

74. Citrus-Carotinoide

1. Mitteilung

Synthese von Apocarotinoiden mit einer anders gelagerten Methylgruppe; Strukturaufklärung von Citrus-Carotinoiden¹⁾

von Hanspeter Pfander, Martin Hadorn²⁾ und Andreas Lachenmeier³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Gerhard Englert

Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

(30. I. 80)

Synthesis of Apocarotenoids with a Shifted Methyl Group; Structure Elucidation of Citrus-Carotenoids

Summary

With regard to the investigation of the biosynthesis of the C₃₀-carotenoids in citrus fruits apocarotenoids with a methyl group shifted by one position (diapocarotenoids) were synthesized. Characteristical differences, especially in the 270-MHz-¹H-NMR. spectra between the apo- and the diapocarotenoids are reported. The comparison of the natural pigments with the synthetic compounds proves that the natural products belong to the apocarotenoids as has been postulated earlier.

Einleitung. - Die Citrusfrüchte wie Orangen, Mandarinen und Citronen verdanken ihre leuchtenden Farben den Carotinoiden. In der Literatur [1] sind über 100 verschiedene natürliche Carotinoide aus Citrusfrüchten beschrieben. Allerdings bleibt die Frage offen, ob es sich bei all diesen Verbindungen wirklich um Naturprodukte und nicht wenigstens teilweise um Artefakte handelt, welche während der Isolierung gebildet werden. Zudem erscheinen in denjenigen Fällen, bei denen nicht alle modernen spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung angewendet wurden, Zweifel an der aufgestellten Strukturformel gerechtfertigt.

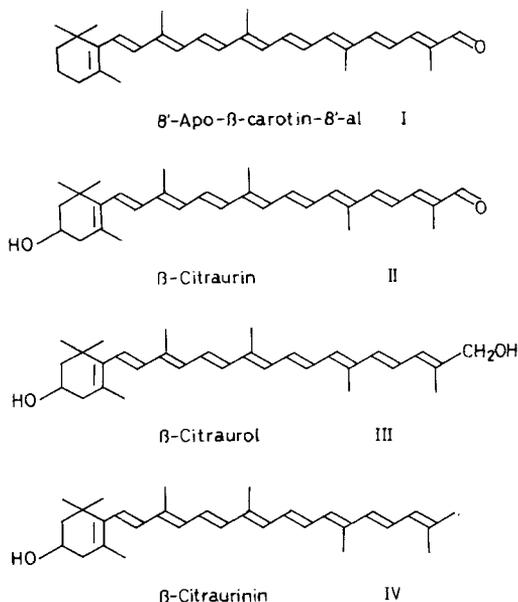
Charakteristisch für die Pigmentzusammensetzung von Orangenschalen ist die Tatsache, dass neben den C₄₀-Carotinoiden auch C₃₀-Apocarotinoide in grossen Mengen auftreten (*Schema 1*). Neben den mengenmässig überwiegenden 8'-Apo- β -carotin-8'-al (I) und β -Citaurin (3-Hydroxy-8'-apo- β -carotin-8'-al; II) treten, wie *Leuenberger & Stewart* [2] [3] zeigten, auch β -Citraurol (8'-Apo- β -carotin-

¹⁾ Teilweise vorgetragen am 5. International Symposium on Carotenoids 1978, Madison, Wisconsin, USA.

²⁾ Teil der Dissertation von M. Hadorn, Bern, 1977.

³⁾ Teil der geplanten Dissertation von A. Lachenmeier.

Schema 1

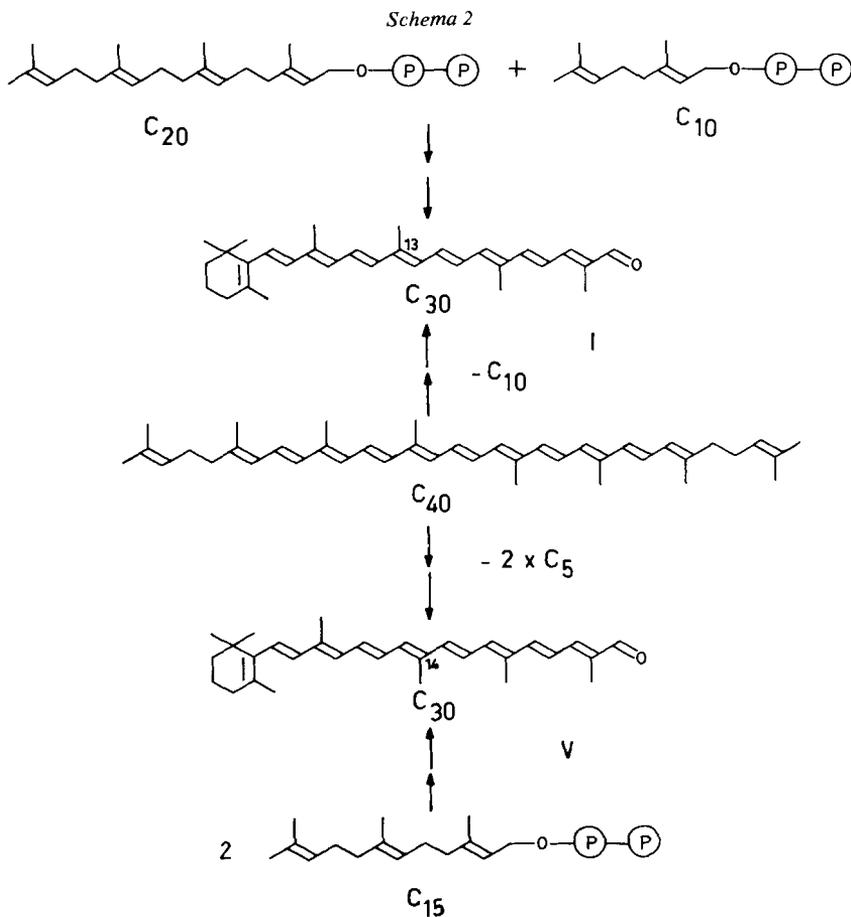


3,8'-diol; III) und β-Citraurin (8'-Apo-β-carotin-3-ol; IV) in geringen Mengen auf.

Über die Biosynthese der C₃₀-Apocarotinoide in Citrusfrüchten sind bis heute keine Untersuchungen durchgeführt worden. Es wurde angenommen, dass diese Apocarotinoide Abbauprodukte von Zeaxanthin (β,β-Carotin-3,3'-diol) bzw. β-Carotin (β,β-Carotin) [4] darstellen.

Im Prinzip sind für die Biosynthese der C₃₀-Carotinoide zwei Wege denkbar (Schema 2): 1) Die Biosynthese kann - nach der Hypothese von Glover & Redfearn [5] - durch eine (eventuell schrittweise) Abspaltung eines C₁₀-Fragmentes von einer Seite eines C₄₀-Carotinoides oder durch die Vereinigung eines C₂₀- und eines C₁₀-Fragmentes erfolgen; 2) Die andere Möglichkeit bildet der Abbau von zwei C₅-Fragmenten von beiden Enden einer C₄₀-Molekel her oder die Biosynthese durch Vereinigung von zwei Farnesylresten (2mal C₁₅) mit anschliessenden Dehydrierungen und Cyclisierungen.

Wie in Schema 2 gezeigt ist, führen die beiden möglichen Biosynthesewege - asymmetrischer Abbau oder Synthese einerseits und symmetrischer Abbau oder Synthese andererseits - zu verschiedenen Verbindungen. Während der asymmetrische Weg zu einem Apocarotinoid I mit einer Methylgruppe an C(13) führt, ist diese Methylgruppe bei symmetrischem Biosyntheseweg um ein C-Atom in der Kette verschoben, was einem Diapocarotinoid V entspricht. Die Haftstelle dieser Methylgruppe wird im folgenden, in Abweichung zur Carotinoid-Nomenklatur, als C(14) bezeichnet. Des weiteren wird in dieser Mitteilung das Gerüst mit H₃C-C(13) als «normal», dasjenige mit H₃C-C(14) als Isomere mit «versetzter» Methylgruppe genannt.



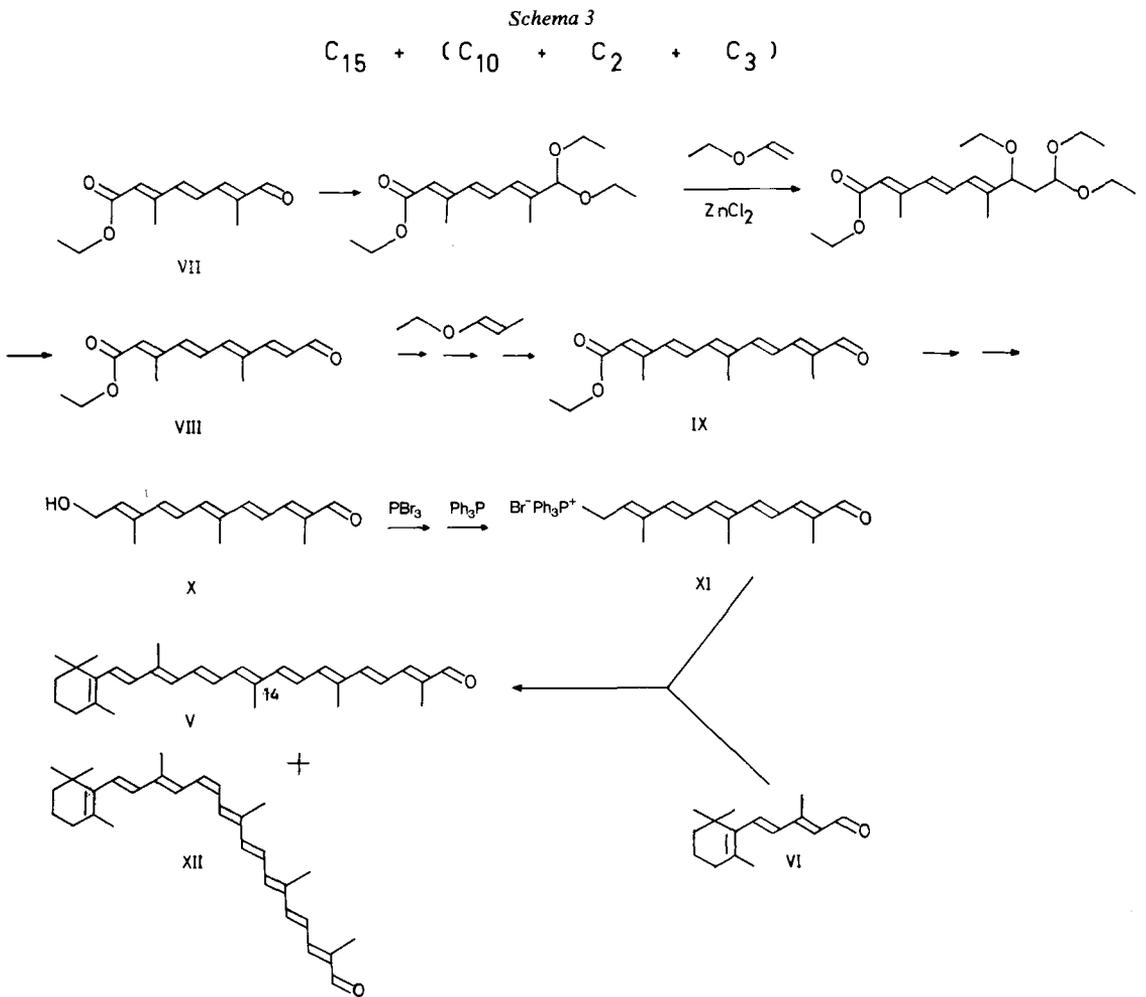
Aufgrund der sehr ähnlichen Strukturen ist zu erwarten, dass sich auch die Eigenschaften der beiden Isomeren I und V nicht stark unterscheiden. Die Durchsicht der Literatur zeigt klar, dass aufgrund der bisher veröffentlichten Resultate, insbesondere der NMR.-Daten, die Struktur der C_{30} -Carotinoide in Citrusfrüchten nicht über jeden Zweifel geklärt ist. Diese Verbindungen wurden bisher ohne klare Beweise als Apocarotinoide angesprochen. Erste Zweifel an den vorgeschlagenen Strukturen tauchten nach der Isolierung von β -Citrauroil (III) und β -Citaurinin (IV) auf [2] [3]. Falls diese Pigmente durch oxydativen Abbau aus Zeaxanthin entstehen, sind reduktive Schritte nötig, welche bisher für die Bildung von Apocarotinoiden nicht beobachtet wurden. Bestärkt wurden diese Zweifel durch die Isolierung von symmetrischen C_{30} -Carotinen durch *Davis & Taylor* [6].

Um einen eindeutigen Strukturbeweis für die C_{30} -Apocarotinoide der Citrusfrüchte zu erhalten, was Hinweise auf deren Biosynthese liefert, haben wir verschiedene Carotinoide mit «versetzter» Methylgruppe (Diapocarotinoide) synthetisiert und deren Eigenschaften sowohl mit den entsprechenden synthetischen Iso-

meren ohne «versetzte» Methylgruppe (Apocarotinoide) als auch mit den natürlichen Pigmenten aus Orangenschalen verglichen.

Ergebnisse und Diskussion. - 1. *Synthese von Diapocarotinoiden (= Apocarotinoide mit «versetzter» Methylgruppe).* Wie in *Schema 3* gezeigt ist, erfolgte die Synthese der Carotinoide mit «versetzter» Methylgruppe nach dem allgemeinen Schema $C_{15} + (C_{10} + C_2 + C_3)$. Als cyclisches C_{15} -Endstück stand uns dabei β -Ionylidenacetaldehyd (VI) und als C_{10} -Kettenstück der C_{10} -Formylester VII (7-Formyl-3,7-dimethyl-2,4,6-heptatriensäure-äthylester) zur Verfügung. Der Aufbau der Polyenkette erfolgte dabei durch Verlängerung des C_{10} -Bausteines um zwei bzw. drei C-Atome mit Hilfe der Enoläther-Kondensation.

Der C_{10} -Formylester VII wurde mit Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und H_3PO_4 acetalisiert und anschliessend mit Äthyl-



vinyläther und ZnCl_2 ins Alkoxyacetal übergeführt, das ohne Aufarbeitung durch Erhitzen in Natriumacetat/87proz. Essigsäure zum C_{12} -Formylester VIII umgesetzt wurde. Das in 98% Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde direkt weiterverwendet. Die Verlängerung zum entsprechenden C_{15} -Formylester IX erfolgte in analoger Weise mit Äthylpropenyläther, wobei die Ausbeute von kristallinem Material bezogen auf VII 60% betrug. Der C_{15} -Formylester IX wurde in gewohnter Art acetalisiert und der Dialkoxyester anschliessend in Diäthyläther bei -70° mit DIBAH (= Diisobutylaluminiumhydrid) in Hexan reduziert. Ohne aufzuarbeiten wurde das entstandene C_{15} -Hydroxyacetal bei -70° mit *p*-Toluolsulfonsäure in 96proz. Äthanol in 55% Ausbeute (bzgl. IX) zum kristallinen Hydroxyaldehyd X hydrolysiert⁴). Das aus X mit PBr_3 erhaltene Bromid wurde durch Umsatz mit Triphenylphosphin in 35% Ausbeute ins C_{15} -Wittigsalz XI übergeführt [7]. Für die Wittigreaktion wurde XI acetalisiert und in Methylenechlorid in Gegenwart von Natriummethanolat mit dem C_{15} -Endstück VI zu einem *cis/trans*-Gemisch des C_{30} -Acetals umgesetzt, welches mit *p*-Toluolsulfonsäure zu den C_{30} -Aldehyden V und XII hydrolysiert wurde. Die beiden Isomeren V und XII liessen sich an desaktiviertem Al_2O_3 trennen und wurden aus Äther kristallisiert.

Für die Synthese des entsprechenden C_{25} -Aldehydes XIII mit «versetzter» Methylgruppe wurde, wie in *Schema 4* gezeigt ist, ein analoger Wert beschriften. Der C_{10} -Formylester VII wurde acetalisiert, anschliessend reduziert und in das C_{10} -Wittigsalz übergeführt (s. exper. Teil), welches nach der Reaktion mit dem C_{15} -Endstück VI den C_{25} -Aldehyd als (*E/Z*)-Isomerengemisch XIII und XIV lieferte. Die Isomeren wurden chromatographisch getrennt und anschliessend kristallisiert.

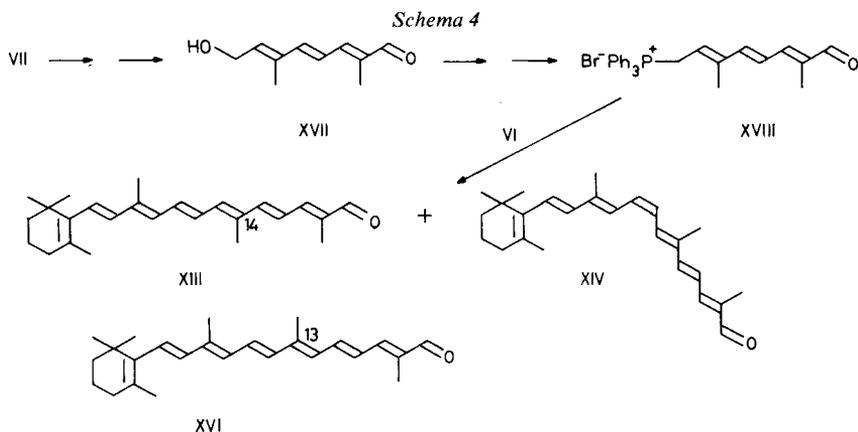
2. *Vergleich der Eigenschaften von Apocarotinoiden mit der Methylgruppe (in «normaler» bzw. «versetzter» Lage).* - *Chromatographisches Verhalten.* Wie erwartet erwies sich die dünnschichtchromatographische Trennung eines künstlich hergestellten Gemisches der Isomeren I⁵) und V bzw. XIII und 12'-Apo- β -carotin-12'-al⁵) (XVI) als schwierig. Durch mehrmaliges Entwickeln liess sich in einigen Systemen eine mässige Trennung erreichen. Eine gute Trennung wurde jedoch mit Hilfe der HPLC. erreicht (s. exper. Teil).

UV./VIS.-Spektren. Die Absorptionsmaxima der Isomeren mit normaler oder verschobener Lage der Methylgruppe unterscheiden sich in ihrer Lage nur unwesentlich. Während bei den C_{30} -Aldehyden I und V auch der Habitus des UV./VIS.-Spektrums identisch ist, zeigen sich im Fall der C_{25} -Verbindungen XIII und XVI kleine Unterschiede: die bei XVI vorhandene Schulter ist in XIII ausgeprägter, so dass ein neues Maximum bei 420 nm entsteht.

Massenspektren. Charakteristische Unterschiede sind im Falle der C_{30} -Verbindungen im Massenspektrum zu beobachten, insbesondere im Verhältnis der Intensitäten der Fragmente $M^+ - 92$ und $M^+ - 106$. Während im Falle des 8'-Apo-carotinalins (I) das Fragment $M^+ - \text{Toluol}$ ($M^+ - 92$) bedeutend intensiver ist als

⁴) Die Hydrolyse des C_{15} -Hydroxyacetals drängte sich auf, da es sich nicht direkt in das XI entsprechende C_{15} -Wittigsalz mit geschützter Formylgruppe überführen liess. Die milden Hydrolyse-Bedingungen sind durch die grosse Säureempfindlichkeit des Produktes X bedingt.

⁵) Wir danken der Fa. *Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Überlassung der Verbindungen I, VI, VII und XVI.



M^+ -Xylol ($M^+ - 106$), ist die Situation im Falle des Isomeren V mit «versetzter» Methylgruppe gerade umgekehrt. Dies ist in Übereinstimmung mit von *Schwietzer et al.* [8] beschriebenen Ergebnissen mit 13-Desmethyl-14-methyl- β -carotin. Sie führten dieses Phänomen darauf zurück, dass Toluol und Xylol vor allem aus der Mitte der Molekel gebildet werden und dass um so mehr Xylol herausgespalten wird, je näher die Kettenmethylgruppe in der Mitte der Molekel liegt. Bei den C_{25} -Verbindungen konnten im Massenspektrum keine charakteristischen Unterschiede gefunden werden.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Beim Vergleich der 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. auch exper. Teil) der entsprechenden Carotinalen mit Methylgruppe in «normaler» bzw. «versetzter» Stellung fallen deutlich Unterschiede bei einzelnen Signallagen auf, die bei den einfacheren Spektren der beiden C_{25} -Carotinalen XIII und XVI auch qualitativ gedeutet werden können. Die im folgenden kurz skizzierte Interpretation der Spektren bzw. die von uns durchgeführten Signalzuordnungen basieren auf einer Vielzahl von Doppelresonanzexperimenten sowie auf den in [9] mitgeteilten 220-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten analoger Verbindungen. Ein Vergleich der aliphatischen Teile der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des C_{25} -Carotinalen XVI mit «normaler» Lage der Methylgruppe (vgl. exper. Teil) mit demjenigen von XIII mit «versetzter» Methylgruppe zeigt, dass anstelle des Methylsignals bei 2,05 ppm, welches eindeutig $\text{H}_3\text{C-C}(13)$ zugeordnet werden kann, das entsprechende Signal von XIII ($\text{H}_3\text{C-C}(14)$) bei deutlich höherem Feld, nämlich bei *ca.* 1,98 ppm (zusammen mit $\text{H}_3\text{C-C}(9)$) auftritt. Wir führen diese Verschiebungsänderung $\Delta\delta \approx -0,07$ ppm auf den geänderten Einfluss der stark anisotropen Carbonylgruppe zurück, welche bekanntlich alternierend beschirmend bzw. entschirmend auf die Protonen oder Methylgruppen in α -, γ (etc.)-Stellung bzw. in β -, δ (etc.)-Stellung wirkt, wobei die Grösse des Effektes zwar mit zunehmender Entfernung stark abnimmt, erfahrungsgemäss aber noch nach 4–6 Doppelbindungen deutlich erkennbar ist. Bei XVI mit «normaler» Methylage erscheinen aus diesem Grund auch die Signale von $\text{H-C}(14')$ (6,97 ppm) und $\text{H-C}(15)$ (7,04 ppm) bei besonders tiefem Feld, wobei die Anzahl der Signalkomponenten von $\text{H-C}(15)$ die Anwesenheit eines Protons an C(14) beweist. Trotz starker Signalüberlagerungen im olefini-

schen Bereich lässt sich das Signal von H-C(15) auch im Spektrum von XIII eindeutig lokalisieren. Es liegt zusammen mit den Signalen von H-C(14) und H-C(11) wiederum bei sehr tiefem Feld (6,74 ppm) und erscheint jetzt wegen der Methylgruppe an C(14) nur noch als d ($J_{15,15'} = 14,8$ Hz).

Bei den beiden isomeren C₃₀-Carotinalen I und V mit «normaler» bzw. «versetzter» Lage der Methylgruppe werden zwar ebenfalls charakteristische Unterschiede in den 270-MHz-¹H-NMR.-Spektren beobachtet, doch ist deren Interpretation u. a. wegen der grösseren Komplexität der Spektren schwieriger. So werden für I die Signale bei 1,91 ppm H₃C-C(9'), bei 1,99 ppm H₃C-C(9) und bei 2,01 ppm H₃C-C(13) und H₃C-C(13') zugeordnet. Beim Isomer V mit «versetzter» Methylgruppe werden die Signale der letzteren drei entsprechenden Methylgruppen bei ca. 1,97 ppm (H₃C-C(9) und H₃C-C(14)) und 2,02 ppm (H₃C-C(13')) beobachtet. Diese Zuordnungen stützen sich auf die durch Doppelresonanzexperimente bewiesenen Verknüpfungen mit H-C(14') bei 6,43 ppm und H-C(13) bei 6,33 ppm, wobei wegen der das H-C(14') stärker als das H-C(13) beeinflussenden Carbonylgruppe das Signal bei tieferem Feld H-C(14') zugeordnet wird. Eine sichere Deutung der beobachteten geringen Tieffeldverschiebung von H₃C-C(13') scheint nicht möglich. Es ist jedoch plausibel, dass diese Effekte mit der starken sterischen Wechselwirkung von H₃C-C(13') mit H-C(11') und H-C(15') zusammenhängen, der die konjugierte Kette durch eine leichte Krümmung in der Molekelebene je nach Lage der Methylgruppe (H₃C-C(13) bzw. H₃C-C(14)) vermutlich in verschiedener Weise ausweicht. Auch im olefinischen Teil, wo die Signale wegen starker Überlappung teilweise nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden konnten, werden charakteristische Unterschiede zwischen I und V beobachtet. Auffallend im Spektrum von V ist vor allem das bei 6,49 ppm beobachtete scharfe d ($J = 14,8$ Hz), welches wir H-C(15) zuordnen. Das entsprechende Signal in I, welches eine zusätzliche Kopplung mit H-C(14) aufweist, liegt bei deutlich tieferem Feld (s. exper. Teil). Wir führen dies wieder auf die starke sterische Wechselwirkung mit H₃C-C(13) zurück, welche erfahrungsgemäss eine Verschiebung nach tiefem Feld in der beobachteten Grössenordnung bewirkt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die 270-MHz-¹H-NMR.-Spektren der Carotinalen mit «normaler» und «versetzter» Methylgruppe zwar signifikant unterscheiden, dass die Effekte aber insbesondere bei den C₃₀-Carotinalen relativ klein sind und wegen der Komplexität der Spektren nicht in allen Einzelheiten einfach zu deuten sind. Es erscheint daher fraglich, ob in den vorliegenden Fällen eine völlig eindeutige Strukturzuordnung allein aufgrund der ¹H-NMR.-Spektren ohne grösseren Aufwand überhaupt durchführbar gewesen wäre. Es wäre allerdings denkbar, dass der Einsatz der ¹³C-NMR.-Spektroskopie in Verbindung mit paramagnetischen Verschiebungsreagentien zu einer sicheren Lösung des Problems beitragen würde [10].

3. *Strukturaufklärung der natürlichen Carotinoide.* Zur Strukturaufklärung der natürlichen Citrus-Carotinoide wurden diese Verbindungen aus den Schalen von *Robinson*-Orangen isoliert. Dabei wurden nach Standardmethoden (s. exper. Teil) ein C₃₀-Aldehyd, β -Citraurin, sowie wegen unvollständiger Verseifung ein Gemisch XV verschiedener Fettsäureester des β -Citraurins in kristalliner Form erhalten. Der Vergleich der physikalischen Daten des isolierten C₃₀-Aldehydes mit

denjenigen des 8'-Apo- β -carotin-8'-als (I) sowie dessen Isomeren V mit «versetzter» Methylgruppe zeigt eindeutig, dass dem Naturprodukt die Struktur I zukommt. Dem β -Citraurin kann insbesondere aufgrund des Massenspektrums (Verhältnis $M^+ - 92/M^+ - 106$) und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (olefinischer Bereich) eindeutig die Struktur von 3-Hydroxy-8'-apo- β -carotin-8'-al (II) zugeordnet werden.

Somit wurde für die bisher postulierten Strukturen der C_{30} -Carotinoide in Citruschalen erstmals ein eindeutiger Beweis geliefert; es handelt sich wie vermutet um Apocarotinoide. Darüber hinaus wurden charakteristische spektroskopische Daten für Verbindungen mit «versetzter» Methylgruppe gewonnen, was für die Strukturaufklärung von weiteren C_{30} -Carotinoiden von Bedeutung sein kann. Arbeiten zur Synthese der chiralen C_{30} -Carotinoide in Citruschalen sind zurzeit in Gang.

Wir danken den Herren Dres. L. Chopard, W. Vetter sowie Herrn W. Meister, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die Aufnahme und Interpretation der IR- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Sämtliche Operationen, insbesondere auch das Ausschütteln und das Abnutschen, wurden unter Stickstoff oder Argon ausgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor direkter Lichteinwirkung geschützt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden [11] vorgereinigt und über Molekularsieb aufbewahrt. - UV./VIS.-Spektren: Beckmann 25 (Lösungsmittel: Uvasol, Merck); Angabe von λ_{max} in nm, $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ in Klammern. Massenspektren: MS 9 (AEI, Manchester) mit direkter Probeneinführung, Ionisierungsspannung 70 V; Angabe von m/z (% relative Intensität). $^1\text{H-NMR}$: 270 MHz; HX-270 (Fa. Bruker-Spectrospin) mit Nicolet Computer BNC-80 (40 k Memory) im CW- oder Fourier-Transform-Verfahren. Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezüglich TMS (= 0 ppm) als internem Standard.

Herstellung von (all-E)-9-Formyl-3,7-dimethyl-2,4,6,8-nonatetraensäure-äthylester (VIII). Ein Gemisch von 10 g (48 mmol) C_{10} -Formylester VII⁹, 8,7 ml (53 mmol) Orthoameisensäureäthylester (90-proz. Überschuss) und 3,6 ml einer äthanolischen Säurelösung (1 g *p*-Toluolsulfonsäure und 1,45 g H_3PO_4 (kristallisiert) in 75 ml abs. Äthanol) wurde bei 15–20° 5–6 Std. gerührt. Durch Zugabe von 1 ml Pyridin wurde die Reaktion gestoppt. Zur Aufarbeitung wurde zwischen Äther und Eiswasser verteilt, die Ätherphase über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft. DC. (Aluminiumoxyd 60 Typ E, Petroläther/THF 9:1): Rf (Formylester VIII, s. unten) 0,42, Rf (Acetal) 0,76, Rf (Nebenprodukt) 0,44. Das rohe Acetal, ein braunes, dickflüssiges Öl, wurde in 10 ml Äther gelöst und auf 28° erwärmt. Unter Rühren wurden gleichzeitig 4,1 g (57 mmol) Äthylvinyläther und 0,19 g ZnCl_2 in 1,9 ml Essigester rasch zugegeben. Dann wurde 1 Std. auf 28–32° gehalten. Nach Abkühlen auf RT. und Stehenlassen über Nacht wurde eine Lösung von 3 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ml 87proz. Essigsäure zugesetzt und auf 94–96° aufgeheizt. Nach 35 Min. wurde die Lösung auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wurde mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung und Eiswasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und durch eine 1 cm dicke Schicht Aluminiumoxyd 90 filtriert, wobei ein braunschwarzer Rückstand haften blieb. Nach dem Eindampfen i.R.V. wurden 10,74 g (95% bzgl. VII) z.T. kristallines, z.T. amorphes, braunes VIII erhalten, das aus Äther umkristallisiert wurde, Smp. 80–81°. - UV./VIS. (Hexan): 224 (2006), 239 (3223), 357 (3016). - IR. (KBr): 1706s (C=O, Ester), 1670s (C=O, Aldehyd, konj.), 1610s, 1584m, 1567m (C=C, konj. Polyen), 1243s, 1159s, 1135s (Ester), 979s (HC=CH, trans). - $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz, CDCl_3): 9,62 (*d*, $J=7,5$, 1 H, CHO); 7,18 (*d*, $J=15,5$, 1 H, H-C(8)); 6,95 (*d* × *d*, $J=15$, $J=11,5$, 1 H, H-C(5)); 6,58 (*d*, $J=11,5$, 1 H, H-C(6)); 6,51 (*d*, $J=15$, 1 H, H-C(4)); 6,25 (*d* × *d*, $J=15,5$, $J=7,5$, 1 H, H-C(9)); 5,89 (*s*, 1 H, H-C(2)); 4,19 (*qa*, $J=7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,37 (*d*, $J\approx 1$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,02 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,31 (*t*, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). - MS.: 234 (M^+ , 43), 219 (5), 205 (45), 189 (42), 188 (31), 160 (75), 145 (65), 131 (70), 117 (54), 105 (54), 91 (100), 71 (52), 65 (29), 53 (34), 41 (44).

Herstellung von (all-E)-11-Formyl-3,7,11-trimethyl-2,4,6,8,10-undecapentaensäure-äthylester (IX). Mit Äthylpropenyläther wurden 16,74 g (46 mmol) rohes VIII analog zu VII zum C_{15} -Formylester

IX verlängert: 13,62 g amorphes, braunes Pulver. Nach Umkristallisieren aus Äther 6,26 g (47,5% bzgl. VII) braune Kristalle. Säulenchromatographie der Mutterlauge an Aluminiumoxid 90 (mit 3% Wasser) mit Toluol/Aceton 9:1 ergab nochmals 1,67 g, was eine Gesamtausbeute von 60,2% ergab, Smp. 102–103°. - UV/VIS. (Petroläther): 351, 369, 390. - IR. (KBr): 2720_w (Aldehyd), 1703_s (C=O, Ester), 1674_s (C=O, Aldehyd), 1607_s (C=C, konj. Polyen), 1246, 1196, 1162_s (Ester), 976_m (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,47 (*s*, 1 H, CHO); 6,98 (*d* × *d*, *J* = 15, *J* = 11, 1 H, H-C(5)); *ca.* 6,95 (*d*, *J* ≈ 11, 1 H, H-C(10)), *ca.* 6,75 ± 0,03 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 6,42 (*d*, *J* = 15, 1 H, H-C(4)); 6,41 (*d*, *J* ≈ 11, 1 H, H-C(6)); 5,85 (*s*, 1 H, H-C(2)); 4,19 (*qa*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂O); 2,36 (*d*, *J* ≈ 1,2, 3 H, H₃C-C(3)); 2,06 (*s*, 3 H, H₃C-C(7)); 1,91 (*d*, *J* ≈ 1, 3 H, H₃C-C(11)); 1,30 (*t*, 3 H, CH₃CH₂O). - MS.: 274 (*M*⁺, 62), 245 (10), 229 (18), 213 (45), 201 (76), 185 (45), 171 (46), 157 (48), 143 (49), 131 (42), 119 (55), 105 (61), 95 (61), 91 (100), 77 (58), 65 (28), 53 (28), 43 (35), 41 (50), 29 (47).

Herstellung von (all-E)-12-Hydroxy-2,6,10-trimethyl-2,4,6,8,10-dodecapentaenal (X). In gewohnter Weise wurden 6,98 g (25,4 mmol) IX acetalisiert. Der rohe C₁₅-Dialkoxyester wurde in 30 ml Äther gelöst und bei -70° mit 61 ml Diisobutylaluminiumhydrid (20proz. in Hexan, *ca.* 1M, 20% Überschuss) 35 Min. reduziert. Dann wurden während 20 Min. 61 ml 1N *p*-Toluolsulfonsäure in 96proz. Äthanol zugetropft. Es wurde bei -82° 3 Std. gerührt, dann Eis zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wurde mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Eiswasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus Äther ergab 3,56 g (55% bzgl. IX) dunkelgelbe Kristalle, Smp. 85–86°.

Herstellung von (all-E)-11-Formyl-3,7,11-trimethyl-2,4,6,8,10-undecapentaenyltriphenylphosphoniumbromid (XI). Zu 1,82 ml Dimethylformamid und 6,0 ml Methylenchlorid wurden bei -25° 0,82 ml (2,34 g, 8,6 mmol) Phosphortribromid getropft und hierauf, innert 25 Min., 2,82 g (12,1 mmol) X in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Nach 1 Std. wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert, mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und auf *ca.* 50 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 3,18 g (12,1 mmol) Triphenylphosphin in 5,3 ml Methylenchlorid wurde 2½ Std. bei RT. gerührt, wobei das Wittigsalz als öliges Harz ausfiel. Die Ätherlösung wurde abgeschüttelt, das ölige Harz in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: 2,36 g (35% bzgl. X) braungelbes, amorphes Pulver.

*Herstellung von 13-Desmethyl-14-methyl-8'-apo-β-carotin-8'-al*⁶⁾ V und XII. In gewohnter Weise wurden 2,36 g (4,2 mmol) XI acetalisiert. Ohne aufzuarbeiten wurden der Lösung 0,92 g (4,2 mmol) β-Ionylidenacetaldehyd⁵⁾ (VI) in 3,5 ml Methylenchlorid zugesetzt und hierauf, innert 8 Min., 0,108 g (4,7 mmol, 10proz. Überschuss) Natrium in 2,5 ml trockenem Methanol unter Rühren bei RT. getropft. Die Lösung verfärbte sich langsam von braun nach rot. Nach 2 Std. wurde mit Eis gekühlt und mit 3 ml 1N *p*-Toluolsulfonsäure in 96proz. Äthanol tropfenweise versetzt. Nach 1 Std. wurde mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Die Ätherphase wurde mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zu einem roten, dickflüssigen Öl eingedampft. Die säulenchromatographische Trennung der *cis/trans*-Isomeren XII und V erfolgte an Aluminiumoxid 90 (mit 3% Wasser) mit Petroläther/Äther 95:5 bis 85:10 als Laufmittel. Die beiden Isomeren wurden aus Äther umkristallisiert: 430 mg V (25% bzgl. XI) schwarz glänzende Plättchen, Smp. 150–153°. - UV/VIS. (Hexan): 452 (2670), 481 (2155). - IR. (CHCl₃): 1674_s (C=O, Aldehyd), 1616_s, 1576_s (C=C, konj. Polyen), 1386_m, 1362_m (gem. Dimethyl), 971 (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,45 (*s*, 1 H, H-C(8')); 6,94 (*d* × *qa*, *J*_{10',11'} = 11, *J*_{10',CH₃} ≈ 1, 1 H, H-C(10')); 6,75 (*d*, *J*_{11',12'} = 14,8, 1 H, H-C(12')); 6,74–6,54 (4*d* × *d*, 4 H, H-C(11), H-C(12), H-C(15') und H-C(11')); 6,49 (*d*, *J*_{15,15'} = 14,8, 1 H, H-C(15)); 6,43 (*d*, *J*_{14',15'} = 11,5, 1 H, H-C(14')); 6,33 (*d*, *J*_{12,13} = 11, 1 H, H-C(13)); 6,22 (*d*, *J*_{7,8} ≈ 15, 1 H, H-C(7)); 6,19 (*d*, *J* ≈ 10, 1 H, H-C(10)); 6,14 (*d*, *J*_{7,8} = 16, 1 H, H-C(8)); *ca.* 2,04–1,99 (*m*, 2 H, H-C(4)); 2,022 (*s*, 3 H, H₃C-C(13')); *ca.* 1,97 (*s*, 6 H, H₃C-C(9) und H₃C-C(14)); 1,904 (*s*, 3 H, H₃C-C(9')); 1,722 (*s*, 3 H, H₃C-C(5)); *ca.*

⁶⁾ Die IUPAC-Namen von V, XII, XIII und XIV lauten: 7,8,9,10,19-Pentanon-4'-apo-β,ψ-carotin-4'-al (V), 15-*cis*-7,8,9,10,19-Pentanon-4'-apo-β,ψ-carotin-4'-al (XII), 7,8,9,10,19-Pentanon-8'-apo-β-carotin-8'-al (XIII) und 15-*cis*-7,8,9,10,19-Pentanon-8'-apo-β-carotin-8'-al (XIV) oder 5',6',7',8'-Tetrahydro-5',10'-cyclo-4,4'-diapo-ψ,ψ-carotin-4-al (V), 15-*cis*-5',6',7',8'-Tetrahydro-5',10'-cyclo-4,4'-diapo-ψ,ψ-carotin-4-al (XII), 5',6',7',8'-Tetrahydro-5',10'-cyclo-4',8-diapo-ψ-carotin-8-al (XIII) und 15-*cis*-5',6',7',8'-Tetrahydro-5',10'-cyclo-4',8-diapo-ψ-carotin-8-al (XIV).

1,62 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); *ca.* 1,47 (*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 1,033 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(1)). Doppelresonanz: Eingestrahlt bei 6,94: 1,90 → schärfer; bei 6,50: 2,02 → etwas schärfer; bei 6,43: 2,02 → deutlich schärfer; bei 6,33: 1,97 → schärfer; bei 1,97: 6,33 → schärfer; bei 2,02: *d* bei 6,43 → schärfer; bei 1,90: *d* bei 6,94 → schärfer. - MS.: 416 (*M*⁺, 100), 398 (8), 324 (2,5), 310 (4), 209 (16), 197 (19), 183 (19), 171 (27), 159 (35), 145 (37), 133 (32), 119 (52), 105 (67), 91 (53), 69 (30), 55 (30), 41 (31).

*11-cis-13-Desmethyl-14-methyl-8'-apo-β-carotin-8'-al*⁶) (XII): dunkelrote Nadeln, Smp. 142-143°. - UV./VIS. (Hexan): 333 (1130, *cis*-Pik), 448 (2550), 474 (1980). - IR. (CHCl₃): 1670s, (C=O, Aldehyd), 1615s, 1594m, 1577m, 1550m (C=C, konj. Polyen), 1386m, 1362m (gem. Dimethyl), 967s (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,45 (*s*, 1 H, H-C(8')); 6,95 (*d* × *qa*, *J*_{10,11} = 10,5, *J*_{10,CH₃} ≈ 1,2, 1 H, H-C(10')); *ca.* 6,76 (*d*, *J* ≈ 11, 1 H, H-C(13) und *d*, *J* ≈ 15, 1 H, H-C(12')); 6,67 (*d* × *d*, *J*₁ = 14,5, *J*₂ = 10,5, H-C(15')); 6,66 (*d* × *d*, *J*₁ = 14,5, *J*₂ = 10,5, H-C(11')); 6,59 (*d*, *J* ≈ 11, H-C(10)); 6,55 (*d*, *J* = 15, H-C(15)); 6,54-6,33 (*m*, 2 H, H-C(11) und H-C(12)); 6,43 (*d*, *J* ≈ 10, H-C(14')); 6,26 (*d*, *J* ≈ 16, 1 H, H-C(7)); 6,21 (*d*, *J* = 16,3, H-C(8)); *ca.* 2,03 (*m*, H-C(4)); 2,030 (*s*, *ca.* 3 H, H₃C-C(13')); 1,983 (*s*, 3 H, H₃C-C(14)); 1,973 (*s*, 3 H, H₃C-C(9)); 1,905 (*s*, 3 H, H₃C-C(9')); 1,741 (*s*, 3 H, H₃C-C(5)); *ca.* 1,62 (*m*, 2 H-C(3)); *ca.* 1,48 (*m*, 2 H-C(2)); 1,042 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(1)). Die Verknüpfung der Kettenmethylgruppen mit den damit gekoppelten olef. H wurde durch Doppelresonanz abgesichert. - MS.: 416 (*M*⁺, 100), 398 (25), 324 (5), 310 (8), 209 (26), 197 (29), 183 (30), 171 (46), 159 (50), 145 (53), 133 (49), 119 (81), 105 (82), 91 (75), 81 (39), 69 (54), 55 (47), 41 (49).

Herstellung von (all-E)-8-Hydroxy-2,6-dimethyl-2,4,6-octatrienol (XVII). In gewohnter Weise wurden 10 g (48 mmol) VII acetalisiert. Das rohe Acetal wurde in 20 ml Äther gelöst. Bei -70° wurden innert 25 Min. 115 ml 20proz. Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan (115 mmol, 20% Überschuss) und nach weiteren 10 Min. 60 ml 0,3N *p*-Toluolsulfonsäure in 96proz. Äthanol innert 20 Min. zugetropft. Nach 25 Std. wurde mit 5proz. NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit 300 ml Äther ausgeschüttelt. Das ausgefallene Aluminiumoxid wurde durch eine Schicht Aluminiumoxid 90 abgenutscht. Die Ätherphase wurde mit Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Die Kristallisation aus Äther ergab 2,78 g (35% bzgl. VII) XVII als gelbe Kristalle, Smp. 61-63°. - UV./VIS. (Hexan): 299 (2520), 313 (2370). - IR. (CHCl₃): 3620m, 3480m (OH), 2724w (CHO, Aldehyd), 1677s (C=O, Aldehyd), 1614s (C=C, konj. Polyen), 1005s (C-O, Alkohol), 965s (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,46 (*s*, 1 H, H-C(1)); 6,94 (*d*, *J* = 9,5, 1 H, H-C(3)); *ca.* 6,71 (*d*, *J* ≈ 15, 1 H, H-C(5)); *ca.* 6,64 (*d* × *d*, *J*₁ = 15, *J*₂ = 9,5, 1 H, H-C(4)); 5,95 (*t*, *J* = 6,5, 1 H, H-C(7)); 4,39 (*d*, *J* = 6,5, 2 H, 2 H-C(8)); 2,47 (br., 1 H, HO-C(8)); 1,90 (*s*, 6 H, H₃C-C(2) und H₃C-C(6)). - MS.: 166 (*M*⁺, 23), 148 (16), 135 (9), 119 (21), 109 (44), 105 (42), 95 (100), 91 (62), 77 (48), 67 (43), 55 (44), 41 (56).

Herstellung von (all-E)-7-Formyl-3,7-dimethyl-2,4,6-heptatrienyltriphenylphosphoniumbromid (XVIII). Eine Lösung von 2,32 g (10 mmol) XVII in 2,5 ml Methylenchlorid wurde innert 25 Min. bei -20° einer Lösung von 0,65 ml (1,85 g, 6,8 mmol) PBr₃ in 1,05 ml Dimethylformamid und 4,5 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 1 Std. wurde zwischen Eiswasser und Äther verteilt. Die Ätherphase wurde 2mal mit Eiswasser, 3mal mit 5proz. NaHCO₃-Lösung nochmals 2mal mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die Ätherlösung des rohen Bromids wurde mit 5 ml Methylenchlorid verdünnt. Nach Zugabe von 2,6 g (10 mmol) Triphenylphosphin stieg die Temp. kurz auf 27°. Nach 1,5 Std. wurden innert 30 Min. 20 ml Essigester zugetropft, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel, der nach 1 Std. abgenutscht wurde: 3,79 g (77% bzgl. XVII) XVIII. Auf weitere Reinigung des Produktes wurde verzichtet.

*Herstellung von 13-Desmethyl-14-methyl-12'-apo-β-carotin-12'-al*⁶) (XIII und XIV). In gewohnter Weise wurden 3,5 g rohes XVIII acetalisiert. Zur Reaktionslösung wurden ohne aufzuarbeiten 0,18 g (7,83 mmol) Natrium in 10 ml abs. Äthanol und dann innert 3 Min. bei -10° 1,55 g (7,15 mmol) β-Ionylidienacetaldehyd (VI) getropft. Nach 30 Min. wurde die Kühlung entfernt. Nachdem die Lösung RT. erreicht hatte, wurde 1 Std. gerührt und für 1 weitere Std. auf 40° erwärmt. Die Lösung nahm dabei allmählich eine tiefrote Farbe an. Vor der Zugabe von 8 ml 1N *p*-Toluolsulfonsäure in 96proz. Äthanol wurde die Lösung auf 15° gekühlt. Nach 15 Std. wurde mit Äther und Wasser aufgearbeitet. Die organische Phase wurde mit Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zu einem roten Öl eingedampft. An Aluminiumoxid 90 (mit 3% Wasser) wurden XIII und XIV mit Petroläther/Äther 9:1 getrennt. Das (11-*cis*)-Isomere XIV wurde aus Äther, das (*all-E*)-Isomere XIII aus Methanol umkristallisiert. DC. (Kieselgel 60, Petroläther/Äther 9:1): R_f (XIV) 0,5, R_f (XIII) 0,4. XIII: feines, rotschwarzes Pulver, Smp. 118-119°. - UV./VIS. (Hexan): 410 (2500), 421 (2530). -

IR. (CHCl₃): 1676s (C=O, Aldehyd konj.), 1618s, 1558m (C=C, konj. Polyen), 1388m, 1362m (gem. Dimethyl). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,45 (s, 1 H, H-C(12'')); 6,94 (d, J=11, 1 H, H-C(14'')); 6,78 (d × d, J₁=11,5, J₂=14, 1 H, H-C(11)); 6,74 (d, J=15, 1 H, H-C(15)); 6,64 (d × d, J₁=11, J₂=15, 1 H, H-C(15'')); 6,61 (d × d, J₁=11,5, J₂=14, 1 H, H-C(12)); 6,44 (d, J=11,5, 1 H, H-C(13)); 6,26 (d, J ≈ 16, 1 H, H-C(7)); 6,20 (d, J=11,5, 1 H, H-C(10)); 6,15 (d, J=16, 1 H, H-C(8)); 2,03 (m, 2 H, 2 H-C(4)); ca. 1,98 (s, 6 H, H₃C-C(9) und H₃C-C(14)); 1,896 (s, 3 H, H₃C-C(13'')); 1,720 (s, 3 H, H₃C-C(5)); ca. 1,62 (m, 2 H, 2 H-C(3)); ca. 1,47 (m, 2 H, 2 H-C(2)); 1,034 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)); eingestrahlt bei 6,94: 6,64 → d; bei 6,67: 6,94 → s; bei 6,20: 6,78 → d; bei 1,99: Signale von H-C(10) und H-C(13) werden schärfer; bei 1,90: d bei 6,94 wird schärfer. - MS.: 350 (M⁺, 100), 335 (8), 322 (1), 307 (2), 279 (2), 267 (3), 251 (3), 239 (3), 229 (3), 211 (8), 199 (15), 173 (23), 159 (27), 145 (40), 119 (44), 105 (47), 91 (42), 69 (37), 55 (30), 41 (33).

11-cis-13-Desmethyl-14-methyl-12'-apo-β-carotin-12'-al⁶) (XIV): rote Nadeln, Smp. 130-132°. - UV./VIS. (Hexan): 290 (cis-Pik, 540), 407 (1590), 425 (1470). - IR. (CHCl₃): 1673s (konj. Aldehyd), 1614s, 1560m (C=C, konj. Polyen), 1387, 1360m (gem. Dimethyl), 966m (CH=CH, trans). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,46 (s, 1 H, H-C(12'')); 6,94 (d × d, J₁=10,5, J₂=1, 1 H, H-C(14'')); 6,87 (d, J=12,5, 1 H, H-C(13)); 6,80 (d, J=15, 1 H, H-C(15)); 6,68 (d × d, J₁=10,5, J₂=15, 1 H, H-C(15'')); 6,5-6,6 (2 H, H-C(10) und H-C(11)); 6,38 (m, ΣJ ≈ 23, 1 H, H-C(12)); 6,30 (d, J=16,5, 1 H, H-C(7)); 6,21 (d, J=16,5, 1 H, H-C(8)); 2,03 (t, 2 H, 2 H-C(4)); 2,00 (s, 3 H, H₃C-C(14)); 1,98 (s, 3 H, H₃C-C(9)); 1,91 (s, 3 H, H₃C-C(13'')); 1,75 (s, 3 H, H₃C-C(5)); ca. 1,62 (m, 2 H, 2 H-C(3)); ca. 1,47 (m, 2 H, 2 H-C(2)); 1,05 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)); eingestrahlt bei 1,75: d bei 6,30 → schärfer; bei 1,91: d bei 6,94 → schärfer; bei 1,98: Signale bei ca. 6,6 → teilweise schärfer; bei 2,00: d bei 6,87 → schärfer; bei 6,87: m bei 6,38 schmaler, ferner s bei 2,00 schärfer; bei 6,38: s bei 6,87. - MS.: wie für XIII.

12'-Apo-β-carotin-12'-al⁵) (XVI). ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,45 (s, 1 H, H-C(12'')); 7,04 (d × d, J_{14,15}=11,8, J_{15,15'}=14,5, 1 H, H-C(15)); 6,97 (d, J_{14',15'} ≈ 12, 1 H, H-C(14'')); 6,81 (d × d, J_{11,12}=15, J_{10,11}=11,5, 1 H, H-C(11)); 6,68 (d × d, J_{15,15'}=14,5, J_{14',15'}=11,7, 1 H, H-C(15'')); 6,37 (d, J_{11,12}=15, 1 H, H-C(12)); 6,30 (d, J_{13,14} ≈ 12, 1 H, H-C(14)); 6,25 (d, J_{7,8} ≈ 16, 1 H, H-C(7)); 6,17 (d, J_{10,11} ≈ 11,5, 1 H, H-C(10)); 6,15 (d, J_{7,8}=16,3, 1 H, H-C(8)); 2,046 (s, 3 H, H₃C-C(13)); ca. 2,03 (m, 2 H, 2 H-C(4)); 1,998 (s, 3 H, H₃C-C(9)); 1,885 (s, 3 H, H₃C-C(13'')); 1,724 (s, 3 H, H₃C-C(5)), ca. 1,62 (m, 2 H, 2 H-C(3)); 1,47 (m, 2 H, 2 H-C(2)); 1,034 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)).

Trennung von 8'-Apo-β-carotin-8'-al (I) und 13-Desmethyl-14-methyl-8'-apo-β-carotin-8'-al (V). Die Trennung erfolgte auf Merck-DC.-Fertigplatten Kieselgel 60 F254 durch mehrmaliges Entwickeln mit folgenden Flüssigkeiten: Cyclohexan/THF 9:1, Petroläther/THF 9:1, Petroläther/Äther 4:1, Toluol/Äther 9:1, Petroläther/Toluol/Äther 7:2:3, Petroläther/Chloroform/THF 8:1:1, Petroläther/Äther/Methylenchlorid 8:1:1. HPLC.: stationäre Phase: Kieselgel Merkosorb SI 60 5 μm; mobile Phase: Petroläther/THF 98:2; Detektion bei 440 nm.

Isolierung von 8'-Apo-β-carotin-8'-al (I) und Gemisch XV der β-Citraurin-Ester⁷). In 200 ml Äther/10proz. KOH-Lösung in Methanol wurden 100 ml Rohextrakt 1/2 Std. bei RT. verseift und dann mit Äther und Wasser aufgearbeitet. Die Ätherphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und zwischen Petroläther und 90proz. wässrigem Methanol verteilt. Nach Eindampfen der Petrolätherphase wurden bei 50°/0,01 Torr die ätherischen Öle (klare, stark nach Orangen riechende Flüssigkeit in der Kühlfalle) abgetrennt. Zum Ausfrieren farbloser Verbindungen wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, bei -20° über Nacht stehen gelassen, der weisse Niederschlag abfiltriert und die Lösung eingedampft. Die Auftrennung des Rückstandes erfolgte durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid 90 (Aktivität II-III, mit 2% Wasser) mit einem Gradienten von Petroläther/Toluol, wobei I und XV⁷) rein erhalten wurden. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther ergab je ca. 1 mg dunkelrote Kristalle. I: UV./VIS. (Petroläther): 452, 476. - UV./VIS. (Äthanol): 456. - UV./VIS. (Äthanol, nach Zugabe von NaBH₄): 424, 449. - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,45 (s, 1 H, H-C(8'')); 6,95 (d, J=10, 1 H, H-C(10'')); 6,78 (d × d, J₁=11, J₂=15, 1 H, H-C(15)); 6,75 (d, J=15, 1 H, H-C(12'')); ca. 6,73-6,60 (m, 3 H, H-C(11), H-C(11') und H-C(15'')); 6,45 (d, J=11, 1 H, H-C(14'')); 6,37 (d, J=15, 1 H, H-C(12)); 6,27 (d, J=11, 1 H, H-C(14)); 6,20 (d, J=16, 1 H, H-C(7)); 6,16 (d, J=11, 1 H, H-C(10)); 6,14 (d, J=16, 1 H, H-C(8)); ca. 2,03 (m, 2 H, 2 H-C(4)); ca. 2,01 und 1,99 (2s, 6 H bzw. 3 H, H₃C-C(9), H₃C-C(13) und H₃C-C(13''));

⁷) Beim isolierten Produkt handelt es sich um ein Gemisch von verschiedenen Fettsäureestern (C₁₆, C₁₈) des β-Citraurins.

1,905 (s, 3 H, H₃C-C(9')); 1,722 (s, 3 H, H₃C-C(5)); 1,62 (m, 2 H, 2 H-C(3)); ca. 1,47 (m, 2 H, 2 H-C(2)); 1,031 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)). - MS.: 416 (M⁺, 36), 324 (6), 310 (1,5), 309 (4), 281 (3), 267 (5), 251 (5), 239 (6), 209 (16), 195 (23), 183 (23), 166 (32), 157 (43), 145 (47), 133 (47), 119 (93), 105 (86), 91 (100), 82 (66), 69 (83), 55 (70), 41 (83).

XV⁷): UV./VIS.: wie für I. - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,46 (s, 1 H, H-C(8')); 6,95 (d, J=10, 1 H, H-C(10')); 6,78 (d×d, J₁=11, J₂=15, 1 H, H-C(15)); 6,75 (d, J≈14,7, H-C(12')); 6,71, 6,66 und 6,64 (3d×d, J₁≈11, J₂≈15, 3 H, H-C(11), H-C(11') und H-C(15')); 6,45 (d, J=12, 1 H, H-C(14')); 6,38 (d, J=15, 1 H, H-C(12)); 6,28 (d, J=11, 1 H, H-C(14)); 6,17 (d, J=11, 1 H, H-C(10)), ca. 6,13 (s, 2 H, H-C(7) und H-C(8)); 5,07 (m, 1 H, H_{ax}-C(3)); 2,45 (d×d, J₁=6, J₂=17, 1 H, H_{aq}-C(4)); 2,29 (t, J=8, 2 H, CH₂COO der Fettsäurereste); 2,11 (d×d, J₁=9, J₂=17, 1 H, H_{ax}-C(4)); ca. 2,01 und 1,98 (2s, 6 H bzw. 3 H, H₃C-C(9), H₃C-C(13) und H₃C-C(13')); 1,906 (s, 3 H, H₃C-C(9')); 1,78 (m, 1 H, H_{aq}-C(2)); 1,727 (s, 3 H, H₃C-C(5)); 1,58 (H_{ax}-C(2)); 1,26 (m, ca. 24 H, CH₂ der Fettsäurereste); 1,110 und 1,078 (2s, je 3 H, 2 H₃C-C(1)); 0,88 (t, endständige CH₃ der Fettsäurereste). - MS.: 670 (M₁⁺, 55), 642 (M₂⁺, 33), 614 (M₃⁺, 7), 414 (100), 322 (22), 308 (5), 279 (8), 256 (13), 241 (7), 223 (9), 207 (23), 197 (16), 187 (17), 173 (22), 157 (22), 145 (26), 133 (19), 119 (30), 105 (21), 91 (16), 81 (12), 69 (17), 57 (21), 43 (32).

Isolierung von β-Citraurin (II). Zwischen Petroläther und Methanol wurden 10 ml Rohextrakt mit soviel Wasser verteilt, dass sich gerade zwei Phasen bildeten. Die Methanolphase wurde verworfen, die Petrolätherphase eingedampft und mit 20 ml 10proz. KOH-Lösung in Methanol 1 Std. bei RT. verseift. Nach dem Aufarbeiten mit Wasser und Äther wurde die Ätherphase über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und mit präp. DC. (PSC Kieselgel F-254 von Merck, 20 cm×20 cm, Schichtdicke 2 mm, Aceton/Petroläther 3:7) weiter aufgetrennt. Die Zone mit II (intensivste rote Zone) wurde ausgekratzt, mit Methanol eluiert und aus Äther/Petroläther kristallisiert: 8,6 mg dunkelrote Kristalle. - UV./VIS. (Petroläther): 452, 478. - CD. (CH₂Cl₂; nm (Δε)): 242 (1,76), 253 (0), 282 (-4,21), 357 (0). - ¹H-NMR. (270 MHz, CDCl₃): 9,46 (s, 1 H, H-C(8')); 6,95 (d, J=10, 1 H, H-C(10')); 6,78 (d×d, J₁=11, J₂=14, 1 H, H-C(15)); 6,75 (d, J=15, 1 H, H-C(12')); 6,71, 6,66 und 6,65 (3d×d, 3 H, J₁=10, J₂=15, 1 H, H-C(11), H-C(11') und H-C(15')); 6,45 (d, J=11, 1 H, H-C(14)); 6,39 (d, J=15, 1 H, H-C(12)); 6,28 (d, J=11, 1 H, H-C(14)); 6,17 (d, J=10, 1 H, H-C(10)); 6,14 (2 H, H-C(7) und H-C(8)); 4,01 (m, 1 H, H-C(3)); 2,39 (d×d, J₁=6, J₂=17, 1 H, H_{aq}-C(4)); 2,04 (d×d, J₁=7, J₂=17, 1 H, H_{ax}-C(4)); ca. 2,01 und 1,982 (2s, 6 H bzw. 3 H, H₃C-C(9), H₃C-C(13) und H₃C-C(13')); 1,906 (s, 3 H, H₃C-C(9')); 1,78 (d×d, 1 H, H_{aq}-C(2)); 1,741 (s, 3 H, H₃C-C(5)); 1,48 (d×d, zum t degeneriert, J₁=J₂=12, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,077 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)). Das Spektrum ist in allen Einzelheiten mit demjenigen der von uns synthetisierten⁸) Probe identisch. - MS.: 432 (M⁺, 100), 414 (1), 340 (1,5), 209 (8), 197 (9), 183 (8), 173 (10), 157 (12), 145 (14), 133 (10), 119 (16), 105 (13), 91 (14), 81 (7), 69 (8), 55 (9), 43 (11).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Stewart, 5. International Symposium on Carotenoids 1978, Madison, Wisconsin, USA; Abstracts Contributed Papers, S.56.
- [2] U. Leuenberger & I. Stewart, J. org. Chemistry 41, 891 (1976).
- [3] U. Leuenberger & I. Stewart, Phytochemistry 15, 227 (1976).
- [4] B. C. L. Weedon, in 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, Birkhäuser 1971, S.48.
- [5] H. Thommen, in 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, Birkhäuser 1971, S.638.
- [6] B. H. Davies & R. F. Taylor, Pure appl. Chemistry 47, 216 (1976).
- [7] U. Schwieter, H. Gutmann, H. Lindler, R. Marbet, N. Rigassi, R. Rüegg, S. F. Schären & O. Isler, Helv. 49, 369 (1966).
- [8] U. Schwieter, G. Englert, N. Rigassi & W. Vetter, Pure appl. Chemistry 20, 409 (1969).
- [9] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieter, in 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, Birkhäuser 1971, S.204.
- [10] G. Englert, Helv. 58, 2367 (1975).
- [11] R. K. Müller & R. Keese, «Grundoperationen der präparativen organischen Chemie», Juris-Verlag, Zürich 1975.

⁸) Mitteilung in Vorbereitung.