

143. Citrus-Carotinoide

2. Mitteilung

Synthese von (3*R*)- β -Citaurin, (3*R*)- β -Citraulol und (3*R*)- β -Citaurinene; Aufklärung der Konfiguration von Citrus-Carotinoiden¹⁾

von Hanspeter Pfander, Andreas Lachenmeier²⁾ und Martin Hadorn³⁾

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

Herrn Dr. Otto Isler zum 70. Geburtstag gewidmet

(28. IV. 80)

Citrus-Carotenoids. Synthesis of (3*R*)- β -Citaurin, (3*R*)- β -Citraulol and (3*R*)- β -Citaurinene;
Determination of the Configuration of Citrus-Carotenoids

Summary

(3*R*)- β -Citaurin, (3*R*)- β -citraulol and (3*R*)- β -citaurinene were prepared starting from (3*R*)-3-acetoxy- β -ionone. Comparison of the chiroptical data of β -citaurin from orange peels with those of the synthetic compound confirmed the 3*R*-configuration of the natural pigment.

Einleitung. - Kürzlich haben wir über die Synthese von C₃₀-Apocarotinoiden mit versetzter Methylgruppe (= Diapocarotinoide) berichtet [1]. Dies geschah im Hinblick auf die endgültige Strukturaufklärung der aus den Schalen von Citrusfrüchten isolierten C₃₀-Verbindungen. Durch den Vergleich der synthetisierten Verbindungen mit den aus Orangenschalen isolierten Pigmenten konnten wir zeigen, dass die natürlichen C₃₀-Carotinoide aus Citrusfrüchten wie vermutet Apocarotinoide sind. Unser Befund gibt einen Hinweis auf die Biosynthese dieser Verbindungen, indem ein Weg über Squalen oder ein beidseitiger Abbau eines C₄₀-Carotinoides ausgeschlossen werden kann. Zudem berichteten wir über die charakteristischen Unterschiede, im besonderen in den 270 MHz ¹H-NMR.- und Massenspektren, von C₃₀-Apo- und C₃₀-Diapocarotinoiden, was im Hinblick auf die Isolierung von weiteren C₃₀-Carotinoiden und deren Strukturaufklärung von Bedeutung sein kann.

Nachdem die Struktur dieser C₃₀-Carotinoide in bezug auf die Lage der Methylgruppe geklärt war, blieb als offenes Problem die Abklärung der Konfiguration am C(3) dieser Pigmente. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über

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

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von A. Lachenmeier.

³⁾ Teil der Dissertation von M. Hadorn, Bern 1977.

die Synthese von (3*R*)- β -Citraurin (**VIII**) ((3*R*)-3-Hydroxy-8'-apo- β -carotin-8'-al), (3*R*)- β -Citraurol (**X**) ((3*R*)-8'-Apo- β -carotin-3,8'-diol) und (3*R*)- β -Citraurin (**XII**) ((3*R*)-8'-Apo- β -carotin-3-ol) und den Vergleich mit natürlichem β -Citraurin.

Ergebnisse und Diskussion. - Wie im *Schema* gezeigt ist, stand uns als Ausgangsmaterial (3*R*)-3-Acetoxy- β -ionon (**I**) zur Verfügung⁴⁾, welches durch Hydrolyse mit methanolischer KOH-Lösung in das (3*R*)-3-Hydroxy- β -ionon (**II**) übergeführt und ohne weitere Reinigung für die weitere Synthese verwendet wurde. Durch eine *Grignard*-Reaktion mit Vinylbromid wurde das (3*R*)-Vinylhydroxy- β -ionon (**III**) hergestellt und danach direkt durch Umsetzung mit Triphenylphosphoniumbromid das entsprechende *Wittig*-Salz **IV** mit einer Ausbeute von 48% bezogen auf das (3*R*)-3-Hydroxy- β -ionon (**II**) erhalten. Das chirale C₂₅-Hydroxy-apocarotinal **VI** konnte durch eine *Wittig*-Reaktion des 12,12'-Diapocarotin-12,12'-dials (**V**) mit dem C₁₅-*Wittig*-Salz **IV** (Molverhältnis 1:1) im Zweiphasensystem Methylenchlorid/wässrige NaOH-Lösung in 70% Ausbeute synthetisiert werden. Die spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit der postulierten Struktur, wobei aufgrund der 270 MHz ¹H-NMR.- und ¹³C-NMR.-Spektren geschlossen werden kann, dass das kristalline Produkt keine Verunreinigungen durch *cis*-Isomere enthält. Für die Synthese des β -Citraurins (**VIII**) wurde (3-Methyl-4-oxo-2-butenyl)-triphenylphosphoniumchlorid (**VII**) nach üblicher Methode acetalisiert und mit dem C₂₅-Hydroxy-apocarotinal **VI** und Natriumäthanolat in Methylenchlorid versetzt. Anschliessend wurde das Acetal mit verdünnter Essigsäure hydrolysiert (Ausbeute 68%) und β -Citraurin durch Kristallisation aus Äther/Petroläther erhalten, dessen spektroskopische Daten mit denen aus Orangenschalen⁵⁾ isolierten β -Citraurins [1] vollständig identisch sind. Die Übereinstimmung der beiden CD.-Spektren beweisen die 3*R*-Konfiguration des natürlich vorkommenden β -Citraurins.

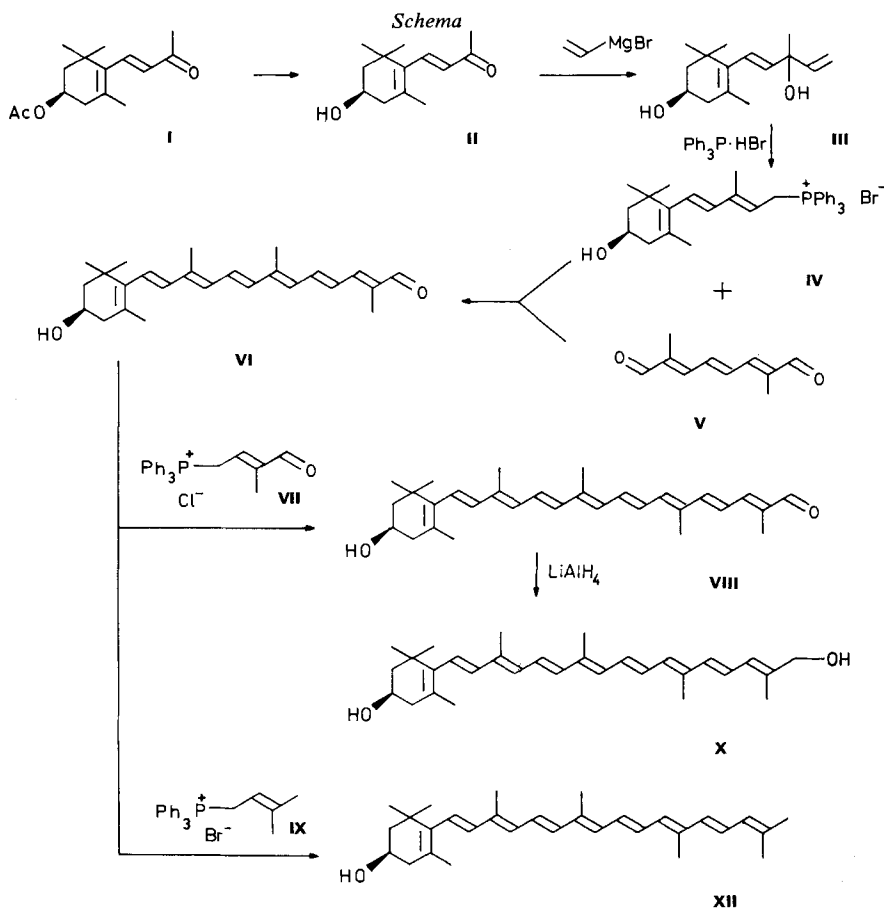
β -Citraurol (**X**) wurde durch Reduktion von β -Citraurin (**VIII**) mit LiAlH₄ erhalten. β -Citraurin (**XII**) wurde durch *Wittig*-Reaktion des C₂₅-Hydroxy-apocarotinals **VI** mit (3-Methyl-2-butenyl)-triphenylphosphoniumbromid (**IX**) hergestellt. Mit Natriumäthanolat in Methylenchlorid konnte nach einer Reaktionsdauer von 20 Std. das β -Citraurin (**XII**) in einer Ausbeute von 50% erhalten werden.

β -Citraurin (**XII**) und insbesondere β -Citraurol (**X**) weisen gegenüber dem β -Citraurin (**VIII**) eine wesentlich geringere Stabilität auf und wurden deshalb bereits von *Leuenberger & Stewart* [2] [3] als Essigsäureester charakterisiert. Da die von uns synthetisierten **X** und **XII** sich auch in CDCl₃-Lösung als instabil erwiesen, wurden zur vollständigen Charakterisierung ihre Essigsäureester hergestellt und deren NMR.-Spektren in Benzol-d₆ aufgenommen. Als Vergleich dienten dabei die Daten von acetyliertem Zeaxanthin (β , β -Carotin-3,3'-diol).

Das ¹³C-NMR.-Spektrum des β -Citraurins (**XII**) zeigte, dass die Probe *ca.* 25% 12'-*cis*-Isomeres enthielt. Das Isomere konnte aufgrund der ¹³C-chemischen Verschiebung von H₃C-C(13') identifiziert werden. Während dieses C-Atom in der *all-trans*-Verbindung bei 12,74 oder 12,85 ppm absorbiert, ist dessen Signal

4) Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Überlassung von Zeaxanthin und der Verbindungen **I** und **V**.

5) Wir danken Prof. *I. Stewart*, University of Florida, für einen Extrakt von Orangenschalen.



im 12'-*cis*-Isomeren erwartungsgemäss [4] um *ca.* 5 ppm nach tieferem Feld verschoben (17,40 oder 17,80 ppm). Den gleichen Effekt beobachtet man in den Modellverbindungen *all-trans*- und 4-*cis*-2,6,11,15-Tetramethyl-hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen, wo die strukturanalogen Methylgruppen $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ bei 12,9 bzw. 17,8 ppm [5] absorbieren.

Das β -Citaurinin-acetat (XI) lag als 12'-*cis/trans*-Gemisch im Verhältnis 1:1 vor, was im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besonders deutlich aus den Signalen für $\text{H}_3\text{C}(20')$ hervorgeht. Während diese Protonen in der *all-trans*-Verbindung bei 1,83 ppm absorbieren, erscheinen sie im 12'-*cis*-Isomeren bei 2,03 ppm, was durch Vergleich mit *all-trans*- bzw. 4-*cis*-2,6,11,15-Tetramethyl-hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ bei 1,88 bzw. 2,13 ppm) bestätigt wird [5].

Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. *H. Mayer* und seiner Gruppe für die anregenden Diskussionen, wie auch den Herren Dres. *L. Chopard*, *G. Englert*, *K. Noack* und *M. Vetter* sowie Herrn *W. Meister* für die Aufnahme von Spektren. Für die Aufnahme der 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren danken wir Herrn Prof. *R. Tabacchi* und Herrn *S. Claude* (Université de Neuchâtel). Für die Mithilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. *U. Vögeli*.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Sämtliche Operationen wurden unter Argon oder Stickstoff und die Reaktionen im Dunkeln durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden [6] vorgereinigt, destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. UV./VIS.-Spektren: *Beckman 25* (Lösungsmittel: *Uvasol, Merck*); Angabe von λ_{\max} in nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ in Klammern. CD.-Spektren: *Dichrograph Model 185* (Fa. *Jouan, Paris*); Angabe von nm ($\Delta\epsilon$). IR.-Spektren: *Beckman IR-9*. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *HX-270* bei 270 MHz und *WP-200* bei 200 MHz (beide Fa. *Bruker-Spektrospin*). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *HX-270* (Fa. *Bruker-Spektrospin*) bei 67,89 MHz und *XL-100* (Fa. *Varian*) bei 25,2 MHz. Massenspektren: *MS 9 (AEI, Manchester)* mit direkter Probeneinführung. Ionisierungsspannung 70 V; Angabe von m/z (% relative Intensität).

Herstellung von (3R)-3-Hydroxy- β -ionon (II). In 100 ml 10proz. KOH-Lösung in Methanol wurden 10 g (40 mmol) (3R)-3-Acetoxy- β -ionon (I) während einer $\frac{1}{2}$ Std. verseift, mit Wasser und Äther aufgearbeitet, die Ätherphase über Na_2SO_4 getrocknet und zu einem gelben Öl eingedampft: 7,43 g (90%) (3R)-3-Hydroxy- β -ionon (II), welches ohne besondere Reinigung weiterverwendet wurde.

Herstellung von (3R)-Vinyl-3-hydroxy- β -ionon (III). Zu 1,52 g (64 mmol) Mg in einem Sulfierkolben mit Rührer, Rückflusskühler und N_2 -Überleitung wurden 6,6 g (62 mmol) Vinylbromid in 40 ml trockenem THF getropft. Nach Zugabe eines Tropfens Dibromäthan stieg die Temperatur rasch und das THF begann zu sieden. Nach Abklingen der Reaktion und Abkühlen auf 0° wurden 2 g (9,6 mmol) (3R)-3-Hydroxy- β -ionon (II) in 40 ml THF zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ Std. wurde mit 40 ml ges. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Das braune Öl, 2,15 g (95%), wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes fehlte das Dublett bei 7,3 ppm vom 3-Hydroxy- β -ionon (II), was auf eine vollständige Umsetzung schliessen lässt.

Herstellung von (3R)-((3-Hydroxy- β -ionyliden)äthyl)triphenylphosphoniumbromid (IV). Ein Gemisch von 2,3 g (9,7 mmol) rohem (3R)-Vinyl-3-hydroxy- β -ionon (III) und 3,36 g (9,7 mmol) Triphenylphosphoniumbromid wurde in 75 ml Methanol bei RT. stehen gelassen. Nach 36 Std. wurde eingedampft und aus Aceton/Äther 2,37 g (48% bezogen auf 3-Hydroxy- β -ionon (II)) gelbbraunes Wittig-Salz kristallisiert; Smp. 188° .

Herstellung von (3R)-3-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al (VI). Eine Lösung von 0,27 g (1,8 mmol) 12,12'-Diapocarotin-12,12'-dial (V) in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 100 ml 2N NaOH (wässrig) überschichtet und unter Rühren die Lösung von 1 g (1,8 mmol) C_{15} -Wittig-Salz IV in 50 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Farbe schlug sofort nach rot um und nach spätestens 5 Min. war die Reaktion abgeschlossen. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Mehrmaliges Kristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther ergaben 460 mg (70%) dunkelrote Kristalle; Smp. 178° . – UV./VIS. (Äthanol): 427 (1690); (Petroläther): 413. – CD. (CH_2Cl_2): 232 (–1,53), 246 (0), 259 (1,03), 273 (0), 304 (–3,28), 340 (0), 370 (0,53, sehr breit). – IR. (KBr): 968s (CH=CH, *trans*), 1048m (sek. Alkohol), 1544s, 1594s, 1604s (C=C, *konj.*), 1645s (C=O, *konj.*), 2782w, 2794w (Aldehyd). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz, CDCl_3): 9,46 (s, 1 H, H–C(12')); 7,03 ($d \times d$, $J_1=12$, $J_2=14$, 1 H, H–C(15)); 6,96 (d , $J=12$, 1 H, H–C(14')); 6,79 ($d \times d$, $J_1=12$, $J_2=15$, 1 H, H–C(11)); 6,68 ($d \times d$, $J_1=12$, $J_2=14$, 1 H, H–C(15')); 6,38 (d , $J=15$, 1 H, H–C(12)); 6,17 (d , $J=12$, 1 H, H–C(10)); 6,15 (2 H, H–C(8) und H–C(7)); 4,0 (m , 1 H, H–C(3)); 2,40 ($d \times d$, $J_1=6$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(4)$); 2,07 ($d \times d$, $J_1=9$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 2,05 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,99 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,89 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 1,80 ($d \times d \times d$, $J_1=2$, $J_2=3$, $J_3=12$, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(2)$); 1,74 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,48 (t , $J=12$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$); 1,40 (d , $J=5$, 1 H, HO–C(3)); 1,08 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, CDCl_3): 194,07 (s, C(12')); 148,64 (d , C(14')); 141,45 (s, C(13)); 137,95 (d), 137,49 (s), 137,41 (s), 137,35 (s), 136,63 (d) und 136,41 (s) (C(6), C(8), C(9), C(12), C(15) und C(13')); 130,75 (d) und 130,60 (d) (C(10) und C(14)); 127,35 (d), 127,18 (d), 126,61 (d) und 126,46 (d) (C(5), C(7), C(11) und C(15')); 64,81 (d , C(3)); 48,36 (t , C(2)); 42,50 (t , C(4)); 37,03 (s, C(1)); 30,22 (qa , C(17)); 28,69 (qa , C(16)); 21,56 (qa , C(18)); 13,02 (qa) und 12,81 (qa) (C(19) und C(20)); 9,56 (qa , C(20')). – MS.: 366 (100, M^+), 348 (36), 213 (21), 209 (24), 197 (27), 183 (27), 173 (45), 157 (66), 145 (54), 133 (42), 119 (56), 105 (42), 91 (46), 77 (42), 69 (15), 59 (27), 43 (30), 41 (39), 29 (39).

Herstellung von β -Citraurin (VIII). Ein Gemisch von 230 mg (0,6 mmol) (3-Methyl-4-oxo-2-butenyl)-triphenylphosphoniumchlorid (VII) in 1 ml Äthanol, 0,2 ml Orthoameisensäureäthylester und 0,2 ml einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure und 1,45 g H_3PO_4 (krist.) in 75 ml Ätha-

nol) wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Neutralisation mit Natriumäthanolat (rotes Ylid als Indikator) wurden 200 mg (0,56 mmol) (3*R*)-3-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al (VI) in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Bei 0° wurden 14 mg (0,6 mmol) Na in 0,3 ml Äthanol zugetropft und über Nacht bei RT. gerührt. Anschliessend wurde einmal zwischen Wasser und Äther verteilt und mit präparativer Schichtchromatographie (PSC Fertigplatten Aluminiumoxyd F 254, Typ E, von Merck, 20×20 cm, Schichtdicke 1,5 mm, Fließmittel: Aceton/Petroläther 3:7) aufgetrennt. Nach Desorbieren mit Methanol wurde das Acetal mit wässriger Essigsäure hydrolysiert, eingedampft und bei 10⁻³ Torr getrocknet. Ausbeute: 162 mg (68,6%). Umkristallisiert aus Äther/Petroläther; Smp. 146°. - UV./VIS. (Hexan): 453 (2360), 481 (1920). - CD. (CH₂Cl₂): 224 (0), 243 (2,36), 254 (0), 283 (-5,17), 332 (0). - IR. (KBr): 969_s (CH=CH, *trans*), 1046_m (sek. Alkohol), 1528_s, 1572_m, 1614_s (C=C, konj. Polyen), 1667_s (C=O, konj.), 2736_w (Aldehyd). - 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, *J*₁=11, *J*₂=14, 1 H, H-C(15)); 6,75 (d, *J*=15, 1 H, H-C(12')); 6,71, 6,66 und 6,65 (3 d×d, *J*₁=10, *J*₂=15, 3 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, *J*₁=6, *J*₂=17, 1 H, H_{ax}-C(4)); 2,04 (d×d, *J*₁=7, *J*₂=17, 1 H, H_{ax}-C(4)); 2,01 (s, 6 H) und 1,982 (s, 3 H, H₃C(19), H₃C(20) und H₃C(20')); 1,906 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,78 (d×d, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,741 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,48 (t, *J*₁=*J*₂=12, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,077 (s, 6 H, H₃C(16) und H₃C(17)). - ¹³C-NMR. (67,89 MHz, CDCl₃): 194,35 (C(8')); 149,23 (C(10')); 145,94 (C(12')); 138,49, 138,31, 137,72, 137,57 und 137,20 (C(6), C(8), C(12), C(13) und C(14')); 136,71, 136,48 und 135,18 (C(9), C(9') und C(13')); 133,00 (C(15)); 132,10 (C(14)); 131,12 (C(10)); 129,28 (C(15')); 126,50, 126,20 und 126,07 (C(5), C(7) und C(11)); 122,65 (C(11')); 64,88 (C(3)); 48,49 (C(2)); 42,62 (C(4)); 37,09 (C(1)); 30,31 (C(17)); 28,76 (C(16)); 21,60 (C(18)); 12,90, 12,76 und 12,68 (C(19), C(20) und C(20')); 9,62 (C(19')). - MS.: 432 (100, M⁺), 414 (1), 340 (1,5), 209 (11), 197 (15), 183 (14), 173 (17), 157 (24), 145 (29), 133 (24), 119 (44), 105 (36), 91 (35), 81 (18), 69 (17), 55 (26), 41 (28).

Herstellung von β -Citraurinin (XII). Zu einem Gemisch von 100 mg (3*R*)-3-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al (VI) und 110 mg (3-Methyl-2-butenyl)-triphenylphosphoniumbromid (IX) in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 8,5 mg Na in 0,2 ml Methanol getropft. Nach 20 Std. wurde das Gemisch auf einer Kieselgelplatte 20×20 cm, Schichtdicke 2 mm (Merck, PSC Fertigplatten, Kieselgel 60 F) aufgetragen und mit Aceton/Petroläther 2:3 entwickelt. Desorbieren mit Methanol und umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther ergaben 57 mg (50%) hellrote Kristalle; Smp. 141°. - UV./VIS. (Hexan): 404 (1860), 425 (2610), 450 (2230). - CD. (CH₂Cl₂): 230 (0), 239 (0,74), 251 (0), 277 (-1,55), 292 (-0,82), 320 (-1,75), 348 (0). - IR. (KBr): 972_s (CH=CH, *trans*), 1050_s (C-OH), 1535_w, 1596_w, 1656_w, (C=C, konj. Olefin), 3440_s (O-H). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,8-7,0 (12 olefinische H); 4,0 (1 H, H_{ax}-C(3)); 2,4-1,9 (29 H, u.a. 1,9 (H₃C(19), H₃C(20) und H₃C(20')); 1,75 (H₃C(8')); 1,7 (H₃C(18)); 1,05 (H₃C(16) und H₃C(17)). - ¹³C-NMR. (25,2 MHz, Benzol-d₆): 138,91 (C(8)); 138,10 (C(6) und C(12)); 136,51 (C(13)); 135,97 (C(13')); 135,41 (C(9) und C(12')); 135,28 (C(9')); 133,18 (C(14)); 131,99 (C(14')); 131,91 (C(10)); 130,61 (C(15)); 129,82 (C(15')); 126,87 (C(10')); 126,61 (C(7)); 125,72 (C(5)); 125,40 (C(11')); 124,95 (C(11)); 64,59 (C(3)); 48,88 (C(2)); 42,92 (C(4)); 37,15 (C(1)); 30,45 (C(17)); 28,87 (C(16)); 26,20 (C(8')); 21,73 (C(18)); 18,44 (C(19')); 12,85, 12,75 (C(19), C(20) und C(20')); das Produkt enthielt ca. 25±5% des 12'-*cis*-Isomeren, was unter anderem an folgenden Signalen erkennbar war: 26,60 (C(8)); 17,80 und 17,40 (C(19') und C(20')). - MS.: 481 (100, M⁺), 326 (15), 312 (1), 311 (6), 209 (22), 197 (17), 182 (16), 172 (18), 157 (35), 145 (29), 133 (25), 119 (45), 105 (41), 91 (30), 69 (43), 55 (27), 41 (28).

Herstellung von β -Citraurinin-acetal (XI). Zu einem Gemisch von 100 mg (0,27 mmol) (3*R*)-3-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al (VI) und 112 mg (0,27 mmol) (3-Methyl-2-butenyl)-triphenylphosphoniumbromid (IX) in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 17,6 mg Na (4facher Überschuss) in 0,8 ml Methanol unter Rühren getropft. Nach 20 Std. wurde mit Wasser neutral gewaschen und eingedampft. Das Rohprodukt wurde mit 5 ml Essigsäureanhydrid in 10 ml Pyridin während 60 Std. bei -18° stehengelassen, mit Äther und Wasser aufgearbeitet und eingedampft. Reste von Pyridin wurden i.HV. entfernt. Die weitere Reinigung des Produktes erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie (Merck, PSC Fertigplatten Kieselgel F 60 und Petroläther/Aceton 9:1 als Fließmittel). Desorbieren mit Methanol und umkristallisieren aus Äther/Methanol ergaben 20,8 mg (16,5%) hellrote Kristalle, Smp. 145°. - UV./VIS. (Hexan): 403 (1680), 424 (2140), 450 (1960). -

CD. (CH_2Cl_2): 239 (0,99), 247 (0), 273 (-2,85), 292 (-1,69), 317 (-2,84), 350 (0). - IR. (KBr): 972_s ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 1256_s (Ester), 1368_s, 1385_s (gem. Dimethyl), 1542_w, 1580_w, 1646_w ($\text{C}=\text{C}$, konj. Olefin), 1734_s ($\text{C}=\text{O}$, Ester). - $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, Benzol- d_6): 6,85-6,55 (*m*, 4 H, H-C(11), H-C(11'), H-C(15) und H-C(15')); 6,50 (*d*, $J=15$, 1 H, H-C(12)⁶⁾); 6,39 (*d*, $J=15$, 1 H, H-C(12)⁷⁾); 6,32 (*d*, $J=11$, 1 H, H-C(10)⁷⁾); 6,31 (*d*, $J=16$, 1 H, H-C(8)); 6,25 (*d*, $J=11$, 1 H, H-C(14)⁷⁾); 6,14 (*d*, $J=16$, 1 H, H-C(7)); 6,07 (*d*, $J=12$, 1 H, H-C(10)); 5,30 ($d \times d \times d \times d$, $J_1=3,5$, $J_2=5,75$, $J_3=9,5$, $J_4=11,75$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(3)$); 2,46 ($d \times d$, $J_1=5,75$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(4)$); 2,13 ($d \times d$, $J_1=9,5$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 1,88 (*s*, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,83 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 1,80 (1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(2)$); 1,78 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-CO-C}(3)$); 1,70 (*s*, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(8')$); 1,68 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19')$); *ca.* 1,63 (1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$); 1,13 und 1,08 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); folgende zusätzliche Signale können dem 12'-*cis*-Isomeren zugeordnet werden: 6,00 (*d*, $J=12$, 1 H, H-C(10)); 2,03 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 1,70 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,64 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(8')$). - MS.: 460 (30, M^+), 400 (100), 308 (17).

Herstellung von β -Citraulol (X). Eine Lösung von 70 mg β -Citraurin (VIII) in Äther wurde mit einer Spatelspitze LiAlH_4 (Überschuss) versetzt. Nach Ausschütteln mit Äther und Wasser wurde aus Petroläther/Äther kristallisiert. - UV./VIS. (Hexan): 403 (1880), 426 (2840), 451 (2580). - CD. (CH_2Cl_2): 235 (0), 421 (0,30), 248 (0), 276 (-1,72), 290 (-1,12), 319 (-2,86), 348 (0). - IR. (KBr): 970_s ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 1015_s und 1050_s (C-O), 3432_s (O-H). - MS.: 434 (20, M^+), 157 (60), 119 (60), 105 (66), 91 (100), da teilweise zersetzt auch 432 (16), 418 (8).

Herstellung von β -Citraulol-diacetat (XIII). Eine Probe von β -Citraulol (X) wurde in Pyridin/Essigsäure 2:1 acetyliert und aus Petroläther/Methanol kristallisiert, Smp. 92°. - UV./VIS. (Petroläther): 400, 422, 448. - $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, Benzol- d_6): 6,78 ($d \times d$, $J_1=11$, $J_2=15$, 1 H, H-C(11)); *ca.* 6,70 ($d \times d$, $J_1=11$, $J_2=15$, 1 H, H-C(11')); *ca.* 6,65 (*m*, 2 H, H-C(15) und H-C(15')); 6,50 (*d*, $J=11$, 1 H, H-C(10)⁶⁾); 6,48 (*d*, $J=15$, 1 H, H-C(12)); 6,38 (*d*, $J=15$, 1 H, H-C(12')); 6,35 (*d*, $J=11$, 1 H, H-C(10)⁷⁾); 6,34 (*d*, $J=11$, 1 H, H-C(14)⁷⁾); 6,16 (*d*, $J=16$, 1 H, H-C(7)); 5,30 ($d \times d \times d \times d$, $J_1=3,5$, $J_2=5,75$, $J_3=9,5$, $J_4=11,75$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(3)$); 2,46 ($d \times d$, $J_1=5,75$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(4)$); 2,14 ($d \times d$, $J_1=9,5$, $J_2=17$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 1,90 und 1,78 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(20)$); *ca.* 1,80 (teilweise verdeckt, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(2)$); 1,77 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-CO-C}(3)$); 1,71 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-CO-C}(8')$); 1,70 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,67 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,64 (*t*, $J=12$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$); 1,14 und 1,08 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$). - MS.: 518 (100, M^+), 474 (11), 458 (16), 452 (24), 426 (21), 392 (13).

Herstellung von Zeaxanthin-diacetat (XV). Die Acetylierung erfolgte an 50 mg Zeaxanthin in gewohnter Weise (Pyridin/Essigsäureanhydrid 2:1). - $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, Benzol- d_6): 6,71 ($d \times d$, $J_1=11$, $J_2=15$, 2 H, H-C(11) und H-C(11')); 6,61 (XX'-Teilspektrum, $J_{\text{X,X}'}=15$, $J_{\text{AX}}=11$, 2 H, H-C(15) und H-C(15')); 6,44 (*d*, $J=15$, 2 H, H-C(12) und H-C(12')); 6,34 (*d*, $J=11$, 2 H, H-C(10) und H-C(10')); 6,34 (AA'-Teilspektrum, 2 H, H-C(14) und H-C(14')); 6,31 (*d*, $J=16$, 2 H, H-C(8) und H-C(8')); 6,17 (*d*, $J=16$, 2 H, H-C(7) und H-C(7')); 5,29 ($d \times d \times d \times d$, $J_1=3,5$, $J_2=5,75$, $J_3=9,5$, $J_4=11,75$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(3)$ und $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(3')$); 2,46 ($d \times d$, $J_1=5,75$, $J_2=17$, 2 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(4)$ und $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(4')$); 2,13 ($d \times d$, $J_1=9,5$, $J_2=17$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$ und $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4')$); 1,89 und 1,88 (2 *s*, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$ und $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); *ca.* 1,80 ($d \times d$, $J_1=3,5$, $J_2=12$, 2 H, $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(2)$ und $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(2')$); 1,77 (*s*, 6 H, $\text{H}_3\text{C-CO-C}(3)$ und $\text{H}_3\text{C-CO-C}(3')$); 1,70 (*s*, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,63 (*t*, $J=12$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$ und $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(2')$); 1,135 und 1,075 (2 *s*, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17')$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Pfander, M. Hadorn & A. Lachenmeier, *Helv.* 63, 716 (1980).
- [2] U. Leuenberger & I. Stewart, *Phytochemistry* 15, 229 (1976).
- [3] U. Leuenberger & I. Stewart, *J. Org. Chem.* 41, 891 (1976).
- [4] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* 47, 97 (1976).
- [5] H. Schurtenberger, Dissertation, Bern 1980.
- [6] R. K. Müller & R. Keese, «Grundoperationen der präparativen organischen Chemie», Juris Verlag, Zürich 1975.

6) Zuordnung unsicher.

7) Zuordnung vertauschbar.