], Nr. 1844 [CAS 1217-40-2].

**Lycopin:** [1], Nr. 1818 [CAS 502-62-5].

**Myrcen:** Phytochemistry 13, 2167 (1974).

**Ocimen:** Helv. Chim. Acta 43, 1619 (1960).

**PUFA:** Die Anregung, Z-konfigurierte PUFA gewinkelt zu schreiben, wie es ihrer wahren Gestalt entspricht, und nicht die gestreckte Form zu benutzen, die in der Literatur meistens zu finden ist, verdanke ich Herrn Prof. Dr. R. Schubert, Pharmazeutische Technologie, Freiburg.

**Squalen (und Biosynthese des Ergosterols):** Med. Chem und Phytochemistry 27, 628 (1988)

**Violaxanthin:** [1], Nr. 1482 [CAS 126-29-4].

**Zeaxanthin:** [1], Nr. 1839 [CAS 144-68-3].

### Verfasser



Prof. Dr. rer. nat.  
Dr. h. c. Hermann J. Roth  
Friedrich-Naumann-Str. 33,  
76187 Karlsruhe  
www.h-roth-kunst.com  
info@h-roth-kunst.com