

### 183. Absolute Konfiguration von $\alpha$ -Doradexanthin und von Fritschiellaxanthin, einem neuen Carotinoid aus *Fritschiella tuberosa* IYENG.

von Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,  
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und Adolf Weber

Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg,  
Jungiusstrasse 6-8, BRD-2 Hamburg 36

(9.V.78)

---

Absolute Configuration of  $\alpha$ -Doradexanthin and of Fritschiellaxanthin, a New Carotenoid from  
*Fritschiella tuberosa* IYENG.

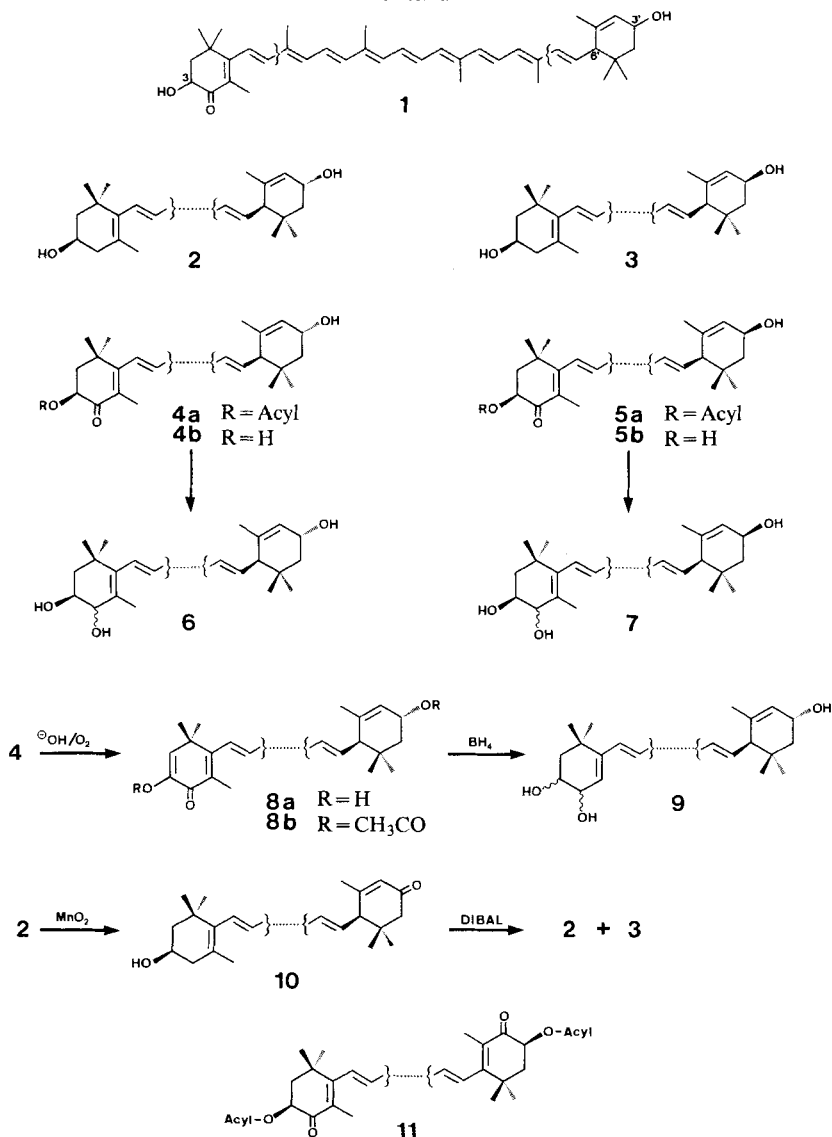
#### Summary

Fritschiellaxanthin, a new oxocarotenoid produced by the green alga *Fritschiella tuberosa* in a nitrogen-deficient medium is now shown to be (3*S*, 3'*R*, 6'*R*)-3, 3'-dihydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -caroten-4-one (**4b**). It is not identical with  $\alpha$ -doradexanthin (**5b**) previously found in goldfish (*Carassius auratus*) and to which we assign the (3*S*, 3'*S*, 6'*R*)-chirality. Consequently, fritschiellaxanthin and  $\alpha$ -doradexanthin are C(3')-epimers of lutein-4-on. Furthermore, the so-called 'lutein' from goldfish has now been found to be identical with 3'-epilutein (**3**). Therefore, fritschiellaxanthin is probably biogenetically derived from lutein (**2**), whereas  $\alpha$ -doradexanthin is formed from 3'-epilutein (**3**) with 3', *O*-didehydrolutein (= (3*R*, 6'*R*)-3-hydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -caroten-3'-one **10**) as a precursor. For comparison, optically active **10** and **3** have been prepared from lutein (**2**) and are fully characterised.

---

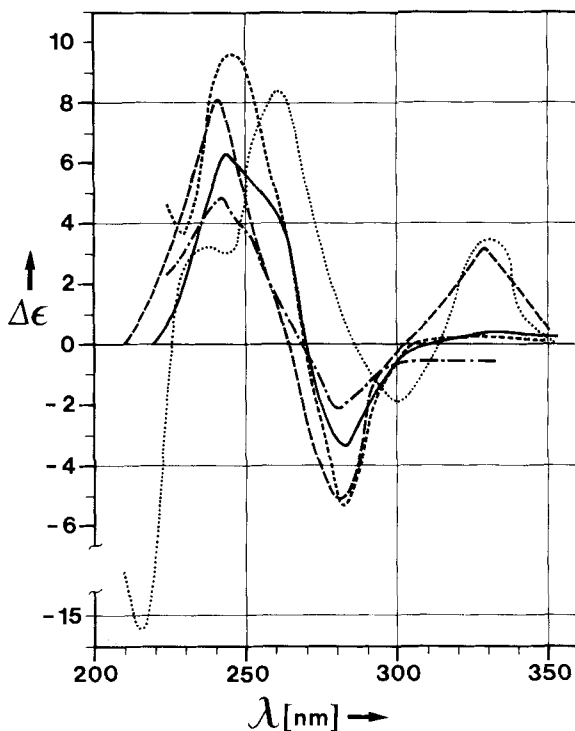
Die terrestrische Grünalge *Fritschiella tuberosa* IYENG. nimmt am natürlichen Standort unter Trockenbedingungen und bei höheren Temperaturen sowie in Stickstoff-Mangelkulturen eine auffällige Rotfärbung an. Diese ist, wie der eine von uns zeigen konnte [1], auf die Bildung von Sekundärcarotinoiden zurückzuführen, unter denen die Anwesenheit von Echinenon, Canthaxanthin, Adonixanthin-ester, Astaxanthin-ester (Hauptcarotinoid) und eines neuen Oxolutein-esters erwähnenswert sind. Aufgrund von spektralen Daten und chemischen Mikrotesten wurde für den letzteren auf eine mögliche Identität mit  $\alpha$ -Doradexanthin (**1**), einem bisher nur in Fischen (z.B. Goldfisch) und Insekten aufgefundenen Carotinoid [2] geschlossen [1].

Schema



Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die absolute Konfiguration von (+)-Lutein (= Xanthophyll =  $\beta, \epsilon$ -Carotin-3,3'-diol; **2**) [**3**] interessierten uns dessen konfigurative Beziehungen zu « $\alpha$ -Doradexanthin» aus *F. tuberosa*. Dabei haben wir nun festgestellt, dass die Carotinoide aus Goldfisch und *F. tuberosa* an C(3') epimer sind. Für das letztere soll deshalb der Trivialname *Fritschia-xanthin* eingeführt werden. Unsere Argumente für die Herleitung der absoluten Konfiguration sind die folgenden:

Fritschiellaxanthin (**4b**) aus *F. tuberosa* und  $\alpha$ -Doradexanthin (**5b**) aus Goldfischen wurden (als natürliche Ester **4a** bzw. **5a**) an der Carbonylgruppe reduziert und anschliessend zu den Triolen **6** bzw. **7** verseift. Diese bestanden jeweils aus dem Gemisch der C(4)-Epimeren, jedoch stimmten ihre CD.-Spektren mit denen von (+)-Lutein (**2**) [4] gut überein; siehe *Figur*. Erfahrungsgemäss übt die Konfiguration an C(3') von Lutein oder 3-Methoxy- $\alpha$ -ionon [3b] sowie auch diejenige an C(4) in 3,4-disubstituierten  $\beta$ -Endgruppen [5] keinen wesentlichen Einfluss auf den Kurvenverlauf im CD. aus. Dieser wird praktisch ausschliesslich von der Chiralität an C(6') und C(3) bestimmt<sup>1)</sup>. Aus der guten Übereinstimmung der chiroptischen Daten von **6** und **7** mit denen von **2** darf deshalb geschlossen werden, dass Fritschiellaxanthin und  $\alpha$ -Doradexanthin gleichartige absolute Konfiguration an C(3) und C(6') besitzen und damit bezüglich dieser beiden Zentren mit (+)-Lutein [3] und bezüglich C(3) auch mit (-)-Zeaxanthin [8] und (3*S*,3'*S*)-Astaxanthin [5] übereinstimmen.



Figur. CD.-Spektren (in Hexan/Äther/Methanol 5:4:1)

— Lutein (**2**); - - - 3'-Epilutein (**3**); ····· Triol **6**; - · - · Triol **7**;  
 ······· 3',O-Didehydrolutein (**10**).

<sup>1)</sup> Die Konfiguration des Substituenten an C(3) bestimmt das Konformationsgleichgewicht der  $\beta$ -Endgruppe [3] [6]; siehe auch die ausführlichere Argumentation in [5] [7].

Die (6'*R*)-Chiralität in den Verbindungen **4** und **5** liess sich noch durch ein weiteres Experiment stützen: Verseifung von **4a** ohne Sauerstoffausschluss führte in bekannter Reaktion<sup>2)</sup> zum Diosphenol **8a**, isoliert und charakterisiert als *O*-Diacetat **8b** (vgl. [2]). Nach Borhydrid-Reduktion zum Triol **9** stimmte der Kurvenverlauf im CD.-Spektrum überein mit demjenigen von (+)-*a*-Carotin (= (+)- $\beta$ ,  $\epsilon$ -Carotin) [4] [9].

Die Konfiguration von C(3') in Fritschiellaxanthin und *a*-Doradexanthin liess sich aus den NMR.-Daten der Triole **6** bzw. **7** herleiten. Zur Synthese von Vergleichssubstanzen wurde 3',*O*-Didehydrolutein (= 3*R*, 6'*R*-3-Hydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -carotin-3'-on; **10**)<sup>3)</sup> mit Diisobutylaluminiumhydrid (= DIBAL) reduziert und das entstandene Gemisch der C(3')-Epimeren säulenchromatographisch in Lutein (**2**, Smp. 181–182°) und 3'-Epilutein (**3**, Smp. 151–152°) im Verhältnis von ca. 1:2 getrennt<sup>5)</sup>. Die beiden Epimeren haben, wie vorauszusehen war, sehr ähnliche CD.-Spektren; siehe *Figur*. Hingegen ergibt sich ein deutlicher Unterschied in den <sup>1</sup>H-NMR.-Signalen der  $\epsilon$ -Endgruppe; siehe *Tabelle*. Die *trans*-3,6-disubstituierte  $\epsilon$ -Endgruppe kann somit gut vom *cis*-Isomeren unterschieden werden.

Tabelle. <sup>1</sup>H-NMR.-Signale der  $\epsilon$ -Endgruppe und von H-C(7') von **2**, **3**, **6** und **7** (in CDCl<sub>3</sub>)

	H <sub>3</sub> C(16') und H <sub>3</sub> C(17')		H-C(6')	H-C(4')	H-C(7')
Lutein ( <b>2</b> )	0,85	0,99	2,43 <i>d</i>	5,55	5,45 <i>d</i> × <i>d</i>
Triol <b>6</b>	0,85	1,00	2,40 <i>d</i>	5,55	5,42 <i>d</i> × <i>d</i>
3'-Epilutein ( <b>3</b> )	0,85	0,94	2,1–2,3	5,49	5,53 <i>d</i> × <i>d</i>
Triol <b>7</b>	0,85	0,94	-	5,49	-

Daraus folgt für das Triol **7** bzw. *a*-Doradexanthin (**5b**) die 3',6'-*cis*- und für das Triol **6** bzw. Fritschiellaxanthin (**4b**) die 3',6'-*trans*-Konfiguration. Zusammen mit den früher erbrachten Beweisen für die Konstitution von *a*-Doradexanthin [2] folgt nun seine Struktur: *a*-Doradexanthin aus Goldfischen ist (3*S*, 3'*S*, 6'*R*)-3,3'-Dihydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -carotin-4-on (**5b**), und Fritschiellaxanthin ist (3*S*, 3'*R*, 6'*R*)-3,3'-Dihydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -carotin-4-on (**4b**).

In *Fritschiella* dürfte **4** durch Allyloxydation an C(4) von Lutein und **5** im Goldfisch analog aus Epilutein entstanden sein. Unsere Nachprüfung des in [2] und [13] erwähnten Vorkommens von «Lutein» im Goldfisch ergab nämlich, dass in Wirklichkeit nicht Lutein, sondern Epilutein vorliegt; Lutein konnten wir auch nicht in Spuren nachweisen! Damit ergeben sich für die viel diskutierte Biogenese von (3*S*, 3'*S*)-Astaxanthin [2] [13–16] neue Gesichtspunkte. Die in [2] und [16] vorgeschlagene Bildung von (3*S*, 3'*S*)-Astaxanthin über *a*-Doradexanthin im Tierkörper darf nicht mehr abgelehnt werden [15], nur weil die Chiralität nicht

<sup>2)</sup> Vgl. Astaxanthin → Astacin; Adonixanthin (=  $\beta$ -Doradexanthin) →  $\beta$ -Doradecin.

<sup>3)</sup> Früher wurde **10** aus **2** mittels NiO<sub>2</sub>-Oxydation in mässiger Ausbeute hergestellt [10]; eine wesentlich verbesserte Vorschrift wird im exper. Teil dieser Arbeit gegeben.

<sup>4)</sup> Die Konstitution eines 3-Hydroxy- $\beta$ ,  $\epsilon$ -carotin-3'-ons wird für das sogenannte Philosamiananthin angegeben [11]. Seine absolute Konfiguration bedarf noch der Abklärung.

<sup>5)</sup> Die Synthese der racemischen Epimeren ist in einem Vortragsbericht von *Weedon* [12] erwähnt, jedoch sind spektroskopische Daten für 3'-Epilutein nicht angegeben.

dieselbe ist. Der in dieser Arbeit erbrachte Nachweis von 3'-Epilutein im Goldfisch macht eine Epimerisierung an C(3) von Lutein sehr wahrscheinlich. Vermutlich erfolgt sie über **10**. Zudem konnten wir nun anhand der CD.-Spektren für den aus Goldfischen isolierten Astaxanthinester (**11**) beweisen, dass er die normale (3*S*, 3'*S*)-Konfiguration aufweist [5] [15].

Unsere Befunde zeigen, dass die bisherigen Nachweise von «Lutein» in Tieren, tierischen Produkten und Insekten einer sorgfältigen Nachprüfung bedürfen.

$\alpha$ -Doradexanthin ist bisher neben 3'-Epilutein (= Calthaxanthin)<sup>6</sup>) [17] und den Chiriquixanthinen A und B (= (3*R*, 6*R*, 3'*S*, 6'*R*)- $\epsilon$ ,  $\epsilon$ -carotin-3, 3'-diol und sein 3-Epimer) [18] das einzige Carotinoid mit einer *cis*-3-Hydroxy- $\epsilon$ -Endgruppe.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.525-0.76) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen des Organisch-chemischen Instituts für Spektren.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Angaben über verwendete Geräte und Arbeitstechniken s. [19].

1. *Fritschiellaxanthin-ester (4a)*. Insgesamt 57,23 g gefriergetrocknete Algen aus (roten) Stickstoff-Mangelkulturen von *F. tuberosa* [1] wurden zunächst mit wenig Wasser angefeuchtet und dann mit Aceton bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten und eingedampften Extrakte wurden hierauf in 8 Portionen mit Hexan/Aceton/2-Propanol 97:2:1 an Zinkhydroxidcarbonat (*Siegfried AG*, Zofingen)/*Celite* 353 3:1 (Säule 5 × 24 cm) chromatographisch getrennt. Die am wenigsten polare rote Hauptzone bestand im wesentlichen aus Astaxanthin-estern, die sich unmittelbar anschliessende orangerote Zone aus Fritschiellaxanthin-estern, darüber waren noch 5 weitere, teilweise sehr schwache Zonen sichtbar, die hier nicht weiter untersucht wurden (siehe [1]). Zur weiteren Reinigung wurden die aus der Säule eluierten Ester **4a** an präparativen Dünnschichtplatten (*Merck*, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 2 mm) mit Ligroin (100-140°)/2-Propanol/Chloroform 9:1:7 chromatographiert. Das so gewonnene Estergemisch **4a** wies  $\lambda_{\max}$  bei 467 und 449 nm (Äther; qualitativ) auf. Ausbeute: 12,9 mg **4a** (spektroskopisch unter Annahme von  $E_{449}^{\%} = 2160$  bestimmt).

2. *2,3-Didehydrofritschiellaxanthin-diacetat (8b)*. 0,5 mg **4a** wurden mit einigen Tropfen 10proz. methanolischer KOH-Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Äther 2 Std. bei RT. verseift und wie üblich aufgearbeitet. Dann wurde das Produkt mit Essigsäureanhydrid/Pyridin acetyliert und im DC. auf einer Kieselgelplatte mit Aceton/Ligroin (60-90°) 1:4 chromatographisch gereinigt. - VIS. (Hexan): 450, 465 (qual.). - MS.: 664 ( $M^+$ , 98), 622 ( $M^+$ -Keten, 8), 600 ( $M^+$ -AcOH, 100), 572 ( $M^+$ -Toluol, 10), 562 ( $M^+$ -AcOH-Keten, 8), 558 ( $M^+$ -Xylol, 7), 512 ( $M^+$ -Keten-Toluol, 18), 498 ( $M^+$ -Keten-Xylol, 16), 470 ( $M^+$ - $\beta$ -Endgruppe, 2).

3. *(3*RS*, 4*RS*, 3'*R*, 6'*R*)- $\beta$ ,  $\epsilon$ -Carotin-3, 4, 3'-triol (9) aus 8b*. 0,3 mg **8b** wurden mit 1 ml 10proz. methanolischer KOH-Lösung unter Zugabe von wenig Äther über Nacht bei RT. verseift. Nach Zugabe von mehr Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand in einigen Tropfen Methanol gelöst und mit einer Spatelspitze NaBH<sub>4</sub> 30 Min. bei RT. reduziert. Erneute Extraktion mit Äther wie vorher und DC. an einer Kieselgelplatte mit Aceton/Hexan 3:2 gab Triol **9**. DC.-Verhalten gleich wie dasjenige der Triole **6** und **7**. - VIS. (Äther; qualitativ): 423, 443, 5, 471. - CD. (Hexan/Äther/Methanol 5:4:1): 210 (!+), 250 (+4,6), 267 (+6,3), 290 (0) (s. [4] [9]; quantitative Angabe beruht auf spektroskopischer Gehaltsbestimmung mit  $\epsilon_{\max} = 152000$ ).

4. *(3*S*, 4*RS*, 3'*R*, 6'*R*)- $\beta$ ,  $\epsilon$ -Carotin-3, 4, 3'-triol (6)*. 10 mg **4a** in 25 ml Äther wurden bei -76° 30 Min. mit 0,2 ml DIBAL reduziert. Darauf wurden 50 ml gesättigte wässrige *Seignette*-Salzlösung zugegeben. Nach Extraktion mit Äther, Waschen mit Wasser und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde eingedampft und der Rückstand an MgCO<sub>3</sub>/Kieselgur 3:1 (Säule 3,5 × 18 cm) mit Ligroin (60-90°)/Benzol/Aceton 10:8:0,5 bis 2 chromatographiert. Aus der Hauptzone wurden 3,95 mg Triol **6**

<sup>6</sup>) Ohne Bestimmung der absoluten Konfiguration.

(spektrophotometrisch mit  $E_{444}^{1\%} = 2160$  bestimmt) erhalten. - UV./VIS. (Hexan): 268, 328, 420, 444, 471. - CD. (Hexan/Äther/Methanol 5:4:1): 246 (+9,6), 270 (0), 282 (-5,4), 315 (0). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,85 und 1,00 (2 s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$  und  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,075 und 1,085 (2 s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$  und  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,62/s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ); 1,81/s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,91 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ); 1,97 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$  und  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 2,41 (d,  $J(6',7') = 10$ , 1 H, H-C(6')); 3,76, ca. 3,93 und ca. 4,26 (3 m, je 1 H, H-C(3), H-C(4) und H-C(3')); 5,44 (d x d,  $J(6',7') = 10$ ,  $J(7',8') = 16$ , 1 H, H-C(7')); 5,56 (m, 1 H, H-C(4')); 6,04-6,80 (m, übrige Vinyl-H). - MS.: 584 ( $M^+$ , 100), 566 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 36), 550 ( $M^+ - \text{O} - \text{H}_2\text{O}$ , 20), 548 ( $M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$ , 20), 532 ( $M^+ - \text{O} - 2 \text{H}_2\text{O}$ , 10), 510 (3), 492 ( $M^+ - \text{Toluol}$ , 13), 478 ( $M^+ - \text{Xylol}$ , 3), 472 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Toluol}$ , 6), 458 (4), 456 (4), 446 ( $M^+ - \epsilon\text{-Endgruppe}$ , 4), 440 (3), 428 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \epsilon\text{-Endgruppe}$ , 5).

5. *a-Doradexanthin-ester* (5a). 20 frische Goldfische (222 g) wurden getötet und 15 Min. mit Aceton extrahiert, wobei völlige Entfärbung der Haut eintrat. Zugabe von Äther zur Acetonlösung, Waschen mit Wasser und übliche Aufarbeitung ergab 4,9 mg Carotinoidgemisch (spektroskopisch mit  $E_{433}^{1\%} = 2160$  bestimmt). - VIS. (Äther; qualitativ): 453, 469 (analog den Angaben in [2]). Dann wurde mittels präp. DC. getrennt, Laufmittel Ligroin (60-90°)/Aceton 17:3. Die 3 Hauptzonen waren: unpolar=vorwiegend 3'-Epilutein-ester, Mitte=überwiegend *a-Doradexanthin-ester* (5a; 1,91 mg, spektroskopisch bestimmt; VIS. (Äther): 454, 467), polar=Astaxanthin-ester (11; 1,88 mg, spektroskopisch bestimmt; VIS (Äther): 472; CD. (Äther; qualitativ): 227 (0), 243 (-), 250 (0), 273 (+), 313 (-), 340 (0)).

6. (3S,4RS,3'S,6'R)- $\beta,\epsilon$ -Carotin-3,4,3'-triol (7). 1,9 mg 5a (ex Goldfischen) wurden in 1 ml 95proz. Methanol mit einer Spatelspitze  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 10 Min. bei RT. reduziert. Dann wurde durch Zugabe von wenig Äther und einigen Tropfen 10proz. methanolischer KOH-Lösung 2 Std. bei RT. verseift und auf übliche Weise aufgearbeitet. Präp. DC.-Trennung des erhaltenen Carotinoide an 3 Kieselgelplatten mit Aceton/Ligroin (60-90°) 3:2 ergab 2 Hauptzonen, von denen die weniger polare 1,60 mg (spektrophotometrisch bestimmt) Triol 7 lieferte. - UV./VIS. (Methanol; qualitativ): 270, 330, 423, 444, 471. - CD. (Hexan/Äther/Methanol 5:4:2): 242 (+4,7), 269 (0), 280 (-2,1), ca. 350 (0). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,85 und 0,94 (2 s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$  und  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,08 und 1,09 (2 s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$  und  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,63 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ); 1,81 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,90 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ); 1,96 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$  und  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 3,7-4,4 (m, H-C(3), H-C(4) und H-C(3')); 5,49 (m, H-C(4')); 6,0-6,9 (m, Vinyl-H).

7. 3'-O-Didehydrolutein (10). Die Lösung von 94,8 mg (+)-Lutein (2) aus *Taraxacum officinale* [20] in 50 ml Essigester wurde mit 1 g  $\text{MnO}_2$  2 Std. bei RT. gerührt. Dann folgte Filtration durch Celite, Auswaschen mit Essigester, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rückstandes an  $\text{ZnCO}_3/\text{Celite}$  3:1, Säule  $7 \times 40$  cm mit Petroläther/Benzol/Aceton 10:8:2. Auf der Säule war neben wenig, stärker haftendem 2 eine sehr grosse, orangegefärbte Hauptzone von 10 sichtbar. Eluierung und Kristallisation aus Methanol/wenig Äther ergaben 74,4 mg 10 vom Smp. 171-172° ([10]: 168-170°). - UV./VIS. (Hexan): 223 (10800), 266 (17300), 420 (85600), 444,5 (150800), 473 (128400). - CD. (Hexan): 208 (0), 215 (-15,4), 226 (0), 236 (+3,2), 261 (+8,4), 286 (0), 299 (-1,9), 313 (0), 332 (+3,4), 360 (0), 389 (+1,3). - IR. (KBr): 1652. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,97 und 1,05 (2 s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$  und  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,07 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$  und  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,74 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,90 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$  und  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ); 1,97 (s, 9 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$  und  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 2,23 (d,  $J = 14$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(2')$ ); 2,59 (d,  $J(6',7') = 10$ , 1 H, H-C(6')); ca. 4,0 (m, 1 H, H-C(3)); 5,52 (d x d,  $J(7',8') = 16$ ,  $J(6',7') = 10$ , 1 H, H-C(7')); 5,91 (s, 1 H, H-C(4')). - MS.: 566 ( $M^+$ , 100), 564 ( $M^+ - 2$ , 45), 551 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 14), 549 ( $M^+ - \text{OH}$ , 19), 534 ( $M^+ - \text{CH}_3 - \text{OH}$ , 3), 474 ( $M^+ - \text{Toluol}$ , 21), 472 ( $M^+ - 2 - \text{Toluol}$ , 7), 460 ( $M^+ - \text{Xylol}$ , 3), 456 ( $M^+ - 110$ , 15), 413 ( $M^+ - \epsilon\text{-Endgruppe}$ , 4), 283 ( $M^+/2 e$ , 17).

8. 3'-Epilutein (3). Die Lösung von 120 mg 10 in 50 ml trockenem Äther wurde bei -76° mit 0,25 ml DIBAL versetzt und 15 Min. gerührt. Weitere Aufarbeitung wie unter 4. Säulenchromatographische Reinigung an  $\text{MgCO}_3/\text{Kieselgel}$  3:1 mit Ligroin (60-90°)/Aceton 17:3, Säule  $7 \times 40$  cm

7) Modifizierte Herstellung nach [21]: Zur heissen Lösung von 695 g  $\text{KMnO}_4$  in 4,5 l Wasser wurden gleichzeitig die Lösungen von 1014 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{l H}_2\text{O}$  in 1,2 l  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. 400 g NaOH in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  unter intensivem Rühren so getropft, dass der pH-Wert bei 7-9 lag. Übrige Aufarbeitung nach [21].

(vgl. die Angaben von [17]), gab neben wenig **10** (oben) 2 orangefarbene Hauptzonen, nämlich oben **3** und darunter gut abgetrennt **2**. Nach Elution wurden 52,5 mg rohes **3** erhalten, nach Umkristallisation aus Methanol/Äther 29,1 mg **3** vom Smp. 151-152°. - UV./VIS. (Hexan): 268 (13800), 420 (77500), 444 (116400), 472 (105500). - CD. (Äther/Hexan 1:4): 228 (0), 241 (+8,9), 264 (0), 280 (-5,8), 302 (0), 330 (+3,1). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,85 und 0,94 (2 s, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16') und H<sub>3</sub>C(17')); 1,07 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C(16) und H<sub>3</sub>C(17)); 1,63 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,74 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,91 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(19')); 1,97 (s, 9 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(20) und H<sub>3</sub>C(20')); 2,1-2,4 (m, H-C(6')); ca. 4,0 (m, 1 H, H-C(3)); ca. 4,2 (m, 1 H, H-C(3')); 5,49 (s, 1 H, H-C(4')); 5,53 (d × d, J(7',8')=15, J(6',7')=10, 1 H, H-C(7')); 6,0-6,75 (m, Vinyl-H). - MS.: 568 (M<sup>+</sup>, 53), 550 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 24), 476 (M<sup>+</sup>-Toluol, 21), 462 (M<sup>+</sup>-Xylol, 6), 458 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-Toluol, 7), 444 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-Xylol, 3), 410 (M<sup>+</sup>-Dimethylnaphthalin, 3), 392 (6), 105 (100).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *A. Weber*, Arch. Mikrobiol. 102, 45 (1975); b) *Z. Pflanzenphysiol.* 76, 120 (1975).  
 [2] *T. Katayama, H. Yokoyama & C. O. Chichester*, Int. J. Biochemistry 1, 438 (1970); *T. Katayama, K. Shintani & C. O. Chichester*, Comp. biochem. Physiol. 44B, 253 (1973).  
 [3] a) *R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster*, Chimia 25, 192 (1971); *idem*, *ibid.* 26, 134 (1972); b) *idem*, Helv. 57, 631 (1974).  
 [4] *R. Buchecker & C. H. Eugster*, Helv. 56, 1124 (1973).  
 [5] *A. G. Andrewes, G. Borch, S. Liaaen-Jensen & G. Snatzke*, Acta chem. scand. B28, 730 (1974).  
 [6] *R. Buchecker & C. H. Eugster*, Helv. 56, 1121 (1973).  
 [7] *S. Liaaen-Jensen*, Pure appl. Chemistry 35, 81 (1973); *idem*, *ibid.* 47, 129 (1976).  
 [8] *T. E. DeVille, M. M. Hursthouse, S. W. Russell & B. C. L. Weedon*, Chem. Commun. 1969, 1311.  
 [9] *R. Buchecker, R. Egli, H. Regel-Wild, Ch. Tschärner, C. H. Eugster, G. Uhde & G. Ohloff*, Helv. 56, 2548 (1973).  
 [10] *S. Liaaen-Jensen & S. Hertzberg*, Acta chem. scand. 20, 1703 (1966).  
 [11] *H. Chino, S. Murakami & K. Harashima*, Biochim. biophys. Acta 176, 1 (1969); *K. Harashima*, Internat. J. Biochemistry 1, 523 (1970); *A. Hager & H. Stransky*, Arch. Mikrobiol. 71, 132 (1970).  
 [12] *B. C. L. Weedon*, Pure appl. Chemistry 47, 161 (1976).  
 [13] *M. Hata & M. Hata*, Intern. J. Biochemistry 2, 11 (1971).  
 [14] *H. Thommen*, 'Carotenoids', Ed. O. Isler, H. Gutmann & U. Solms, Birkhäuser Basel 1971, S. 638ff. und darin zit. Lit.  
 [15] *V. Veermann, G. Borch, R. Pedersen & S. Liaaen-Jensen*, Acta chem. scand. B29, 525 (1975).  
 [16] *W.-J. Hsu, D. B. Rodriguez & C. O. Chichester*, Intern. J. Biochemistry 3, 333 (1972).  
 [17] *A.-G. Dabbagh & K. Egger*, Z. Pflanzenphysiol. 72, 177 (1974).  
 [18] *A. Bingham, H. S. Mosher & A. G. Andrewes*, Chem. Commun. 1977, 96.  
 [19] *R. Buchecker, C. H. Eugster & C. Litchfield*, Helv. 60, 2780 (1977).  
 [20] *H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 61, 783 (1978).  
 [21] *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker*, J. chem. Soc. 1952, 1094.