

## 177. Isozeaxanthine: Chiralität und enantioselektive Synthese von (4*R*, 4'*R*)-Isozeaxanthin ((-)-(4*R*, 4'*R*)- $\beta$ , $\beta$ -Carotin-4, 4'-diol)

von Andreas Haag<sup>1)</sup> und Conrad Hans Eugster

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

(1. VI. 82)

---

**Isozeaxanthins: Chirality and Enantioselective Synthesis of (4*R*, 4'*R*)-Isozeaxanthin ((-)-(4*R*, 4'*R*)- $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin-4, 4'-diol)**

### Summary

The absolute configuration of optically active isozeaxanthin was established by synthesis using (-)-(*R*)-4-hydroxy- $\beta$ -ionon (**2**) [18] as starting material.

---

**1. Einleitung.** – Mit «Isozeaxanthin» (**1**) werden die stereoisomeren  $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin-4, 4'-diol bezeichnet. Sie gehören zu denjenigen Carotinoiden, deren Synthese ihrer Entdeckung in der Natur voranging. *Petraceck & Zechmeister* [1] erhielten 1956 erstmals Isozeaxanthin durch Reduktion von Canthaxanthin ( $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin-4, 4'-dion). Im gleichen Jahr stellten *Isler et al.* [2] aus Dehydro-retro- $\beta$ -C<sub>19</sub>-aldehyd nach dem Syntheschema C<sub>19</sub> + C<sub>2</sub> + C<sub>19</sub> mit anschliessender Allylumlagerung und Reduktion der zentralen Acetylenbindung zwei isomere Isozeaxanthine (**Ia**, Smp. 149–151°; **Ib**, Smp. 145–146°) her. Sie stellen vermutlich die *meso*- bzw. die *rac*-Form dar (Zuordnung unbekannt). Im Jahre 1958 gewannen *Entschel & Karrer* Isozeaxanthin und Derivate durch Allylbromierung von  $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin in 4, 4'-Stellung und nachfolgende Solvolyse [3]. Diese Reaktion bildet noch heute die Grundlage für die technische Synthese von Canthaxanthin [4]. Es ist wahrscheinlich, dass die in [3] beschriebene Reaktion zu einem Gemisch von *meso*- und *rac*-Isozeaxanthin führt. Isozeaxanthine werden auch bei der Allyloxydation von  $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin mit Thallium (III)acetat gebildet [5]<sup>2)</sup>. Ein Isozeaxanthin wurde erstmals 1966 als Naturprodukt in der marinen Assel *Idothea granulosa* nachgewiesen und durch Co-chromatographie mit reduziertem Canthaxanthin identifiziert [6]. Seither sind zahlreiche weitere natürliche Vorkommen von «Isozeaxanthin» beschrieben worden [7] [8], wobei sich die Identifikation jeweils auf chromatographische und qualitative VIS.-Spektren stützte. In keiner dieser Arbeiten ist Isozea-

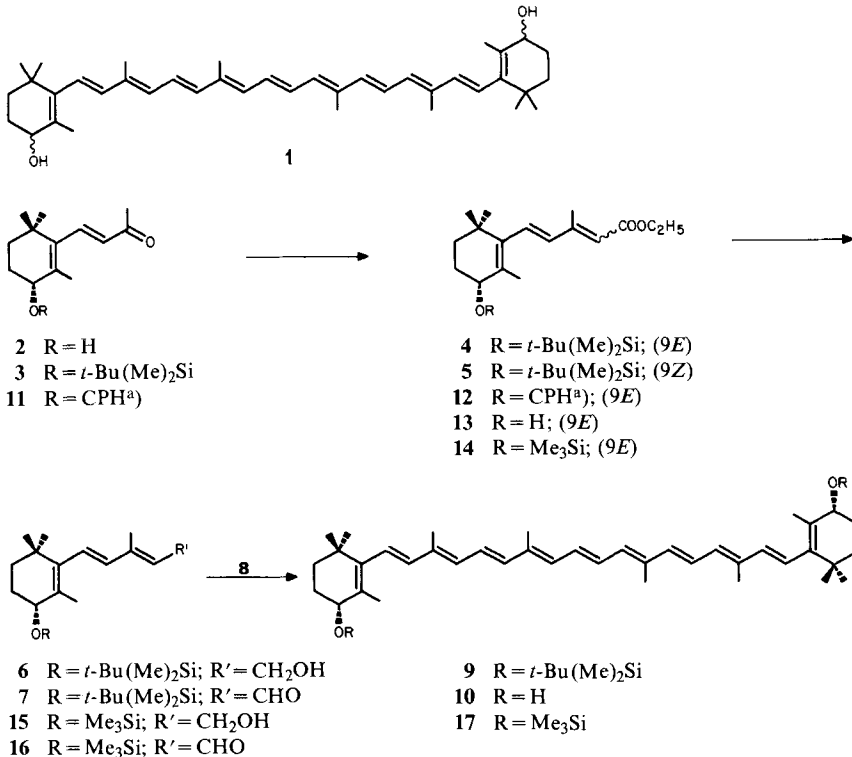
---

1) Aus der geplanten Dissertation von A. Haag; vorgetragen am 16.10.1981 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

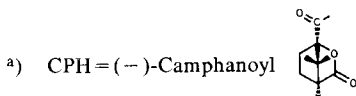
2) Es ist uns bisher nicht gelungen, *meso*- und *rac*-Isozeaxanthin in freier Form oder als Derivate durch HPLC.-Methoden zu trennen. *Isler et al.* [2] trennten die Isomeren 15, 15'-Didehydro-isozeaxanthine durch Chromatographie an Aluminiumoxid.

xanthin kristallisiert, noch sind chiroptische Daten veröffentlicht worden, sodass bis heute offen ist, welches Stereoisomer in der Natur gebildet wird<sup>3</sup>). Isozeaxanthin wird heute mehrheitlich als Zwischenprodukt bei der Biosynthese von Canthaxanthin aus  $\beta, \beta$ -Carotin betrachtet [12–15], wenige Autoren fassen es als Nebenprodukt auf [16] [17].

## Schema



8



**2. Synthese von (–)-(4*R*, 4′*R*)-4, 4′-Bis(*t*-butyldimethylsilyloxy)- $\beta, \beta$ -carotin (9).** – Das (–)-(4*R*)-4-Hydroxy- $\beta$ -ionon<sup>4</sup>) (2) wurde nach Schutz der Hydroxygruppe als

<sup>3</sup>) Vgl. den Nachweis von (3*S*, 3′*S*)-, (3*R*, 3′*R*)-, *rac*- und *meso*-Astaxanthin in verschiedenen Organismen [9–11] und weitere in [9] zitierte Mitteilungen.

<sup>4</sup>) Konfiguration gesichert [18].

*t*-Butyldimethylsilyläther ( $\rightarrow$  **3**) mit (Diäthoxyphosphoryl)essigsäure-äthylester nach Wittig-Horner-Emmons zum (5:1)-Gemisch der (*E/Z*)-Isomeren **4** und **5** umgesetzt. Das durch Chromatographie rein gewonnene (–)-(*E*)-Isomere **4** gab nach Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) den (–)-Alkohol **6**, der mit  $\text{MnO}_2$  in den (–)-Aldehyd **7** übergeführt wurde. Kondensation mit dem Bis(phosphoran) **8**<sup>5)</sup> lieferte das gesuchte, silylierte Carotin **9** als dunkelorange Kristalle, Smp.  $154^\circ$ , in mässiger Ausbeute. Leider bot die Entfernung der Schutzgruppe grosse Schwierigkeiten, da sich neben dem gesuchten (–)-Isozeaxanthin (**10**) mehrere Nebenprodukte in bedeutendem Umfang bildeten<sup>6)</sup>, so dass ein anderer Aufbauweg beschritten werden musste.

**3. Synthese von (–)-(4*R*, 4'*R*)-Isozeaxanthin (10).** – Der (+)-Camphansäureester **11** [18] [23] liess sich nach Wittig-Horner-Emmons leicht mit (Diäthoxyphosphoryl)essigsäure-äthylester kondensieren, wobei unerwarteterweise ein sehr ausgeprägtes (*E/Z*)-Verhältnis von  $>10:1$  erhalten wurde. Durch Kristallisation konnte (–)-**12** leicht rein erhalten werden. Selektive Verseifung lieferte den ebenfalls kristallisierten (–)-Äthylester **13**, der anschliessend *O*-silyliert ( $\rightarrow$ (–)-**14**), reduziert ( $\rightarrow$ (–)-**15**) und oxydiert ( $\rightarrow$ (–)-**16**) wurde. Nach doppelseitiger Olefinierung mit **8** und Aufarbeitung wurde unter Spaltung des Silyläthers **17** direkt (–)-(4*R*, 4'*R*)-Isozeaxanthin (**10**) in roten Kristallen, Smp.  $163,5\text{--}164,5^\circ$ , erhalten. Der Smp. weicht von den Literaturangaben, bei denen nicht bekannt ist, ob sie der *meso*- oder *rac*-Form oder deren Gemischen zuzuordnen sind, stark ab:  $145\text{--}146^\circ$  [2] bzw.  $149\text{--}151^\circ$  [2];  $144^\circ$  [24];  $169^\circ$  [3] bzw.  $166^\circ$  [25]. UV./VIS.- [1–3], IR.- [2],  $^1\text{H-NMR}$ .- [26],  $^{13}\text{C-NMR}$ .-Daten [27] [28] und MS.-[29], entsprechen weitgehend denjenigen, die wir jetzt an der optisch aktiven Verbindung gemessen haben.

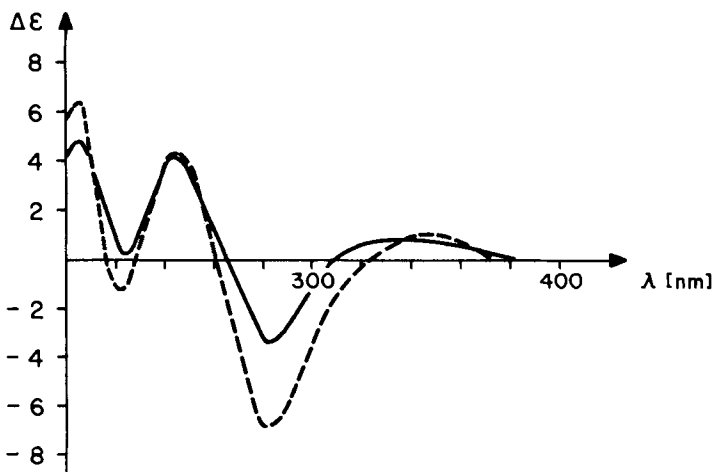


Fig. 1. CD. von **9** (—, in Hexan) und **10** (---, in Äthanol) bei Raumtemperatur

<sup>5)</sup> Herstellung und Methodik nach [19] [20].

<sup>6)</sup> Die ausgesprochen grosse solvolytische Labilität von Isozeaxanthin und seine leicht erfolgende Oxydation sind wohlbekannt (vgl. [21] [22]).

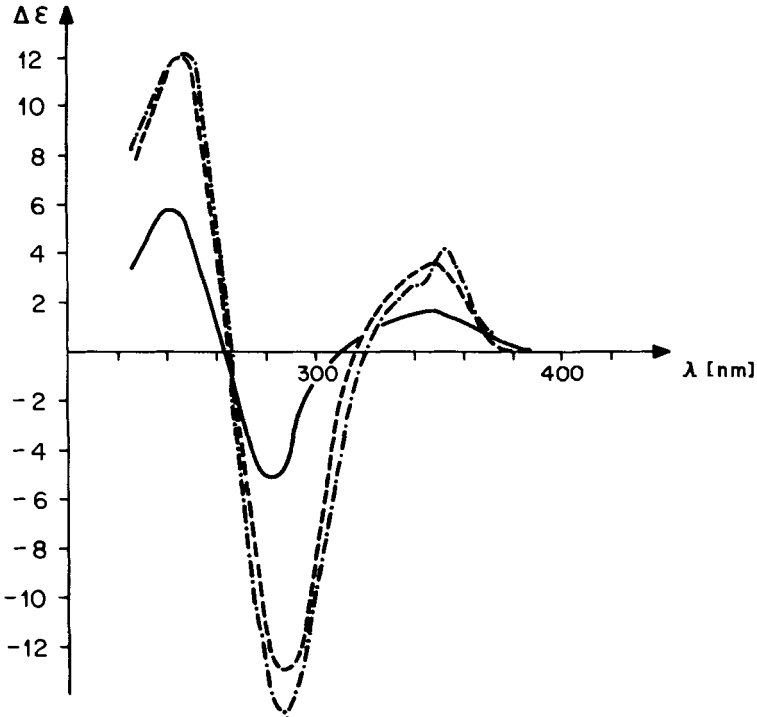
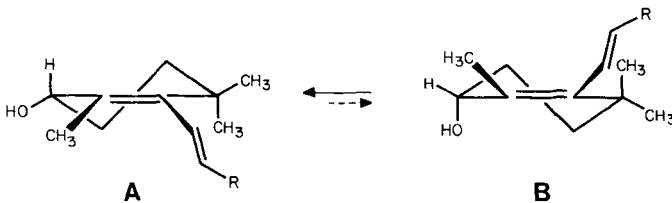


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des CD. von **10** (Lsm. EPA; --- bei 25°, --- bei -90° und - · - · bei 180°)

Das CD-Spektrum von **10** ist in *Figur 1* dargestellt. Der Kurvenverlauf hat Ähnlichkeit mit dem von Zeaxanthin ((-)-(3*R*, 3'*R*)- $\beta$ ,  $\beta$ -Carotin-3, 3'-diol) [30–32] und ist somit dem sogenannten konservativen Typus [33] zuzuordnen. Die Temperaturabhängigkeit ist indessen wesentlich geringer als bei Zeaxanthin [31] (s. *Fig. 2*). Nach neueren Ergebnissen liegt die substituierte  $\beta$ -Endgruppe bevorzugt in einem Halbsessel mit äquatorialen Substituenten an C(2) oder C(3) vor. Aus sterischen Gründen liegen die C(5), C(6)- und C(7), C(8)-Doppelbindungen nicht koplanar. Die Natur der Verdrillung um die C(6), C(7)-Einfachbindung ist offensichtlich von der Konformation des Halbsessels abhängig, sodass ein Chromophor mit helicaler Endgruppe vorliegt, der den Verlauf der Cotton-Effekte bestimmt [31–33]. Daraus muss geschlossen werden, dass bei den  $\beta$ -Endgruppen von **10** die Konformation **A** mit pseudoäquatorialer Hydroxygruppe bevorzugt ist.



Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Spektren und Verbrennungsanalysen.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. Angaben über verwendete Geräte und Arbeitstechniken s. [34] [32].

1. *Herstellung von (-)-(R)-4-t-Butyldimethylsilyloxy- $\beta$ -ionon (3)*. Die Lösung von 5,5 g (26,4 mmol) **2** [18] in 15 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde zunächst mit 3 g (29,7 mmol) Triäthylamin und 200 mg 4-Dimethylaminopyridin und hierauf unter Eiskühlung mit 4,5 g (29,6 mmol) *t*-Butylchloridimethylsilan in Ar-Atmosphäre und unter Rühren versetzt. Nach 24 Std. Rühren bei RT. wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen wurde **3** an Kieselgel 60 (*Merck*, desaktiviert mit 10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert: 7,44 g (87%) **3**. Sdp. 115°/0,02 Torr (Kugelrohr),  $[\alpha]_D^{25} = -12,3^\circ$  ( $c = 1,059$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Äther): 205 (7700), 216 (8100), 280 (6500). – IR. (Film): 3000 $m$ , 2960 $s$ , 2940 $s$ , 2860 $m$ , 1690 $s$ , 1665 $s$ , 1610 $s$ , 1450 $m$ , 1360 $s$ , 1305 $w$ , 1290 $w$ , 1255 $s$ , 1170 $m$ , 1070 $w$ , 1020 $m$ , 995 $m$ , 980 $m$ , 960 $m$ , 920 $m$ , 835 $s$ , 735 $s$ , 675 $m$ . –  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ )<sup>7)</sup>: 0,1 (*s*, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ); 0,95 (*s*, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 1,07 und 1,12 (je *s*, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,77 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,0–2,0 (*m*, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$  und  $\text{H}_2\text{C}(3)$ ); 2,23 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 3,98 (*t*,  $J = 4,5$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 6,01 und 7,07 (*AB*,  $J = 16$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}-\text{C}(7)$ ). – MS.: 322 (17,7,  $M^+$ ), 307 (2), 279 (2,5), 266 (3,0), 265 (2,7), 223 (10,5), 213 (4,7), 209 (5,2), 195 (5,2), 177 (6,6), 173 (4,1), 165 (3,4), 159 (2,6), 75 (100), 73 (30,6).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$  (322,57) Ber. C 70,75 H 10,62% Gef. C 70,81 H 10,85%

2. *Herstellung von (-)-(3'R,2E/Z,4E)-5-[3'-t-Butyldimethylsilyloxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadiensäure-äthylester (4/5)*. Die Suspension von 700 mg NaH in Mineralöl wurde mit Pentan gewaschen und hierauf in 100 ml trockenem THF suspendiert. Dann wurde unter Rühren und  $\text{N}_2$  mit einer Lösung von 4,4 g (Diäthoxyphosphoryl)essigsäure-äthylester in 10 ml THF tropfenweise versetzt. Nach 1 Std. war die Lösung klar. Sie wurde dann mit 4,2 g **3** in 5 ml THF versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt. Nach Abdampfen des grössten Teils des THF i.V. wurde auf eiskalte, verd. Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Äther aufgearbeitet. Das erhaltene rohe Gemisch **4/5** wurde an 350 g Kieselgel 60 (*Merck*, desaktiviert mit 10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Toluol chromatographiert: 2,2 g Mischfraktion und 1,3 g **4**. Beim Versuch, **4** i.V. (Kugelrohr) zu destillieren, trat Zersetzung ein.

Daten von **4**.  $[\alpha]_D^{25} = -39,9^\circ$  ( $c = 1,153$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Äthanol): 287 (16200). – IR. (Film): 2960 $s$ , 2940 $s$ , 2860 $s$ , 1715 $s$ , 1610 $s$ , 1470 $m$ , 1465 $m$ , 1445 $m$ , 1390 $m$ , 1360 $m$ , 1350 $m$ , 1255 $s$ , 1235 $s$ , 1155 $s$ , 1080 $m$ , 1050 $m$ , 1005 $m$ , 970 $m$ , 935 $m$ , 885 $m$ , 835 $s$ , 815 $w$ , 775 $s$ , 675 $w$ . –  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7)</sup>: 0,1 (*s*, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ); 0,92 (*s*, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 1,00 und 1,06 (je *s*, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,29 (*t*,  $J = 7$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,73 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,0–2,0 (*m*, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$  und  $\text{H}_2\text{C}(3)$ ); 2,23 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 4,03 (*t*,  $J = 4,5$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 4,17 (*qa*,  $J = 7$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5,74 (*s*, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ); 6,16 und 6,53 (*AB*,  $J = 16$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}-\text{C}(7)$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7)</sup>: 13,56 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 14,38 ( $\text{CH}_3-\text{C}(9)$ ); 18,14 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 18,43 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 25,96 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 28,33 und 28,58 (2  $\text{CH}_3-\text{C}(1)$ ); 29,27 ( $\text{C}(2)$ ); 34,71 ( $\text{C}(1)$ ); 35,34 ( $\text{C}(3)$ ); 59,47 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 71,10 ( $\text{C}(4)$ ); 118,84 ( $\text{C}(10)$ ); 132,53 ( $\text{C}(5)$ ); 133,16 ( $\text{C}(7)?$ ); 137,2 ( $\text{C}(8)?$ ); 139,52 ( $\text{C}(6)$ ); 152,14 ( $\text{C}(9)$ ); 166,91 ( $\text{C}(11)$ ). – MS.: 392 (16,  $M^+$ ), 377 (15), 363 (5), 347 (2), 336 (8), 335 (5), 319 (8), 307 (4), 289 (5), 279 (7), 277 (9), 266 (12), 263 (8), 261 (6), 233 (9), 215 (11), 199 (9), 187 (23), 173 (18), 171 (14), 159 (25), 145 (21), 139 (18), 133 (19), 131 (20), 91 (22), 75 (86), 73 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$  (392,66) Ber. C 70,35 H 10,27% Gef. C 70,40 H 10,57%

3. *Herstellung von (-)-(3'R,2E,4E)-5-[3'-Camphanoyloxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadiensäure-äthylester (12)*. Eine Suspension von 2,57 g NaH in Mineralöl wurde mit Pentan gewaschen, in 200 ml trockenem THF suspendiert und dann mit 15 ml (76,84 mmol) (Diäthoxy-

<sup>7)</sup> In den NMR.-Spektren wird zur Erleichterung eines Vergleiches die Carotinoidnumerierung verwendet.

phosphoryl)essigsäure-äthylester tropfenweise versetzt. Nach 60 Min. Rühren war die Lösung klar. Hierauf wurde die Lösung von 5,0 g (+)-Camphansäureester **11** [18] [23] in 20 ml trockenem THF tropfenweise zugegeben. Nach 24 Std. Rühren bei RT. wurde ein Teil des THF i.V. entfernt, darauf zum Rückstand ges. Ammoniumchloridlösung gegeben und mit Äther extrahiert. Nach Ausschütteln mit ges. NaCl-Lösung und Trocknen über  $MgSO_4$  wurde rohes **12**, das wenig (9Z)-Isomeres<sup>7)</sup> enthielt, erhalten. Aus Hexan kristallisierten 3,8 g reines **12**, Smp. 88–89°,  $[\alpha]_D^{25} = -13,6^\circ$  ( $c = 0,790$ ,  $CHCl_3$ ). – UV. (Äthanol): 207 (7100), 278 (17800). – IR. (KBr): 2970s, 2940s, 2870s, 1795s, 1735s, 1715s, 1610s, 1450m, 1370m, 1310m, 1280s, 1240s, 1160s, 1115s, 1065s, 1020m, 980w. –  $^1H$ -NMR. (90 MHz,  $CDCl_3$ ): ca. 1,0 (5 s, 2  $H_3C-C(1)$  und 3  $CH_3$  im CPH); 1,27 (t,  $J = 7,5$ , 3 H,  $OCH_2CH_3$ ); 1,68 (s,  $H_3C-C(5)$ ); 1,0–2,0 (m, 8 H,  $H_2C(2)$ ,  $H_2C(3)$ , 2  $CH_2$  CPH); 2,32 (s, 3 H,  $H_3C-C(9)$ ); 4,20 (qa,  $J = 7,5$ , 2 H,  $OCH_2CH_3$ ); 5,40 (t,  $J = 4,5$ , 1 H, H–C(4)); 5,78 (s, 1 H, H–C(10)); 6,07 und 6,50 (AB,  $J = 16$ , H–C(8) und H–C(7)). –  $^{13}C$ -NMR. (20 MHz,  $CDCl_3$ ): 9,68 ( $CH_3C\equiv$  von CPH); 13,60 ( $CH_3CH_2O$ ); 14,33 ( $CH_3-C(9)$ ); 16,80 und 16,95 ( $(CH_3)_2C <$  von CPH); 18,37 ( $CH_3-C(5)$ ); 25,43 ( $CH_2$  von CPH); 27,5 und 28,77 (2  $CH_3-C(1)$ ); 29,06 ( $CH_2$  im CPH); 30,71 und 34,58 (C(2) und C(3)); 34,70 (C(1)); 54,08 und 54,81 ( $CH_3C$  im CPH); 59,71 ( $CH_3CH_2O$ ); 74,00 (C(4)); 91,20  $CH_2-C(CO)(C <)-O$  von CPH); 119,56 (C(10)); 126,29 (C(5)); 131,87 und 137,85 (C(7) und C(8)); 144,18 (C(6)); 151,59 (C(9)); 166,95 (C(11)); 167,34 (Ester–CO von CPH); 178,14 (Lacton–CO von CPH). – MS.: 458 (14,  $M^+$ ), 412 (7), 384 (1), 356 (3), 318 (2), 315 (2), 277 (37), 261 (20), 260 (39), 245 (28), 231 (54), 215 (34), 214 (83), 199 (43,5), 187 (75), 83 (100).

$C_{27}H_{38}O_6$  (458,60) Ber. C 70,71 H 8,35% Gef. C 70,95 H 8,15%

4. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-Hydroxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2, 4-pentadiensäure-äthylester (**13**). Die Lösung von 3 g **12** in 30 ml Äthanol wurde bei 0° mit 405 mg pulverisiertem KOH versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt. Nach teilweiseem Eindampfen i.V. wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung und Trocknen über  $MgSO_4$  wurde eingedampft, der Rückstand i.V. getrocknet und aus Hexan kristallisiert: 1,35 g **13**, Smp. 80°,  $[\alpha]_D^{25} = -23,4^\circ$  ( $c = 0,973$ ,  $CHCl_3$ ) bzw.  $-53,08^\circ$  ( $c = 1,023$ , Äthanol). – UV. (Äthanol): 287 (16000). – IR. (KBr): 3260s, 3020w, 2960s, 2940s, 2860s, 2035w, 1975w, 1710w, 1620s, 1605s, 1465m, 1445m, 1400m, 1360m, 1330m, 1235s, 1160s, 1070m, 1050m, 1025s, 968s, 880s. –  $^1H$ -NMR. (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,00 und 1,03 (je s, je 3 H, 2  $H_3C-C(1)$ ); 1,27 (t,  $J = 7$ , 3 H,  $CH_3CH_2O$ ); 1,80 (s, 3 H,  $H_3C-C(5)$ ); 1,5–2,1 (m, 4 H,  $H_2C(2)$  und  $H_2C(3)$ ); 2,32 (s, 3 H,  $H_3C-C(9)$ ); 4,00 (t,  $J = 4,5$ , 1 H, H–C(4)); 4,16 (qa,  $J = 7$ , 2 H,  $CH_3CH_2O$ ); 5,74 (s, 1 H, H–C(10)); 6,08 und 6,51 (AB,  $J = 16$ , 2 H, H–C(8) und H–C(7)). – MS.: 278 (42,  $M^+$ ), 263 (7), 260 (4), 249 (4), 245 (4), 233 (22), 232 (43), 217 (37), 215 (17), 214 (11), 205 (10), 204 (11), 199 (20), 189 (32), 176 (29), 175 (33), 153 (22), 151 (38), 149 (20), 147 (34), 139 (68), 137 (58), 135 (69), 114 (38), 105 (50), 96 (50), 91 (46), 79 (68).

$C_{17}H_{26}O_3$  (278,39) Ber. C 73,35 H 9,41% Gef. C 73,53 H 9,41%

5. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-Trimethylsilyloxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2, 4-pentadiensäure-äthylester (**14**). Die Lösung von 1,5 g **13** in 10 ml Pyridin wurde bei RT. mit 1,71 g (15,8 mmol) Chlortrimethylsilan und 2,32 g (14,39 mmol) Hexamethyldisilazan versetzt. Nach 60 Min. wurde wie üblich mit Äther/Wasser aufgearbeitet. Das erhaltene rohe **14** wurde darauf an 100 g Aluminiumoxid (Akt. IV) mit Hexan/Äther 19:1 chromatographiert: 1,7 g (90%) öliges **14**, Sdp. > 150° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -21,7^\circ$  ( $c = 1,137$ ,  $CDCl_3$ ). – UV. (Äthanol): 286 (15000). – IR. (Film): 2960s, 2940s, 2860s, 1715s, 1610s, 1470m, 1460m, 1445m, 1385w, 1360m, 1350m, 1260/1250m, 1245s, 1155s, 1080s, 1050s, 1005m, 970m, 935m, 885m, 835s, 815w, 775s, 725w, 675m. –  $^1H$ -NMR. (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,13 (s, 9 H,  $(CH_3)_3Si$ ); 0,97 und 1,07 (je s, je 3 H, 2  $H_3C-C(1)$ ); 1,26 (t,  $J = 7,5$ , 3 H,  $CH_3CH_2O$ ); 1,69 (s, 3 H,  $H_3C-C(5)$ ); 1,1–2,0 (m, 4 H, 2  $CH_2$ ); 2,30 (s, 3 H,  $H_3C-C(9)$ ); 4,00 (t,  $J = 4,5$ , 1 H, H–C(4)); 4,15 (qa,  $J = 7,5$ , 2 H,  $CH_3CH_2O$ ); 5,72 (s, 1 H, H–C(10)); 6,07 und 6,50 (AB,  $J = 16,5$ , 2 H, H–C(8) und H–C(7)). – MS.: 350 (28,  $M^+$ ), 335 (23), 321 (5), 305 (4), 294 (17), 277 (9), 265 (6), 261 (3), 248 (6), 235 (6), 233 (5), 224 (13), 221 (14), 139 (14), 75 (25), 73 (100).

$C_{20}H_{34}O_3Si$  (350,58) Ber. C 68,52 H 9,78% Gef. C 68,73 H 9,98%

6. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-t-Butyldimethylsilyloxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2, 4-pentadienol (**6**). Die Lösung von 1,5 g **4** in 100 ml trockenem Äther wurde auf 0° gekühlt

und hierauf tropfenweise mit 10 ml 1N DIBAH in Hexan versetzt. Nach 30 Min. wurden 200 ml Wasser zugegeben, und es wurde 4 Std. bei RT. stark gerührt. Abtrennen der Ätherphase, Ausschütteln mit Seignettesalz-Lösung, Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  usw. ergaben 1,36 g Öl mit Sdp.  $> 150^\circ/0,01$  Torr (Kugelrohr; Zers.). Eine Probe wurde mit Hexan/Äther 1:2 an neutralem Aluminiumoxid (Akt. IV) chromatographiert; sie lieferte folgende analytische Daten:  $[\alpha]_D^{25} = -24,4^\circ$  ( $c = 1,167$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Äthanol): 236 (5500). – IR. (Film): 3340 br., 2960s, 2935s, 2860s, 1615w, 1470m, 1465m, 1445m, 1405w, 1390m, 1360m, 1350m, 1255s, 1205w, 1175w, 1150w, 1125w, 1080s, 1050s, 1030s, 1005s, 980m, 970m, 935m, 890m, 835s, 810w, 775s, 735m, 675m. –  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7</sup>: 0,1 (s, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ); 0,92 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 0,97 und 1,02 (je s, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,72 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,80 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 1,0–2,0 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ); 3,19 (s br., 1 H, HO); 4,00 (t,  $J = 4,5$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 4,21 (d,  $J = 8$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(11)$ ); 5,58 (t,  $J = 8$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ); 6,03 (s, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(7)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$ !). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7</sup>: 12,36 ( $\text{CH}_3-\text{C}(9)$ ); 18,14 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 18,42 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 25,97 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}$ ); 28,31 und 28,54 (je  $\text{CH}_3-\text{C}(1)$ ); 29,33 ( $\text{C}(3)$ ); 34,67 ( $\text{C}(1)$ ); 35,30 ( $\text{C}(2)$ ); 58,91 ( $\text{C}(11)$ ); 71,24 ( $\text{C}(4)$ ); 126,16 ( $\text{C}(7)$ ); 129,97 ( $\text{C}(10)$ ); 130,82 ( $\text{C}(5)$ ); 135,75 ( $\text{C}(6)$ ); 137,96 ( $\text{C}(8)$ ); 140,16 ( $\text{C}(9)$ ). – MS.: 350 (30,  $\text{M}^+$ ), 335 (12), 322 (6), 319 (11), 266 (6), 263 (5), 253 (5), 223 (5), 219 (8), 209 (4), 201 (4), 173 (6), 171 (6), 163 (6), 161 (4), 159 (7), 157 (4), 145 (17), 75 (97), 73 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$  (350,62) Ber. C 71,94 H 10,92% Gef. C 70,92 H 11,00%

7. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-t-Butyldimethylsilyloxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadienal (7). Die Lösung von 1,16 g rohem 6 in 75 ml Essigester wurde mit 10 g  $\text{MnO}_2$  30 Min. geschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Chromatographie mit Hexan/Äther 2:1 an 25 g Kieselgel (Merck 60, deaktiviert mit 10% Wasser) wurden 897 mg 7 als blassgelbes, viskoses Öl erhalten.  $[\alpha]_D^{25} = -45,2^\circ$  ( $c = 1,27$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Methanol): 306 (15750). – IR. (Film): 2960s, 2930s, 2860s, 2770w, 2720w, 1670s, 1610m, 1595m, 1575w, 1470/1465m, 1445m, 1405w, 1385w, 1360m, 1350w, 1335w, 1255m, 1205m, 1175w, 1150m, 1135w, 1105m, 1080s, 1050s, 1030w, 1005m, 970m, 935m, 885m, 845s, 815w, 775s, 735w, 675w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7</sup>: 0,09 (s, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ); 0,88 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 0,99 und 1,04 (je s, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,73 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,1–2,0 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ); 2,28 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 4,02 (t,  $J = 4,5$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 5,93 (d,  $J = 9$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ); 6,20 und 6,71 (AB,  $J = 16$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 10,13 (d,  $J = 9$ ,  $\text{H}-\text{CO}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7</sup>: 12,87 ( $\text{CH}_3-\text{C}(9)$ ); 18,13 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 18,47 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 25,93 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}$ ); 28,38 und 28,57 (2  $\text{CH}_2-\text{C}(1)$ ); 29,14 ( $\text{C}(3)$ ); 34,74 ( $\text{C}(1)$ ); 35,32 ( $\text{C}(2)$ ); 71,02 ( $\text{C}(4)$ ); 129,17 ( $\text{C}(10)$ ); 133,60 ( $\text{C}(5)$ ); 135,1 und 136,65 ( $\text{C}(7)$  und  $\text{C}(8)$ ); 139,23 ( $\text{C}(6)$ ); 154,06 (s,  $\text{C}(9)$ ); 190,85 ( $\text{C}(11)$ ). – MS.: 364 (7,  $\text{M}^+ + 16$ ), 348 (78,  $\text{M}^+$ ), 333 (5), 319 (5), 309 (3), 307 (3), 291 (4), 277 (3), 266 (11), 253 (6), 187 (6), 173 (6), 159 (9), 145 (11), 133 (13), 121 (12), 119 (13), 109 (11), 105 (14), 95 (21), 75 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$  (348,60) Ber. C 72,35 H 10,41% Gef. C 72,36 H 10,44%

8. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-Trimethylsilyloxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadienol (15). Die Lösung von 1,6 g 14 in 30 ml trockenem Äther wurde mit 20 ml 1N DIBAH in Hexan wie in Kap. 6 reduziert. Erhalten wurden 1,6 g rohes 15 als zähes Öl. Die nachfolgenden Daten stammen von einer Probe, die durch Chromatographie mit Hexan/Äther 2:1 an neutralem Aluminiumoxid (Akt. IV) erhalten worden war:  $[\alpha]_D^{25} = -6,0$  ( $c = 0,33$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Äthanol): 242 (5500). – IR. (Film): 3360 br., 2960s, 2940s, 2860s, 1610w, 1445m, 1405w, 1380m, 1360/1350m, 1310w, 1250s, 1205w, 1190w, 1175w, 1150w, 1120w, 1080s, 1055/1045s, 1025s, 1005s, 980/970s, 935m, 895s, 860s, 840s, 770m, 750m, 680w, 665w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7</sup>: ca. 0,10 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ); 0,99 und 1,03 (je s, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,73 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 1,80 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 1,0–2,0 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ); 3,10 (br. s, 1 H, HO); 4,02 (t,  $J = 4,5$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 4,22 (d,  $J = 8$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(11)$ ); 5,59 (t,  $J = 8$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ); 6,05 (s, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(7)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$ !). – MS.: 308 (17,  $\text{M}^+$ ), 293 (10), 291 (1), 280 (11), 277 (17), 265 (3), 253 (6), 237 (6), 235 (5), 224 (15), 221 (12), 211 (16), 209 (11), 197 (8), 196 (7), 195 (7), 187 (6), 181 (24), 129 (21), 91 (18), 75 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$  (308,54) Ber. C 70,07 H 10,45% Gef. C 69,22 H 10,50%

9. Herstellung von (–)-(3'R, 2E, 4E)-5-[3'-Trimethylsilyloxy-2', 6', 6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadienal (16). Die Oxydation von 800 mg 15 zu 780 mg 16 wurde wie in Kap. 7 ausgeführt. Zur Charakterisierung wurde eine Probe an neutralem Aluminiumoxid (Akt. IV) mit Hexan/Äther 2:1

chromatographiert: gelbes, zähes, nicht destillierbares Öl,  $[a]_D^{25} = -17,0^\circ$  ( $c=0,470$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – UV. (Äthanol): 307 (15000). – IR. (Film): 2960s, 2860s, 2770w, 2720w, 1655s, 1610m, 1595m, 1575w, 1555w, 1445m, 1400w, 1380m, 1370/1360m, 1335m, 1260/1250s, 1205s, 1175w, 1155m, 1135w, 1105m, 1080s, 1060/1045s, 1010m, 980/970m, 900s, 865s, 846s, 750w, 735w, 680w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>7)</sup>: 0,15 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ); 1,00 und 1,05 (je s, je 3 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,73 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ); 2,29 (d,  $J=1$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ !); 1-2 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ); 4,04 (t,  $J=4$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 5,93 (d,  $J=8$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ); 6,20 und 6,69 (AB,  $J=16$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 10,13 (d,  $J=8$ , 1 H,  $\text{HCO}$ ). – MS.: 306 (4,  $\text{M}^+$ ), 291 (9), 277 (8), 263 (2), 250 (2), 249 (2), 235 (6), 233 (2), 225 (8), 224 (40), 211 (6), 209 (9), 207 (7), 201 (9), 196 (14), 195 (16), 179 (5), 173 (7), 169 (5), 168 (13), 159 (6), 157 (6), 145 (10), 119 (10), 105 (12), 95 (22), 91 (13), 75 (27), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$  (306,52) Ber. C 70,53 H 9,86% Gef. C 70,26 H 10,11%

10. Herstellung von (–)-(4R, 4'R)-4, 4'-Bis(*t*-butyldimethylsilyloxy)- $\beta$ , $\beta$ -carotin (9). Die Lösung von 587 mg **8** [19] [20]<sup>8)</sup> in 5 ml abs. Methanol wurde auf  $-10^\circ$  gekühlt und unter  $\text{N}_2$  und Rühren tropfenweise gleichzeitig mit der Lösung von 500 mg **7** in 2 ml Methanol und mit 1,44 ml 1N  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in Methanol versetzt. Dann wurde 4 Std. bei RT. gerührt. Nach Verdünnen mit Äther, Auswaschen mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung, Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und Chromatographie mit Hexan/Äther an 50 g Kieselgel (Merck 60, desaktiviert mit 10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden 70 mg (12%) **9** erhalten, dunkelorange Kristalle, Smp.  $154^\circ$  (nach Kristallisation aus Äther/Äthanol);  $[\alpha]_D^{25} = -80 \pm 15^\circ$  ( $c=0,025$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – UV./VIS. (Hexan): 273,5 (21200), 340 (9000), 425 S (92600), 449 (129700), 476 (115800). – CD. (Hexan, RT.; s. Fig. 1): 205 (+4,8), 223 (0), 243 (+4,28), 264 (0), 282 (–3,55), 360 (0), 345 (+0,9).  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,10 (s, 12 H, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ); 0,91 (s, 18 H, 2  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 1,02 und 1,06 (je s, je 6 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$  und 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ); 1,75 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$ ); 1,97 (s, 12 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9')$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(13)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(13')$ ); 4,06 (br. t, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ,  $\text{H}-\text{C}(4')$ ); 6,18 ( $\text{H}-\text{C}(7)$ ,  $\text{H}-\text{C}(7')$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ,  $\text{H}-\text{C}(8')$ ,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ,  $\text{H}-\text{C}(10')$ ); 6,35 ( $\text{H}-\text{C}(12)$ ,  $\text{H}-\text{C}(12')$ ); 6,68 ( $\text{H}-\text{C}(11)$ ,  $\text{H}-\text{C}(11')$ ,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>9)</sup>: 12,78 (C(19), C(19'), C(20), C(20')); 18,26 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$ ); 18,61 (C(18), C(18')); 25,99 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}$ ); 28,61, 29,34 und 29,73 (C(3), C(3'), C(16), C(16'), C(17), C(17')); ohne Zuordnung!; 34,18 (C(1), C(1')); 35,46 (C(2), C(2')); 71,42 (C(4), C(4')); 125,02 (C(11), C(11')); 126,33 (C(7), C(7')); 129,31 (C(5), C(5')); 130,11 (C(15), C(15')); 131,39 (C(10), C(10')); 132,60 (C(14), C(14')); 135,78 (C(9), C(9')); 136,47 (C(13), C(13')); 137,59 (C(12), C(12')); 138,58 (C(8), C(8')); 140,40 (C(6), C(6')).

$\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{O}_2\text{Si}_2$  (797,42) Ber. C 78,32 H 10,62% Gef. C 77,82 H 10,46%

11. Herstellung von (–)-(4R, 4'R)-Isozeaxanthin (10). Zur Lösung von 871 mg **8** in 5 ml Äthanol wurden bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  unter  $\text{N}_2$  und gutem Rühren gleichzeitig die Lösung von 721 mg **16** in 2,5 ml Äthanol und 2,13 mmol Natriumäthanolat in 2,5 ml Äthanol getropft. Dann wurde auf RT. aufwärmen gelassen und noch 4 Std. gerührt. Nach Aufarbeitung wie in Kap. 10 wurde an 100 g desaktiviertem Kieselgel mit Hexan/Aceton 2:1 chromatographiert. Aus der roten Hauptzone wurden anstelle des erwarteten **17** 340 mg (56%) Isozeaxanthin (**10**) erhalten; rote, metallisch glänzende Kristalle aus Äther/Hexan, Smp.  $163,5-164,5^\circ$  (unkorr., evakuierte Kapillare),  $[\alpha]_D^{25} = 70 \pm 15^\circ$  ( $c=0,024$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – UV./VIS. (Äthanol): 276,5 (24000), 428 S, 449 (146800), 478,5 (131200)<sup>10)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,02 und 1,04 (je s, 12 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(16')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,42 und 1,61 (m, je 2 H,  $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2')$ ,  $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(2')$ ); 1,84 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ); 1,97 (s, 12 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 1,7-2,0 (m, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}(3)$ ,  $\text{H}_2\text{C}(3')$ ); 4,03 (t,  $J=4$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ,  $\text{H}-\text{C}(4')$ ); 6,14 (s, 4 H,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ,  $\text{H}-\text{C}(7')$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ,  $\text{H}-\text{C}(8')$ ); 6,16 (d,  $J=11$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ,  $\text{H}-\text{C}(10')$ ); 6,25 (d,  $J=10$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(14)$ ,  $\text{H}-\text{C}(14')$ ); 6,35 (d,  $J=14$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(12)$ ,  $\text{H}-\text{C}(12')$ ); 6,61 (d,  $J=10$ , 2 H,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ); 6,62 (dxd,  $J=11$  und 7, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(11)$ ,  $\text{H}-\text{C}(11')$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>9)</sup>: 12,75 und 12,82 (C(19), C(19'), C(20), C(20')); 27,58 und 29,18 (C(16), C(16'), C(17), C(17')); 28,56 (C(3), C(3')); 34,69 und 34,89 (C(1), C(1'), C(2), C(2')); 70,32 (C(4), C(4')); 124,92 (C(11),

8) Eine modifizierte Herstellungsmethode soll in der Dissertation von A.H. (in Vorbereitung) beschrieben werden.

9) Zuordnung mit Hilfe von [27] [28].

10) Literaturwerte [2]: 451 (136540), 478 (121740); Petroläther.



C(11''); 125,69 (C(7), C(7'')); 129,80 (C(5), C(5'')); 130,22 (C(15), C(15'')); 131,78 (C(10), C(10'')); 133,79 (C(14), C(14'')); 135,54 (C(9), C(9'')); 136,51 (C(13), C(13'')); 137,89 (C(12), C(12'')); 139,01 (C(8), C(8'')); 142,07 (C(6), C(6')). – MS.: 566 ( $M^+ - 2$ ), 550, 532.

$C_{40}H_{56}O_2$  (568,89) Ber. C 84,45 H 9,92% Gef. C 84,82 H 9,71%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *F.J. Petraceck & L. Zechmeister*, Arch. Biochem. Biophys. *61*, 137 (1956).
- [2] *O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller*, Helv. Chim. Acta *39*, 449 (1956).
- [3] *R. Entschel & P. Karrer*, Helv. Chim. Acta *41*, 402 (1958).
- [4] *F. Kienzle*, Pure Appl. Chem. *47*, 183 (1976).
- [5] *E. Märki-Fischer*, Diplomarbeit, Univ. Zürich 1978; vgl. *C.H. Eugster*, Pure Appl. Chem. *51*, 463 (1979).
- [6] *W. L. Lee*, Comp. Biochem. Physiol. *19*, 13 (1966).
- [7] *B. M. Gilchrist*, Comp. Biochem. Physiol. *24*, 123 (1968).
- [8] *B. Czczuga*, Hydrobiologia *65*, 233 (1979); ref. Chem. Abstr. und zahlreiche frühere Arbeiten.
- [9] *K. Schiedt, F.J. Leuenberger & M. Vecchi*, Helv. Chim. Acta *64*, 449 (1981).
- [10] *H. Rønneberg, B. Renstrøm, K. Aareskjold, S. Liaaen-Jensen, M. Vecchi, F.J. Leuenberger, R.K. Müller & H. Mayer*, Helv. Chim. Acta *63*, 711 (1980).
- [11] *M. Vecchi & R.K. Müller*, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. *2*, 195 (1979).
- [12] *F.-C. Czygan*, Z. Naturforsch. B *23*, 1367 (1968).
- [13] *L.K. Hsieh, T. C. Lee, C. O. Chichester & K.L. Simpson*, J. Bacteriol. *118*, 385 (1974).
- [14] *O. Gibarowski*, Phytochemistry *11*, 395 (1972).
- [15] *G. Britton*, Pure Appl. Chem. *47*, 223 (1976).
- [16] *B.H. Davies, M.J. Hsu & C. O. Chichester*, Comp. Biochem. Physiol. *33*, 601 (1970).
- [17] *D.B. Rodriguez*, Internat. J. Biochem. *4*, 213 (1973); *idem*, *ibid.* *5*, 157 (1976).
- [18] *A. Haag, W. Eschenmoser & C.H. Eugster*, Helv. Chim. Acta *63*, 10 (1980); *W. Eschenmoser, P. Uebelhart & C.H. Eugster*, *ibid.* *64*, 2681 (1981); *M. Acemoglu, W. Eschenmoser & C.H. Eugster*, *ibid.* *64*, 2691 (1981).
- [19] *J.D. Surmatis & A. Ofner*, J. Org. Chem. *26*, 1171 (1961).
- [20] *K. Bernhard, F. Kienzle, H. Mayer & R.K. Müller*, Helv. Chim. Acta *63*, 1473 (1980).
- [21] *R. Entschel & P. Karrer*, Helv. Chim. Acta *43*, 94 (1960).
- [22] *H. Pfander, B. Brunner & E. C. Grob*, Chimia *22*, 496 (1968).
- [23] *B. Frei, H.R. Wolf & O. Jeger*, Helv. Chim. Acta *62*, 1668 (1979).
- [24] *C. Bodea, E. Nicoara & V. Tamas*, Justus Liebigs Ann. Chem. *627*, 237 (1959).
- [25] *R. Entschel & P. Karrer*, Helv. Chim. Acta *41*, 983 (1958).
- [26] *W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieter*, in: 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, H. Gutmann & U. Solms, Birkhäuser Verlag, Basel 1971, S. 189ff.
- [27] *G.P. Moss*, Pure Appl. Chem. *47*, 97 (1976).
- [28] *G. Englert*, Helv. Chim. Acta *58*, 2367 (1975).
- [29] *H. Budzikiewicz, H. Brzezinka & B. Johannes*, Monatsh. Chem. *101*, 579 (1970).
- [30] *R. Buchecker*, Dissertation, Univ. Zürich 1972.
- [31] *K. Noack & A.J. Thomson*, Helv. Chim. Acta *62*, 1902 (1979).
- [32] *R. Buchecker, U. Marti & C.H. Eugster*, Helv. Chim. Acta *65*, 896 (1982).
- [33] *V. Sturzenegger, R. Buchecker & G. Wagnière*, Helv. Chim. Acta *63*, 1074 (1980).
- [34] *R. Buchecker & C.H. Eugster*, Helv. Chim. Acta *63*, 2531 (1980).