

- [33] *J. P. Wilson*, *J. chem. Physics* **53**, 467 (1970).  
 [34] *J. A. Zoltewicz & H. L. Jacobson*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 189.  
 [35] *J. A. Zoltewicz & L. W. Deady*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2765 (1972).  
 [36] *E. G. Sauer, P. J. Bray, R. A. Marino & T. Oja*, *J. chem. Physics* **57**, 3807 (1972); *Chem. Comm.* **1970**, 937, 1011; *J. Hine & P. D. Datsun*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 6998 (1972) and references cited in these papers.

### 300. Absolute Konfiguration von $\beta, \epsilon$ -Carotin-2-ol, $\beta, \beta$ -Carotin-2-ol und $\beta, \beta$ -Carotin-2, 2'-diol<sup>1)</sup>

von **Richard Buchecker<sup>2)</sup>, Conrad Hans Eugster<sup>2)</sup>, Helge Kjösen<sup>3)</sup> und Synnøve Liaaen-Jensen<sup>3)</sup>**

(5. XI. 73)

*Summary.* By chemical degradation and application of the modified *Horeau* method the xanthophylls of *Trentepohlia iolithus*, namely **1a**, **2a** and **3a**, have been shown to possess the (2*R*, 6'*R*)-, (2*R*)-, and (2*R*, 2'*R*)-configurations respectively.

Die von der Grünalge *Trentepohlia iolithus* synthetisierten Xanthophylle (als Ester) sind bisher für normale, d.h. an C(3) bzw. C(3') hydroxylierte Carotinoide gehalten worden [1]. Vor kurzem wurde jedoch erkannt, dass sie in Wirklichkeit neuartige, an C(2) bzw. C(2') hydroxylierte  $\beta, \beta$ - und  $\beta, \epsilon$ -Carotine darstellen [2]. Die volle spektrale [2] und chemische [3] Charakterisierung führte zu den Konstitutionen **1a** ( $\beta, \epsilon$ -Carotin-2-ol), **2a** ( $\beta, \beta$ -Carotin-2-ol) und **3a** ( $\beta, \beta$ -Carotin-2, 2'-diol). Auf die *R*-Chiralität von C(6') in **1a** liess sich durch Vergleich seiner CD.-Kurve mit derjenigen von  $\beta, \epsilon$ -Carotin [4–5] schliessen. Mit Hilfe der *Mills*'schen Regel [6] konnte zudem auf (2*R*)-Chiralität für **2a** und (2*R*, 2'*R*)-Chiralität für **3a** geschlossen werden [2] [7]. Da die Anwendung dieser Regel auf Carotinoide oder verwandte Verbindungen nur mit wenigen Beispielen (z. B. (–)-(*R*)-3-Methoxy- $\beta$ -ionon [8]) belegt ist und zudem Ausnahmen für ihre Gültigkeit bekannt sind (vgl. [9]), haben wir die Chiralität von **1**, **2** und **3** auf unabhängige Weise überprüft und sichergestellt.

Oxydativer Abbau der O-Acetylverbindungen eines Gemisches von **1a** und **2a** mit NiO<sub>2</sub>, analog dem bei Xanthophyll ( $\beta, \epsilon$ -Carotin-3, 3'-diol) angewandten Verfahren [8], lieferte zahlreiche Produkte, von denen die folgenden, für die Chiralität von **1**, **2** und **3** wesentlichen Verbindungen erwähnt werden:

(+)-(*R*)- $\alpha$ -*Ionon* (**4**) mit übereinstimmenden UV.<sup>4)</sup>- und Massenspektren, GC.-Retentionzeiten, jedoch enantiomerem CD. zu (–)-(*S*)- $\alpha$ -*Ionon* [8] [10].

$\epsilon$ -apo-11-*Carotinal* (**5**). MS.: *m/e* 218 (*M*<sup>+</sup>). – UV.: 286 nm. – CD.: 298 (+), 273 (+), 205 nm (+, Endabsorption), Kurve analog der von **4**, jedoch bathochrom verschoben.

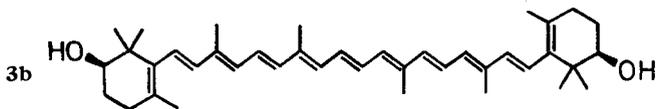
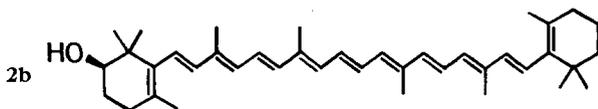
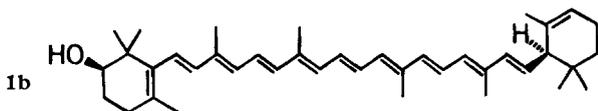
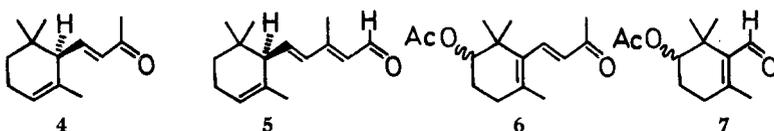
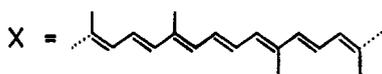
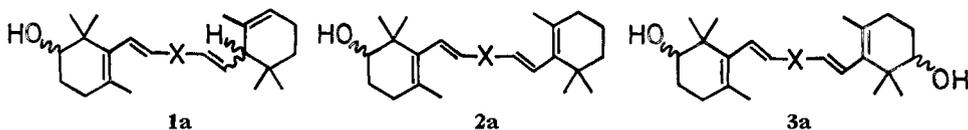
<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung; die ausführliche Arbeit wird in *Acta chem. scand.* erscheinen.

<sup>2)</sup> Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich.

<sup>3)</sup> Organic Chemistry Laboratories, Norwegian Institute of Technology, University of Trondheim, N-7034 Trondheim.

<sup>4)</sup> Die UV.-Spektren wurden in Äthanol aufgenommen und es werden die Werte von  $\lambda_{\max}$  angegeben.

2-Acetoxy- $\beta$ -ionon (**6**) MS.:  $m/e$  250 ( $M^+$ ), 235 ( $M-CH_3$ ), 190 ( $M-AcOH$ ), 175 ( $M-CH_3-AcOH$ ). - UV.: 286 nm. - CD.: 370-320 (+), 290-260 (-), 250 (0), 240-200 nm (+, Endabsorption).



2-Acetoxy- $\beta$ -cyclocitral (**7**). MS.:  $m/e$  210 ( $M^+$ ), 195 ( $M-CH_3$ ), 150 ( $M-AcOH$ ). - UV.: 243 nm. - CD.: 363 (-), 342 (0), 315 (+), 282 (0), 250-240 (-), 233 (0), 200 nm (+, Endabsorption).

Mit Hilfe der modifizierten *Horeau*-Methode [11], bei der das nach Reaktion mit dem chiralen Alkohol im Überschuss vorhandene  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid zuerst mit (+)-(*R*)- $\alpha$ -Phenyläthylamin umgesetzt wird und hierauf die entstandenen diastereomeren Amide quantitativ gas-chromatographisch getrennt und bestimmt werden, konnten wir nachweisen, dass aus **2** das (*S,R*)-Amid im Überschuss entsteht. Kontrollexperimente wurden mit (-)-(*R*)-Menthol, Bezugsreaktionen mit Cyclohexanol ausgeführt.

Aus den geschilderten Experimenten folgt *R*-Chiralität für C(2) in **1a**, **2a**, **6** und **7** sowie für C(2') in **3a**, in Übereinstimmung mit den früheren Befunden [2] [7]. Den im Titel genannten Carotinoiden kommen daher die Strukturen **1b**, **2b** und **3b** zu.

Es ist bemerkenswert, dass die Chiralität von C(6') in **1b** derjenigen von sämtlichen bisher aufgeklärten, natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Iononderivaten ( $\alpha$ -Zeaxarotin,  $\delta$ -Carotin,  $\epsilon$ -Carotin,  $\alpha$ -Carotin, Semi- $\alpha$ -carotinon, Zeinoxanthin (=  $\alpha$ -Cryptoxanthin) [12], Crocoxanthin [12], Xanthophyll (=  $\beta$ ,  $\epsilon$ -Carotin-3,3'-diol) [8] [13-14], (+)-*cis*- $\alpha$ -

Iron<sup>5</sup>) [15], (+)-*trans*- $\alpha$ -Iron<sup>5</sup>) [15] entspricht. Man muss diese Tatsache einem, allen diesen Verbindungen gemeinsamen enzymatischen Cyclisationsmechanismus zuschreiben. Über die Chiralität der an C(2) durch die Isopentenylgruppe substituierten Carotinoide soll später berichtet werden [16].

Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich SA, Genève, für die Hilfe bei der präparativen Gas-Chromatographie, Herrn Prof. K. Grob, Universität Zürich, für die kombinierten G.C.-Massenspektren, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.434.71) und dem Norwegian Research Council for Science and Humanities (Grant No. D. 32.22-1) für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Tischer, Z. physiol. Chem. 243, 103 (1936).
- [2] H. Kjosén, N. Arpin & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 26, 3053 (1972).
- [3] G. Nybraaten & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 27 (1973), in Vorbereitung.
- [4] R. Buchecker & C. H. Eugster, Helv. 54, 327 (1971).
- [5] R. Buchecker & C. H. Eugster, Helv. 56, 1124 (1973).
- [6] J. A. Mills, J. chem. Soc. 1952, 4976.
- [7] S. Liaaen-Jensen, Pure and Appl. Chemistry 35, 81 (1973).
- [8] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, Chimia 25, 192 (1971).
- [9] G. Rybach, Chem. Commun. 1972, 1190.
- [10] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, Helv. 52, 1729 (1969).
- [11] C. J. W. Brooks & J. D. Gilbert, Chem. Commun. 1973, 194.
- [12] 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.
- [13] D. Goodfellow, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, Chem. Commun. 1970, 1578.
- [14] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, Chimia 26, 134 (1972).
- [15] V. Rautenstrauch & G. Ohloff, Helv. 54, 1776 (1971).
- [16] A. G. Andrewes, S. Liaaen-Jensen & G. Borch, Acta chem. scand., in Vorbereitung.

<sup>5</sup>) Aus Iris-Öl, das daneben auch (+)-*cis*- $\gamma$ -Iron mit identischer Konfiguration an C(6) enthält [15].

## 301. Isolierung und Strukturaufklärung von 11-Desacetoxy-wortmannin

von Walter Haefliger und Daniel Hauser

SANDOZ AG, Pharma Departement, Chemische Forschung, CH-4002 Basel

(8. XI. 73)

*Summary.* The structure of 11-desacetoxy-wortmannin (3), a new antiinflammatory metabolite of the fungus *Penicillium funiculosum* THOM, has been elucidated by physico-chemical methods and chemical correlation with wortmannin (1).

11-Desacetoxy-wortmannin (3) ist ein neues Stoffwechselprodukt mit stark entzündungshemmender Wirkung, das wir aus *Penicillium funiculosum* THOM isoliert haben [1]. Ursprünglich war dieser Pilzstamm aufgrund seiner Aktivität gegen *Candida albicans* und *Candida tropicalis* in unsere Untersuchungen einbezogen worden.

Hinweise auf die Konstitution des neuen Metaboliten ergaben sich aus der Ähnlichkeit der spektralen Daten mit denjenigen von Wortmannin (1) [2–3].