

## 270. Mimulaxanthin, Hauptcarotinoid von *Lamium montanum*, und seine absolute Konfiguration; konfigurative Verknüpfung von Deepoxyneoxanthin mit Neoxanthin

von Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(10.IX.80)

Mimulaxanthin, the Main Carotenoid in *Lamium montanum*, Determination of its Absolute Configuration. Absolute Configuration of Deepoxyneoxanthin by its Correlation with Neoxanthin

### Summary

The carotenoid mixture isolated from the yellow flowers of *Lamium montanum* PERS. (*Labiatae*) consists of more than 75% of carotenoids with allenic end groups. Besides 32% of neoxanthin/neochrome we isolated 44% of mimulaxanthin (**1a**), a very rare carotenoid so far only found in *Mimulus sp.* (*Scrophulariaceae*). Its absolute configuration was determined by oxidative degradation to the known ketone **3** ('grasshopper ketone') and by spectroscopic and chiroptical comparisons with neoxanthin (**6**). Mimulaxanthin (**1a**) therefore is (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*S*, 5'*R*, 6'*R*)-6, 7, 6', 7'-tetrahydro-5, 6, 5', 6'-tetrahydro- $\beta$ ,  $\beta$ -carotene-3, 5, 3', 5'-tetraol. Deepoxyneoxanthin, which was reisolated from *Mimulus sp.* is (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*R*)-6, 7-didehydro-6, 7-dihydro- $\beta$ ,  $\beta$ -carotene-3, 5, 3'-triol (**2**), as shown by spectroscopic and chemical correlation with neoxanthin (**6**; de-epoxydation by BuLi/FeCl<sub>3</sub>).

Die auffällig gelb geäderten Blütenkronen von *Lamium montanum* PERS.<sup>1)</sup> sind unseres Wissens bisher nicht auf ihre Farbstoffe untersucht worden. Sie bestehen, wie nachfolgend gezeigt wird, aus einem komplizierten Gemisch von teilweise seltenen Allen-carotinoiden.

Aus 260 g trockenen Blütenkronen<sup>2)</sup> wurden durch Verseifung und chromatographische Trennungen kleinere Mengen an  $\beta$ ,  $\epsilon$ -Carotin,  $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin, Kryptoflavin, Kryptochrom, Zeaxanthin, Lutein (= Xanthophyll), Violaxanthin und furanoiden Umlagerungsprodukten neben reichlichen Mengen von Neoxanthin/Neochrome (32%) isoliert. Der Hauptteil (44%) bestand aus einem polaren Carotinoid, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>, dessen chemische und spektroskopische Eigenschaften die nahe Verwandtschaft mit Mimulaxanthin nahelegten. Dieses ist mit Sicherheit

1) Wir danken Herrn Prof. E. Landolt, Geobotanisches Institut der ETH-Z, für seine Hilfe bei der korrekten Identifikation; s. [1].

2) Gesammelt 1977 und 1978 in Laubwäldern in der Nähe von Zürich durch Mitglieder unserer Arbeitsgruppe. Zur Extraktion kamen die ausgezupften Kronen und Staubblätter.

bisher nur in Blüten von *Mimulus*-Arten aufgefunden worden<sup>3</sup>). Zur Sicherstellung der Identität haben wir Mimulaxanthin aus *M. guttatus*, *M. tigrinus* und *M. tigrinus* cv. «Bonfire» erneut isoliert. Die beiden Carotinoide erwiesen sich im Schmelzpunkt (219–220° aus *L. montanum*, 216–218° aus *Mimulus*<sup>4</sup>) sowie in spektroskopischen und chiroptischen Daten als identisch. Daneben isolierten wir kleinere Mengen von Deepoxyneoxanthin, auf dessen Struktur wir weiter unten eingehen werden. Von beiden Carotinoiden ist die absolute Konfiguration bisher nicht bestimmt worden.

**Absolute Konfiguration von Mimulaxanthin (1a).** - Chiroptische Daten (s. Fig. 1) und NMR.-Spektren zeigen, dass Mimulaxanthin  $C_2$ -Symmetrie aufweist. Allenische Carotinoide lassen sich mit Ozon zum  $C_{13}$ -Allenylketon **3** abbauen [7] [8]<sup>5</sup>). Drei der möglichen diastereomeren Racemate dieses Ketons sind synthetisiert und vor allem durch ihre <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren charakterisiert worden [12]. Signifikant sind die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale von  $H_3C-C(1)$ ,  $H_3C-C(5)$ ,  $H_3C-C(9)$  und  $H-C(8)$ , sodass eine Strukturzuordnung des zu erwartenden Abbauketones aufgrund von spektroskopischen [7] [8] [11] [12] und chiroptischen [11] [12] [13] Daten mit Sicherheit möglich ist.

Der Ozonabbau von Di-*O*-acetylmimulaxanthin führte zu einem optisch aktiven  $C_{13}$ -Keton, das in allen spektroskopischen und chiroptischen Eigenschaften mit dem Keton der Struktur **3b** übereinstimmte. Somit ist Mimulaxanthin (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*S*, 5'*R*, 6'*R*)-6, 7, 6', 7'-Tetrahydro-5, 6, 5', 6'-tetrahydro- $\beta$ ,  $\beta$ -carotin-3, 5, 3', 5'-tetraol (**1a**).

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von **1a** haben wir die bereits beschriebene [2] Solvolyse der tertiären allylischen Hydroxylgruppe an C(5) und

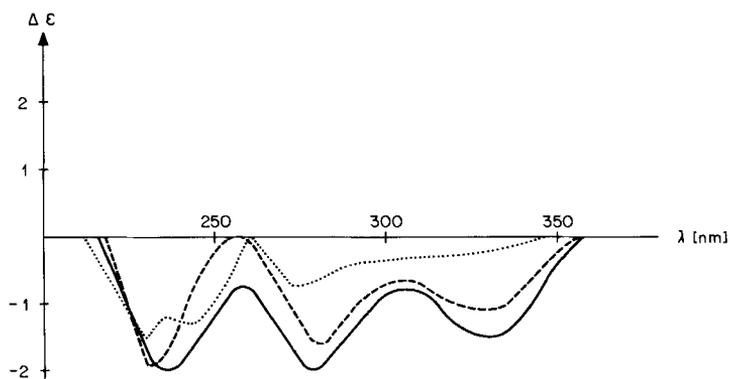
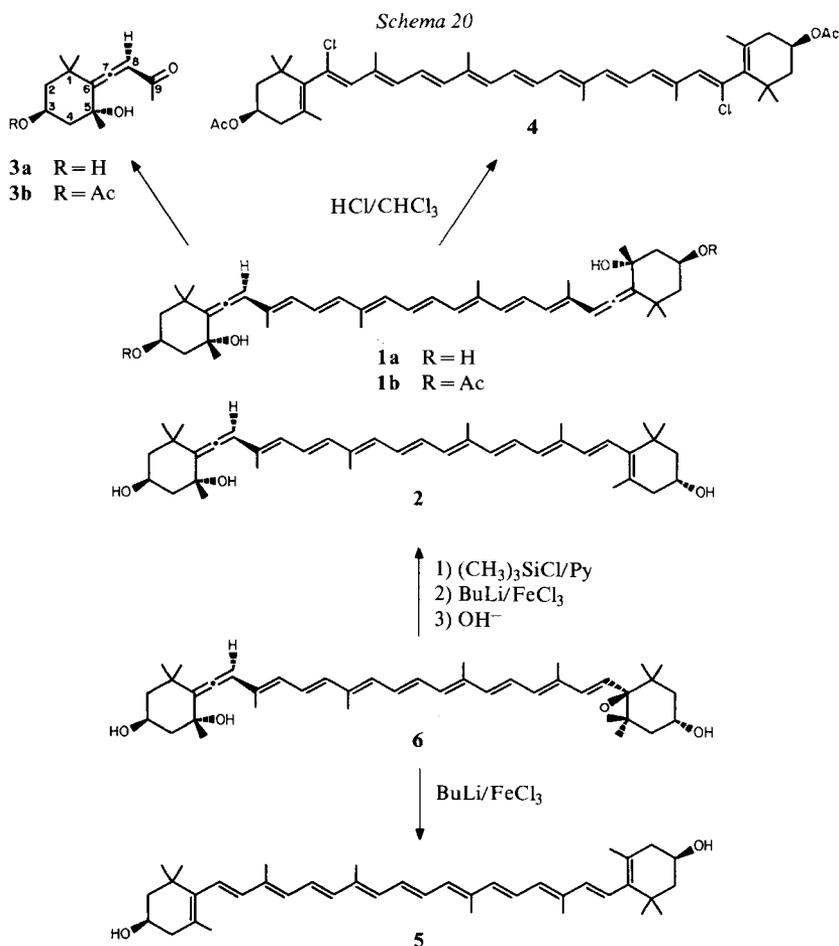


Fig. 1. CD. von Mimulaxanthin (**1a**; ···); sowie von Deepoxyneoxanthin (**2**) aus *Mimulus guttatus* (---) und aus Neoxanthin (—).

<sup>3</sup>) Zur Isolierung aus *M. guttatus* und Benennung s. [2], frühere Arbeiten an *M. cupreus* und *M. tigrinus*, s. [3]. Zur Konstitution s. [2]; über vermutete weitere Vorkommen, s. [4] [5], nach dem publizierten Massenspektrum der (nicht kristallisierten) Verbindung hat sie die Summenformel  $C_{40}H_{58}O_4$ ; vermutete Identität der in [3] nachgewiesenen Carotinoide, s. [2] [6].

<sup>4</sup>) In [2–5] sind keine Schmelzpunkte angegeben.

<sup>5</sup>) Zum Vorkommen von **3** in der Natur («grasshopper ketone») s. [9]; zur absoluten Konfiguration s. [10], zur Synthese des (3*S*, 5*R*, 6*R*)-Enantiomeren s. [11].



C(5') erneut untersucht. Nach neueren Untersuchungen bildet sich unter Addition des Nucleophils an C(7) hauptsächlich die  $\beta$ -Endgruppe [14] [15]. Aus Mimulaxanthin sollte analog Di-*O*-acetyl-7,7'-dichlorzeaxanthin (**4**) entstehen, dessen CD-Spektrum sich möglicherweise mit demjenigen von Zeaxanthin (**5**) vergleichen lassen sollte. Die Reaktion von **1b** mit HCl/CHCl<sub>3</sub> führte tatsächlich und in guter Ausbeute zu einer neuen Verbindung, deren MS. den Einbau von *zwei* Chloratomen beweist. Das UV./VIS.-Spektrum entspricht dem von  $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin mit einer hypsochromen Verschiebung um 5 nm. Es liegt also **4** oder ein (*Z/E*)-Isomer vor. Unerwartet ist das CD-Spektrum (*Fig. 2*): es ist völlig verschieden von demjenigen von Zeaxanthin (**5**) [16]; anstelle des konservativen Typus [17] liegt ein eher nicht-konservativer Typus mit vier aufeinander folgenden negativen *Cotton*-Effekten zwischen 348 und 232 nm vor. Ob sich zusätzlich zum unbekanntem Einfluss der Halogenatome am konjugierten System noch (*Z/E*)-Isomerie bemerkbar macht, werden spätere Untersuchungen zeigen.

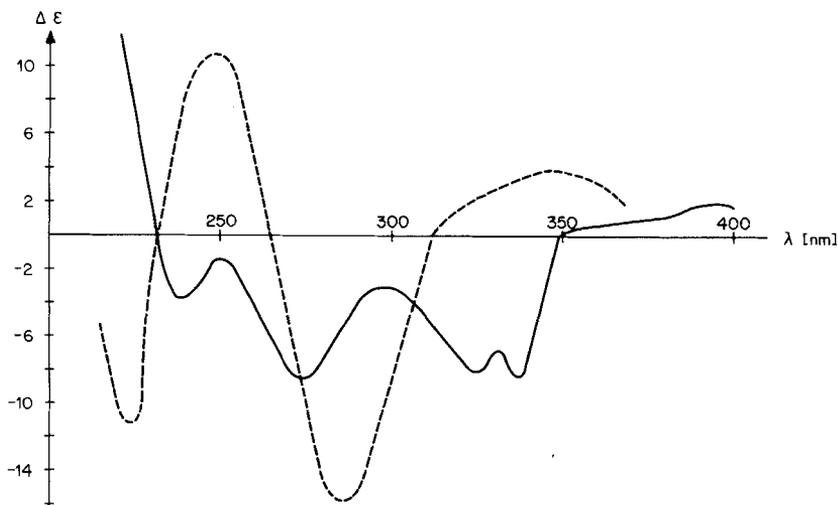


Fig. 2. CD. von Di-O-acetyl-7,7'-dichlorzeaxanthin (4; —) und Zeaxanthin (5; ---).

**Absolute Konfiguration von Deepoxyneoxanthin (2).** - Das neben Mimulaxanthin (1) aus *Mimulus*-Arten isolierte Deepoxyneoxanthin<sup>6)</sup> weist im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum für die allenische Endgruppe dieselben Signale auf wie Mimulaxanthin. Damit kann auf gleichartige relative Konfiguration in diesem Molekelteil geschlossen werden. Die Anwendung der ORD.-Additionshypothese zur Ermittlung der absoluten Konfiguration [19] (1/2 CD.-Spektrum von Zeaxanthin + 1/2 CD.-Spektrum von 1) ergab jedoch eine Kurve, die mit derjenigen von Deepoxyneoxanthin nichts gemeinsam hat. Wir haben deshalb versucht, Deepoxyneoxanthin mit Neoxanthin (6), dessen absolute Konfiguration bekannt ist [12], durch eine Ent-epoxydierungsreaktion chemisch zu korrelieren. Die in ähnlichen Fällen bisher vorwiegend angewendete LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion [20] kam wegen der ebenfalls reduzierbaren Allengruppe [21] für unsere Zwecke nicht in Frage. Andere Methoden (z. B. [22-24] und darin angegebene Zitate) wurden nicht mehr ausprobiert, als es gelang, mit BuLi/FeCl<sub>3</sub> nach [25]<sup>7)</sup> unter modifizierten Bedingungen aus Neoxanthin (6) 30% kristallines Zeaxanthin (5) zu erhalten. Nach Schutz der drei Hydroxylgruppen von 6 durch Silylierung wurde mit BuLi/FeCl<sub>3</sub> und nachfolgender Verseifung in guter Ausbeute Deepoxyneoxanthin (2) gewonnen, dessen spektroskopische und chiroptische Eigenschaften mit denjenigen der aus *Mimulus*-Arten isolierten Verbindung übereinstimmten (Fig. 1). Somit ist Deepoxyneoxanthin (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*R*)-6,7-Didehydro-5,6-dihydro-β,β-carotin-3,5,3'-triol (2).

Mit Ausnahme eines an C(6) epimeren Fucoxanthins, welches in kleinen Mengen in *Fucus serratus* vorkommt [28], stimmt die Chiralität der Allengruppe in allen bisher bekannten Carotinoiden dieses Typs (Fucoxanthin, Fucoxanthinol, Paracentron, Neoxanthin, 19'-Hexanoylfucoxanthin, Dinoxanthin, Peridinin,

<sup>6)</sup> In *Lamium* wurde 2 nicht festgestellt. Frühere Isolierung aus *Mimulus guttatus* und Konstitutionsvorschlag, s. [2b] [18].

<sup>7)</sup> Die Methode geht auf das in [26] verwendete Propylmagnesiumbromid-System zurück, welches erfolgreich auf Carotinoxide übertragen worden ist [27].

Mimulaxanthin, Deepoxyneoxanthin) überein<sup>8)</sup>. Dies kann unter Umständen durch Stereomutation an der Allengruppe zum thermodynamisch stabileren Epimeren gedeutet werden, vgl. die Ergebnisse in [29] [30].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.018-0.78) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für das Sammeln von Blüten von *Lamium montanum* sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für die Aufnahme von Spektren.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Geräte: UV./VIS.: Spektrometer *Perkin-Elmer* Modell 552 oder 555 mit Doppelmonochromator. CD.: *Roussel-Jouan* Dichrograph II oder Spektropolarimeter *Jasco* J-500 C. IR.: Spektrophotometer *Perkin-Elmer* 297. NMR.: *Varian* EM 390 (90 MHz), *Varian* XL-100-12, XL-100-15 mit Computer 620 L und XL-200. MS.: *Varian* MAT 711, MAT 112 oder MAT 112 S (70 eV, 8 kV, Direkt-einlass). Opt. Drehungen: *Perkin-Elmer* Polarimeter Modell 241. - Schmelzpunkte: Für Carotinoide im Schmelzpunktapparat nach Dr. *Tottoli* (*Büchi AG*, Flawil) in evakuierten Kapillaren, unkorrigiert; sonst Schmelzpunkttisch *Mettler* FP 5/52. - Spektraldaten: UV./VIS. (Lösungsmittel):  $\lambda_{\max}$  in nm ( $\epsilon_{\max}$ ). CD. (Lösungsmittel):  $\lambda_{\max}$  in nm ( $\Delta\epsilon$ ). IR. (Lösungsmittel): Hauptbanden in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $s$ =stark,  $m$ =mittel,  $w$ =schwach. <sup>1</sup>H-NMR. (Lösungsmittel):  $\delta$  in ppm bezüglich Tetramethylsilan (=0 ppm), in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante  $J$  in Hz, Anzahl Protonen und Zuordnung. MS.:  $m/z$  (rel. Intensität in %). - Dünnschichtchromatographie (DC.): Kieselgel auf Aluminiumfolien *Merck* 60 F 254. Präp. DC. an Fertigplatten *Merck* mit Kieselgel 60 F 254 0,25, 0,5 und 2 mm oder Aluminiumoxid F 254 (Typ E) 0,25 und 2 mm. - Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Alle Arbeiten mit Carotinoiden wurden bei diffusem Licht und möglichst unter N<sub>2</sub> ausgeführt. Mengenangaben von nicht kristallinen Carotinoiden beziehen sich, falls nichts anderes erwähnt, auf spektrometrische Bestimmungen mit der Basis  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2500$ . Für Lösungsmittel bedeutet EPA Äther/Isopentan/Äthanol 5:5:2.

1. *Isolierungen.* Aus *Lamium montanum*. Frische Blütenkronen (1,4 kg) wurden getrocknet (259 g) und mit Aceton/Methanol ca. 2:1 bei RT. extrahiert. Der Extrakt wurde mit Äther versetzt, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, i.V. eingedampft und hierauf verseift (500 ml Äther/10proz. methanol. KOH-Lösung 1:1, bei RT. über Nacht). Isolierte Menge an rohen Carotinoiden ca. 94 mg. Chromatographie an zwei Säulen (5×30 cm) ZnCO<sub>3</sub>/Celite 3:1 mit Ligroin (60-90°)/Toluol/Aceton 10:8:6 ergab 6 Zonen, wovon die polarste Mimulaxanthin enthielt. Die 5 weniger polaren wurden aufgrund von UV./VIS. und Co-Chromatographie identifiziert. Sie enthielten (zunehmende Polarität): 1.  $\beta$ , $\epsilon$ -Carotin/ $\beta$ , $\beta$ -Carotin (0,8%), 2. Kryptoflavin/Krytochrom (zusätzlich bestätigt durch MS.: 1,3%), 3. Lutein mit wenig Zeaxanthin (11,9%), 4. Violaxanthin und seine Furanoxide (11,1%), 5. Neoxanthin und seine Furanoxide (32,1%). Menge an *Mimulaxanthin* (**1a**): 36,4 mg (43,8%). Kristallisation aus Äther/Hexan ergab gelbe Nadeln, ohne Oberflächenglanz, Smp. 219-220°. - UV./VIS. (Methanol): 470 (164000), 441 (167000), 416 (107000), 330 (6250), 319 (5000), 264 (26200). - CD. (Hexan/Äther/Methanol 10:2:1): 340 (0), 273 (-0,75), 261 (0), 244 (-1,3), 230 (-1,5). - <sup>1</sup>H-NMR. und MS.: in Übereinstimmung mit Literaturwerten [2b].

Aus *Mimulus guttatus*, *M. tigrinus* und *M. tigrinus* cv. «Bonfire». Frische Blüten (Trockengewicht nach Extraktion aus *M. guttatus* 0,65 g, aus *M. tigrinus* 1,64 g, aus «Bonfire» 1,68 g) wurden wie oben beschrieben extrahiert und die Extrakte verseift. Die Ausbeute an rohen Carotinoiden betrug 15,12 mg aus *M. guttatus*, 5,1 mg aus *M. tigrinus* und 2,52 mg aus «Bonfire». Die Extrakte von *M. tigrinus* und «Bonfire» waren qualitativ identisch (gleiche DC.) und wurden zur Gewinnung von Mimulaxanthin vereinigt. Säulenchromatographie (3,5×20 cm) wie oben ergab als polarste Zone noch unreines Mimulaxanthin (**1a**). Gleiche Chromatographie des Extraktes von *M. guttatus* ergab als polarste Zone Mimulaxanthin und darunter ein Gemisch von Neoxanthin und Deepoxyneoxanthin. Erneute Chromatographie der vereinigten Mimulaxanthinfraktionen und des Deepoxyneoxanthins an präp. Kieselgelplatten (0,5 mm, Hexan/Aceton 1:1) ergab die reinen Carotinoide, welche sich aus Äther/Hexan kristallisieren liessen. *Mimulaxanthin* (**1a**; 0,6 mg), Smp. 216-218°. - UV./VIS., CD., <sup>1</sup>H-NMR. und MS.: wie oben.

<sup>8)</sup> Die absolute Konfiguration von *Vaucheriaxanthin* ist noch unbestimmt.

*Deepoxyneoxanthin* (2; 0,8 mg), Smp. 140–143°. - UV./VIS. (Methanol): 469 (101000), 442 (118000), 420 (86000), 326 (11600), 264 (21600). - CD. (EPA): 355 (0), 330 (-1,1), 281 (-1,6), 236 (0), 230 (-1,9), 219 (0). -  $^1\text{H-NMR}$ . und MS.: in Übereinstimmung mit Literaturwerten [18].

2. *Reaktionen. Abbau von Di-O-acetylmimulaxanthin (1b) zu 3b*. Eine Lösung von 30,3 mg **1b** in 50 ml Essigester wurde bei  $-70^\circ$  tropfenweise mit einer bei  $-70^\circ$  gesättigten Lösung von Ozon in Essigester solange versetzt, bis sich die Lösung entfärbt hatte. Hierauf wurde nochmals die gleiche Menge Ozonlösung zugetropft, dann mit 2 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  versetzt und die Lösung 4 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an präp. Kieselgelplatten (2 mm, Aceton/Hexan 2:3) erhielten wir ein Hauptprodukt **3b**, welches nach Kugelrohrdest. bei  $150^\circ/0,01$  Torr in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde. - UV. (Äther): 228. - CD. (Äthanol): 355 (0), 324 (+0,065), 284 (0), 257 (-5,6), 242 (0), 230 (+5,9), 217 (0), 207 (-7,7). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3605w, 3450w, 2965m, 2925m, 2865w, 1937m, 1738s, 1680s, 1473w, 1453w, 1430w, 1385w, 1375m, 1365s, 1327w, 1290w, 1240s, 1180m, 1165m, 1143m, 1070m, 1030s, 990w, 970w, 955m, 940w, 905w, 875w, 855w. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,15 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,43 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 2,02 (s, 3 H, Acetat); 2,16 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 1,9–2,7 (m, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$  und  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ); 5,36 (m, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ); 5,85 (s, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ). - MS.: 266 ( $M^+$ , 2,5), 251 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 2,5), 224 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ , 1,7), 206 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$ , 13,5), 191 ( $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ , 28), 163 (35,5), 149 (14,4), 145 (10,2), 133 (7,3), 131 (15,8), 123 (100), 121 (20,4), 107 (18,2), 91 (12), 85 (18), 79 (13,3), 77 (13,7), 43 (87), 29 (76).

*Di-O-acetyl-7,7'-dichlorzeaxanthin (4) aus 1b*. Ein Gemisch von 0,42 mg **1b** in 2 ml 0,03N HCl/ $\text{CHCl}_3$  wurde 4 Std. stehen gelassen. Das erhaltene Produkt wurde an einer präp. Kieselgelplatte mit 10proz. Aceton in Hexan chromatographiert. Ausbeute (E% = 2970): 0,32 mg (60%). - UV./VIS. (Hexan): 475, 445, 426, 437, 425, 270. - CD. (Hexan): 394 (+1,9), 348 (0), 337 (-8,3), 325 (-8,1), 273 (-8,5), 238 (-3,8), 232 (0), 215 (+17, Endabsorption). - MS.: 724 ( $M^+$  ( $2^{37}\text{Cl}$ ), 8), 722 ( $M^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ), 31), 720 ( $M^+$  ( $2^{35}\text{Cl}$ ), 39), 686 ( $M^+$  (724) - HCl(38) und  $M^+$  (722) - HCl(36), 9), 684 ( $M^+$  (720) - HCl(36) und  $M^+$  (722) - HCl(38), 16), 648 ( $M^+ - 2\text{HCl}$ , 3,5), 630 ( $M^+$  (722) - Toluol, 11), 628 ( $M^+$  (720) - Toluol, 18), 624 ( $M^+ - 2\text{HCl} - \text{HAc}$ , 28), 197 (100).

*Deepoxyneoxanthin (2) aus Neoxanthin (6)*. Herstellung des Reagenses [25]: Zu einer Lösung von 550 mg wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter  $\text{N}_2$  5,3 ml 1,6M Butyllithium in Hexan getropft. Danach wurde das Lösungsmittel mit trockenem  $\text{N}_2$  vollständig abgeblasen

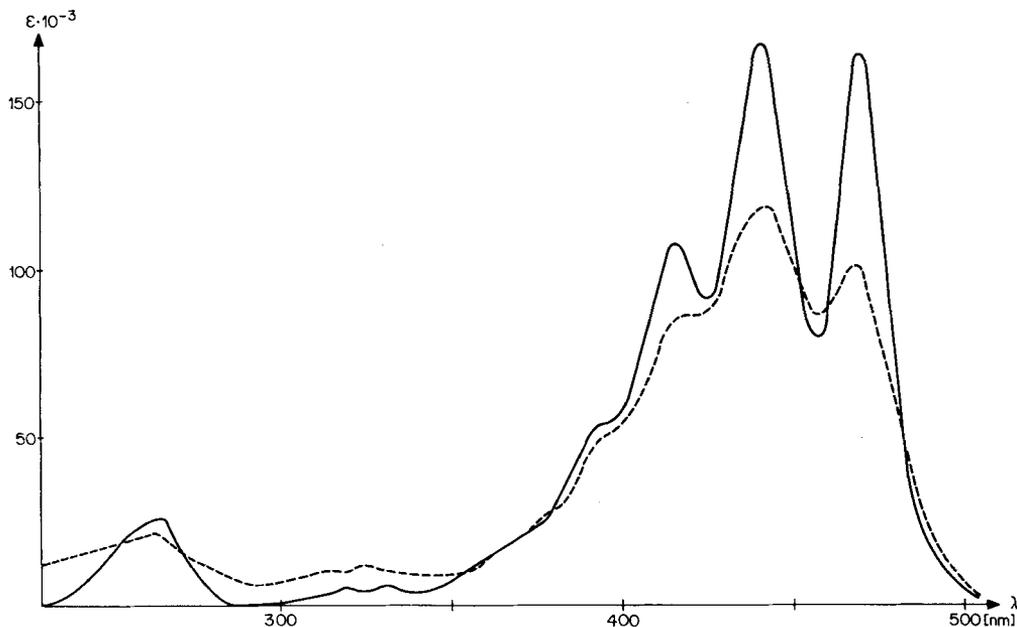


Fig. 3. UV./VIS.-Spektrum von *Mimulaxanthin* (1a; —) in Hexan und von *Deepoxyneoxanthin* (2; ---) in Methanol.

und der Rückstand mit genau 5 ml trockenem Tetrahydrofuran versetzt. Zu 1,2 ml dieses Reagenses wurde unter N<sub>2</sub> eine Lösung von 4,6 mg Neoxanthin-tri(trimethylsilyl)äther (Silylierung vgl. [31]), welches etwa 75% Neochrom(e) enthielt, in 1,5 ml trockenem Tetrahydrofuran bei RT. gegeben. Nach 15 Min. wurde mit Äther verdünnt, die Lösung mit H<sub>2</sub>O gewaschen und nach Eindampfen der Rückstand an einer präp. Kieselgelplatte (Aceton/Hexan 2:3) chromatographiert. Aus der Hauptzone liessen sich nach Verseifung (Äther/10proz. methanol. KOH-Lösung 1:1) und erneuter Chromatographie an Kieselgel 0,46 mg (E% = 2020) *Deepoxyneoxanthin* (2) isolieren. - UV./VIS. (Äther): 471, 444, 420, 330, 268. - CD. (EPA): 358 (0), 331 (-1,5), 278 (-2,0), 235 (-2,0), 215 (0).

Versuche mit Neochrom-tri(trimethylsilyl)äther und Mutatochrom ergaben, dass 5,8-Oxide unter diesen Bedingungen nicht ent-epoxydiert werden.

*Zeaxanthin* (5) aus *Neoxanthin* (6). Eine Lösung von 5,69 mg 6 (vermischt mit Neochrom) in 1,5 ml THF wurde zu 1,2 ml des erwähnten FeCl<sub>3</sub>/BuLi-Reagenses bei RT. gegeben und stehen gelassen. Nach 1/2 Std. wurde mit Äther verdünnt und diese Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Eindampfen sowie präp. DC. (Kieselgel 0,5 mm, Hexan/Aceton 1:1) wurden 0,46 mg 5 erhalten, welches kristallisiert wurde. - UV./VIS. (EPA): 478, 449,5, 429, 274. - CD. (EPA): 340 (+), 284 (-), 245 (+), 223 (-).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. E. Hess, E. Landolt & R. Hirzel, *Flora der Schweiz*, Bd. 3, Birkhäuser, Basel 1972, S. 124.
- [2] a) H. Nitsche, *Phytochemistry* 11, 401 (1972); b) *idem*, *Z. Naturforsch.* 28 C, 481 (1973).
- [3] T. W. Goodwin & D. M. Thomas, *Phytochemistry* 3, 47 (1964).
- [4] J. Gross, M. Gabai, A. Lifshitz & B. Sklarz, *Phytochemistry* 12, 2259 (1973); *idem*, *ibid.* 13, 1917 (1974).
- [5] J. Gross, M. Gabai & A. Lifshitz, *J. Food Sci.* 37, 589 (1972).
- [6] K. Egger, A. G. Dabbagh & H. Nitsche, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2995; *idem*, *ibid.* 1969, 2999.
- [7] H. H. Strain, W. A. Svec, P. Wegfahrt, H. Rapoport, F. T. Haxo, S. Norgård, H. Kjosen & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* 30 B, 109 (1976).
- [8] S. Hertzberg, T. Mortensen, G. Borch, H. W. Siegelman & S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* 16, 587 (1977).
- [9] J. Meinwald, K. Erickson, M. Hartshorn, Y. C. Meinwald & T. Eisner, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2959.
- [10] T. E. De Ville, J. Hora, M. B. Hursthouse, T. P. Toubé & B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* 1970, 1231.
- [11] K. Mori, *Tetrahedron* 30, 1065 (1974).
- [12] J. R. Hlubucek, J. Hora, St. W. Russell, T. P. Toubé & B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 848.
- [13] J. E. Johansen, S. Liaaen-Jensen & G. Borch, in: 'Marine Natural Products Chemistry', Herausgeber D. J. Faulkner & W. H. Fenical, Plenum Press, London 1977, S. 225.
- [14] J. E. Johansen & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* 28 B, 949 (1974).
- [15] R. Buchecker & S. Liaaen-Jensen, *Helv.* 58, 89 (1975).
- [16] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, *Helv.* 57, 631 (1974).
- [17] V. Sturzenegger, R. Buchecker & G. Wagnière, *Helv.* 63, 1074 (1980).
- [18] H. Nitsche, *Z. Naturforsch.* 29 C, 657 (1974).
- [19] 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.
- [20] L. Cholnoky, J. Szabolcs & G. Tóth, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 218 (1967).
- [21] R. Bonnett, A. K. Mallams, A. A. Spark, J. L. Tee, B. C. L. Weedon & A. McCormick, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 429.
- [22] H. Suzuki, T. Fuchita, A. Iwasa & T. Mishina, *Synthesis* 1978, 905.
- [23] J. N. Denis, R. Magnane, M. Van Eenoo & A. Krief, *Nouv. J. Chim.* 3, 705 (1979).
- [24] H. Alper & D. Des Roches, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4155.
- [25] T. Fujisawa, K. Sugimoto & H. Ohta, *Chemistry Lett.* 1974, 883.
- [26] M. S. Kharasch, L. Biritz, W. Nudenberg, A. Bhattacharya & N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3229 (1961).
- [27] L. Jaeger & P. Karrer, *Helv.* 46, 683 (1963).
- [28] K. Bernhard, G. P. Moss, G. Tóth & B. C. L. Weedon, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3899.
- [29] S. Isoe, S. Katsumura, S. B. Hyeon & T. Sakan, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1089.
- [30] K. Bernhard, G. P. Moss, G. Tóth & B. C. L. Weedon, *Tetrahedron Lett.* 1976, 115.
- [31] S. Liaaen-Jensen & A. Jensen, *Methods Enzymol.* 23, 586 (1971).