

215. Absolute Konfiguration von Antheraxanthin, «*cis*-Antheraxanthin» und der diastereomeren Mutatoxanthine

von Edith Märki-Fischer, Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

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

und Gerhard Englert, Klaus Noack und Max Vecchi

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

(16. VI. 82)

Absolute Configuration of Antheraxanthin, '*cis*-Antheraxanthin' and of the Stereoisomeric Mutatoxanthins

Summary

The assignment of structure **2** to antheraxanthin (all-*E*)-(3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*R*)-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β , β -carotene-3,3'-diol) and of **1** to '*cis*-antheraxanthin' (9*Z*)-(3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*R*)-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β , β -carotene-3,3'-diol) is based on chemical correlation with (3*R*, 3'*R*)-zeaxanthin and extensive ¹H-NMR. measurements at 400 MHz. 'Semisynthetic antheraxanthin' (= 'antheraxanthin B') has structure **6**. For the first time the so-called 'mutatoxanthin', a known rearrangement product of either **1** or **2**, has been separated into pure and crystalline C(8)-epimers (epimer A of m.p. 213° and epimer B of m.p. 159°). Their structures were assigned by spectroscopical and chiroptical correlations with flavoxanthin and chrysanthemaxanthin. Epimer A is (3*S*, 5*R*, 8*S*, 3'*R*)-5,8-epoxy-5,8-dihydro- β , β -carotene-3,3'-diol (**4**; = (8*S*)-mutatoxanthin) and epimer B is (3*S*, 5*R*, 8*R*, 3'*R*)-5,8-epoxy-5,8-dihydro- β , β -carotene-3,3'-diol (**3**; = (8*R*)-mutatoxanthin). The carotenoids **1–4** have a widespread occurrence in plants. We also describe their separation by HPLC. techniques. CD. spectra measured at room temperature and at –180° are presented for **1–4** and **6**. Antheraxanthin (**2**) and (9*Z*)-antheraxanthin (**1**) exhibit a typical conservative CD. The CD. spectra also allow an easy differentiation of **6** from its epimer **2**. The isomeric (9*Z*)-antheraxanthin (**1**) shows the expected inversion of the CD. curve in the UV. range. The CD. spectra of the epimeric mutatoxanthins **3** and **4** (β end group) are dissimilar to those of flavoxanthin/chrysanthemaxanthin (ϵ end group). They allow an easy differentiation of the C(8)-epimers.

Antheraxanthin ist als Glied des sogenannten Xanthophyllcyclus (= Viola-xanthincyclus)¹⁾, einem licht-gesteuerten Sauerstofftransport in grünen Pflanzen, von beträchtlichem Interesse. Da kleine Unterschiede in der Konfiguration für die

¹⁾ Neuere Übersichtsarbeiten, s.[1–3].

Fähigkeit der Carotinoide, am Xanthophyllcyclus teilzunehmen, eine wesentliche Rolle spielen²⁾, haben wir die diastereomeren Antheraxanthine und die davon abstammenden Mutatoxanthine mit neueren Methoden untersucht.

Antheraxanthin ist anfänglich als charakteristisches Carotinoid der Antheren von *Lilium*-Arten betrachtet worden [4–9]. Heute wissen wir, dass es zu den weitverbreiteten Carotinoidmonoepoxiden gehört [10] [11].

Durch Verknüpfungsreaktionen mit Zeaxanthin ist die absolute Konfiguration von Antheraxanthin an C(3) und C(3') geklärt³⁾. Weniger eindeutig ist die Konfiguration der Epoxidfunktion (*cis* [14] oder *trans* [13] zu HO–C(3)). Die Umlagerung von Antheraxanthin zu furanoiden Epoxiden («Mutatoxanthin») ist erstmals von *Karrer et al.* [12] beschrieben worden, doch sind eindeutig charakterisierte Stereoisomere bisher nicht bekannt geworden⁴⁾. Das in einigen *Lilium*-Arten in bedeutender Menge vorkommende «*cis*-Antheraxanthin» [5–8] kann in die (all-*E*)-Form umgelagert werden [7] [17]. Die Lage der (*Z*)-Doppelbindung ist bisher noch nicht bewiesen worden; aufgrund verschiedener Argumente wurden die Stellungen C(15), C(15') [5], C(9), C(10) oder C(9'), C(10') [18] und C(9), C(10) [17] vorgeschlagen. Gute Argumente für die (9*Z*)-Konfiguration stammen von *Tóth et al.* [17]: Unter den vier (mono-*Z*)-Isomeren, die aus Antheraxanthin durch I₂-katalysierte Isomerisierung erhalten wurden, war das sog. «neo-B*-Antheraxanthin» mit natürlichem «*cis*-Antheraxanthin» identisch. Im Gegensatz zu «neo-B-Antheraxanthin» wurde seine (*Z*)-Doppelbindung bei der säurekatalysierten Umlagerung stereoisomerisiert (→ «(all-*E*)-Mutatoxanthin»). Daraus wurde auf die räumliche Nähe zur Epoxidfunktion geschlossen ((9*Z*)-Doppelbindung).

In der vorliegenden Arbeit beweisen wir die (9*Z*)-Struktur **1** für «*cis*-Antheraxanthin», die Struktur **2** für Antheraxanthin und die Struktur **3** bzw. **4** für die davon abgeleiteten Mutatoxanthine.

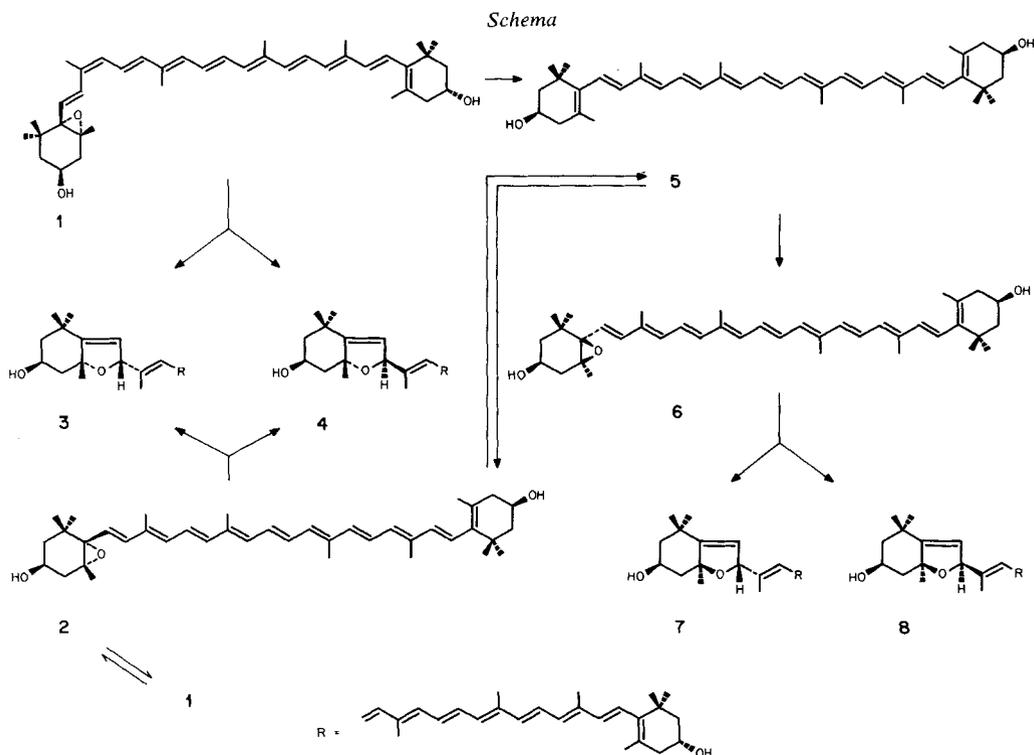
Chemische und spektroskopische Korrelationen (s. *Schema*). – Die Entepoxydierung von «*cis*-Antheraxanthin» (**1**) mit dem vor kurzem erfolgreich auf Carotinoid-Epoxide angewendeten BuLi/FeCl₃-Reagens [19] lieferte in ca. 30proz. Ausbeute (3*R*, 3'*R*)-Zeaxanthin (**5**). Diese Reaktion führt demnach auch zu einer (*Z*)→(*E*)-Isomerisierung. Stereoisomerisierung von **1** mit Jod ergab, wie bereits beschrieben [7] [17], Antheraxanthin (**2**). Damit ist die Konfiguration an C(3) und C(3') erneut bestätigt. Säurekatalysierte Umlagerung von **1** und **2** ergab das Gemisch **3/4** der diastereomeren Mutatoxanthine, das sich durch Säulenchromatographie an Zinkcarbonat trennen liess. Die diastereomeren Mutatoxanthine wurden erstmals rein und kristallisiert erhalten⁵⁾. Die weniger polare Verbindung (Epimer

²⁾ Cf. *H. F. Perz*, Dissertation Universität München 1970, zitiert in [3], sowie umfangreiche Angaben in [2], *Tabelle 1*. Das dort erwähnte Antheraxanthin A sollte wohl Antheraxanthin B sein.

³⁾ Epoxydierungen [12] [13]; Entepoxydierungen [14] [15]; ORD.-Korrelationen [13].

⁴⁾ Die von *Curl* [16] beschriebenen und als «Mutatoxanthine a und b» bezeichneten Carotinoide aus verschiedenen Früchten sind, da nur qualitative UV./VIS.-Spektren von Rohprodukten angegeben sind, strukturell nicht geklärt.

⁵⁾ Die spärlichen Schmelzpunktsangaben, die in der Literatur zu finden sind, lauten: Smp. 176° für ein durch Umlagerung von Antheraxanthin aus *Euglena gracilis* erhaltenes Produkt [14]; Smp. 177° für ein aus Violaxanthin hergestelltes Präparat [20]; Smp. 177° für partialsynthetisches Mutatoxanthin [12]. Offensichtlich ist keines dieser Mutatoxanthine stereoisomerenrein; beim partialsynthetischen Produkt [12] dürften C(5)-Epimere vorherrschen.



A) wurde aus Äther/Hexan in hellorangenen Kristallen, Smp. 213°, erhalten, die polarere (Epimer B) schmilzt bei 159°. Ihre Strukturen lassen sich aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch Vergleich mit Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin [21] bzw. 5-Epiflavoxanthin/5-Epichrysanthemaxanthin [22] bestimmen (s. Fig. 1). Die Messdaten stimmen praktisch vollkommen mit denen von Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin überein. Epimer A mit Smp. 213° besitzt demnach eine Chrysanthemaxanthin-Teilstruktur und kann als (*8S*)-Mutatoxanthin bezeichnet werden ((*3S*, *5R*, *8S*, *3'R*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro- β , β -carotin-3,3'-diol (4)). Epimer B mit Smp. 159° hat eine Flavoxanthin-Teilstruktur und ist demnach (*8R*)-Mutatoxanthin ((*3S*, *5R*, *8R*, *3'R*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro- β , β -carotin-3,3'-diol (3)).

Bei der säurekatalysierten Umlagerung von 5,6-Epoxiden bleibt die Konfiguration an C(5) erhalten [23] [24]. Somit kann auf die Konfiguration der Epoxidfunktion in 1 und 2 geschlossen werden. Sie steht, in Übereinstimmung mit den Vermutungen von [13] [17], *trans* zur Hydroxygruppe an C(3)⁶. Somit besitzt *Antheraxanthin* Struktur 2 ((*3S*, *5R*, *6S*, *3'R*)-5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β , β -carotin-3,3'-diol).

⁶) In der Natur sind noch keine Carotinoid-epoxide mit zu HO-C(3) *cis*-ständiger Epoxidfunktion aufgefunden worden; auch ist noch keine diastereoselektive *in vitro*-Epoxydierung bekannt.

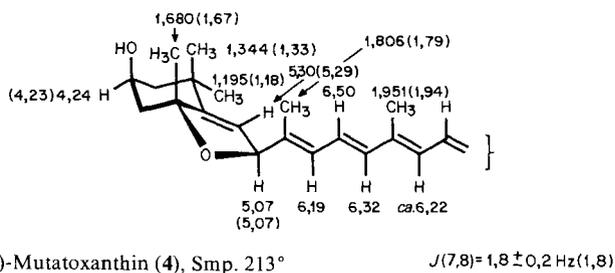
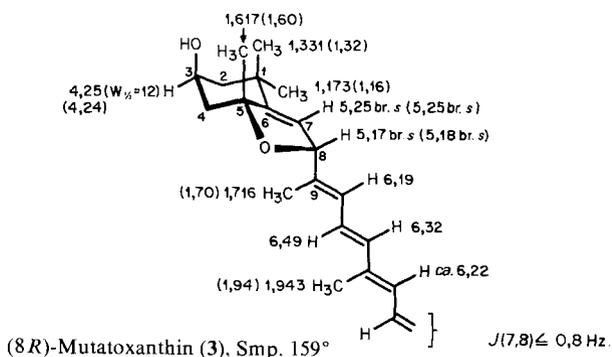


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 5,8-Epoxid-Molekelhälften von 3 und 4 bei 400 MHz (Vergleichswerte für Flavoxanthin bzw. Chrysanthemaxanthin in Klammern)

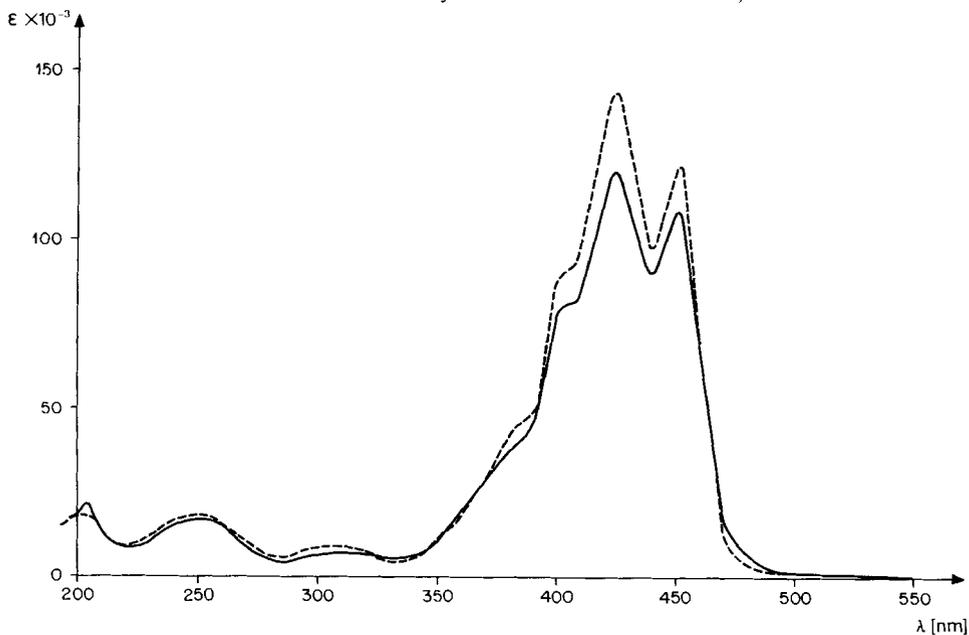


Fig. 2. UV./VIS.-Spektren der Mutatoxanthine 3 (----) und 4 (—) in Diäthyläther/Isopentanol/Äthanol 5:5:2

Die UV./VIS.-Spektren der an C(8)-epimeren Mutatoxanthine **3** und **4** unterscheiden sich bezüglich der Lage der Extrema kaum (s. Fig. 2), wohl aber bezüglich der Extinktionswerte. Im Gegensatz zu den früheren Beispielen [21] [22] hat jetzt die Verbindung **3** mit Flavoxanthin-Teilstruktur (d.h. mit *trans*-ständiger CH₃-C(5) und Polyenseitenkette) die höheren Extinktionen. Die stark verschiedenen CD.-Kurven werden unten beschrieben.

Struktur von «cis-Antheraxanthin» (1). – Eingehende ¹H-NMR.-Messungen bei 400 MHz und Vergleiche mit den ¹H-NMR.-Daten von Antheraxanthin (**2**) und mit «semisynthetischem Antheraxanthin»⁷⁾ (Struktur **6**, s. unten) erlauben nun, die (9*Z*)-Konfiguration von **1** zu beweisen. Durch Doppelresonanzexperimente wurden zunächst die Signale in der Epoxidhälfte von **1** (s. Fig. 3) zugeordnet. Die ¹H-NMR.-Daten der anderen Molekelhälfte sind in allen drei Fällen (**1**, **2** und **6**) innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen von Zeaxanthin (**5**) (s. Fig. 3 sowie [25] [26]) identisch. In der Tabelle beschreiben wir einige Entkopplungsexperimente mit **1**,

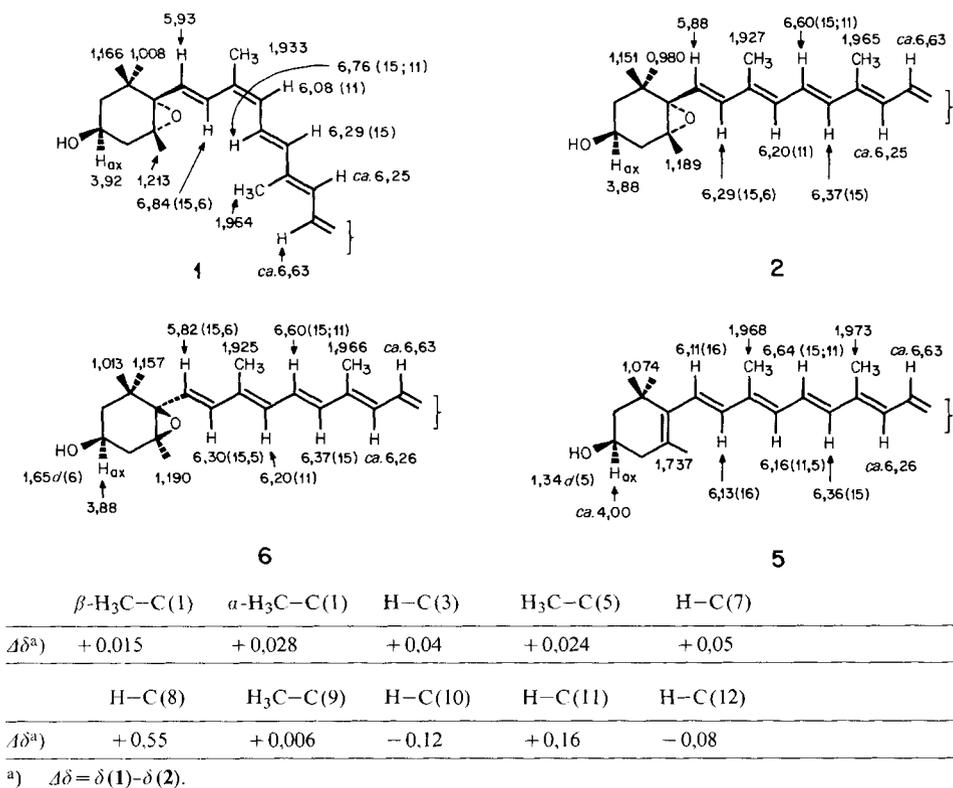


Fig. 3. ¹H-NMR.-Daten von **1**, **2**, **5** und **6**. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Klammern (400 MHz, CDCl₃)

⁷⁾ In [13] als «Antheraxanthin B» bezeichnet.

Tabelle. Entkopplungsexperimente und Zuordnungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **1** (400 MHz; CDCl_3)

Einstrahlung bei	Ursprünglich beobachtetes Signal	Effekt der Einstrahlung
6,84 ppm (H–C(8))	<i>d</i> , 5,93 (H–C(7))	<i>s</i>
6,76 ppm (H–C(11))	{ <i>d</i> , 6,29 (H–C(12)) <i>d</i> , 6,08 (H–C(10))	<i>s</i> <i>s</i>
ca. 6,25 ppm (H–C(14), H–C(14'))	<i>d</i> × <i>d</i> , 6,63 (H–C(15), H–C(15'))	<i>s</i>
6,16 ppm (H–C(10'))	{ <i>d</i> × <i>d</i> , 6,64 (H–C(11')) <i>ca.</i> 1,96, (H_3C –C(9'))	<i>d</i> wird schlanker
6,08 ppm (H–C(10))	{ <i>d</i> × <i>d</i> , 6,76 (H–C(11)) <i>ca.</i> 1,93, (H_3C –C(9))	<i>d</i> wird schlanker
5,93 ppm (H–C(7))	<i>d</i> , 6,84 (H–C(8))	<i>s</i>
ca. 1,96 ppm (H_3C –C(9'), H_3C –C(13), H_3C –C(13'))	{ H–C(10') H–C(14), H–C(14')	Zunahme der Intensität: klareres Kopplungsbild

durch welche insbesondere die Zuordnungen der für die Strukturaufklärung wichtigen Signale von H–C(8), H–C(10) und H–C(11) bewiesen werden.

Nach der Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **1** und in analoger Weise von **2** (und **6**) konnte die Konfiguration von **1** in einfacher Weise aus den gemessenen Verschiebungsänderungen $\Delta\delta = \delta(\mathbf{1}) - \delta(\mathbf{2})$ abgeleitet werden (s. *Fig. 3*). Die (9*Z*)-Struktur von **1** ergab sich in Analogie zu früheren Fällen [25] [26]⁸⁾ aus der starken Tieffeldverschiebung von H–C(8) um +0,55 ppm sowie den weiteren Änderungen von H–C(11) und H–C(10) ($\Delta = 0,16$ bzw. $-0,12$ ppm). Wie bei anderen (9*Z*)-Isomeren sind kleinere Verschiebungen auch noch bei den Signalen der Endgruppe feststellbar. Somit ist «*cis*-Antheraxanthin» (= «neo-B*-Antheraxanthin» [17]) (9*Z*)-Antheraxanthin oder (9*Z*, 3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*R*)-5, 6-Epoxy-5, 6-dihydro- β , β -carotin-3, 3'-diol (**1**).

(**5*S***, **6*R***)-Antheraxanthin (= «Antheraxanthin **B**»; **6**). – Alle bis heute benutzten Epoxydierungsmethoden führen bei 3-Hydroxycarotinoiden bevorzugt zur Bildung einer zur OH-Gruppe *cis*-ständigen Epoxygruppe [13] [14]. Dass somit das von *Karrer & Jucker* [12] beschriebene, durch Epoxydierung von Zeaxanthin erhaltene «semisynthetische Antheraxanthin»⁹⁾ ein Gemisch sein muss, war anzunehmen und wurde jetzt durch HPLC.-Trennung am Originalpräparat nachgewiesen (s. *Fig. 4*). Die isolierten Reinsubstanzen **2** und **6** dienten zur Messung der UV./VIS.-, CD.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die aus **6** durch säurekatalysierte Umlagerung zu erwartenden diastereomeren 5-Epimutatoxanthine **7** und **8** (s. *Schema*) sind bisher noch nicht rein hergestellt worden. Das in [12] beschriebene «Mutatoxanthin» enthält ohne Zweifel die Verbindungen **7** und **8**.

⁸⁾ S. insbesondere *Fig. 4* in [26].

⁹⁾ «Semisynthetisches Antheraxanthin» ist bereits von *Bartlett et al.* [13] durch Chromatographie der *O*-Acetylverbindung an CaCO_3 aufgetrennt worden. Für die nach Verseifung und Kristallisation erhaltenen Stereoisomeren wurden Smp. 186° («Antheraxanthin A») und Smp. 175° («Antheraxanthin B») angegeben. «Antheraxanthin A» entspricht Struktur **2** und «Antheraxanthin B» Struktur **6**.

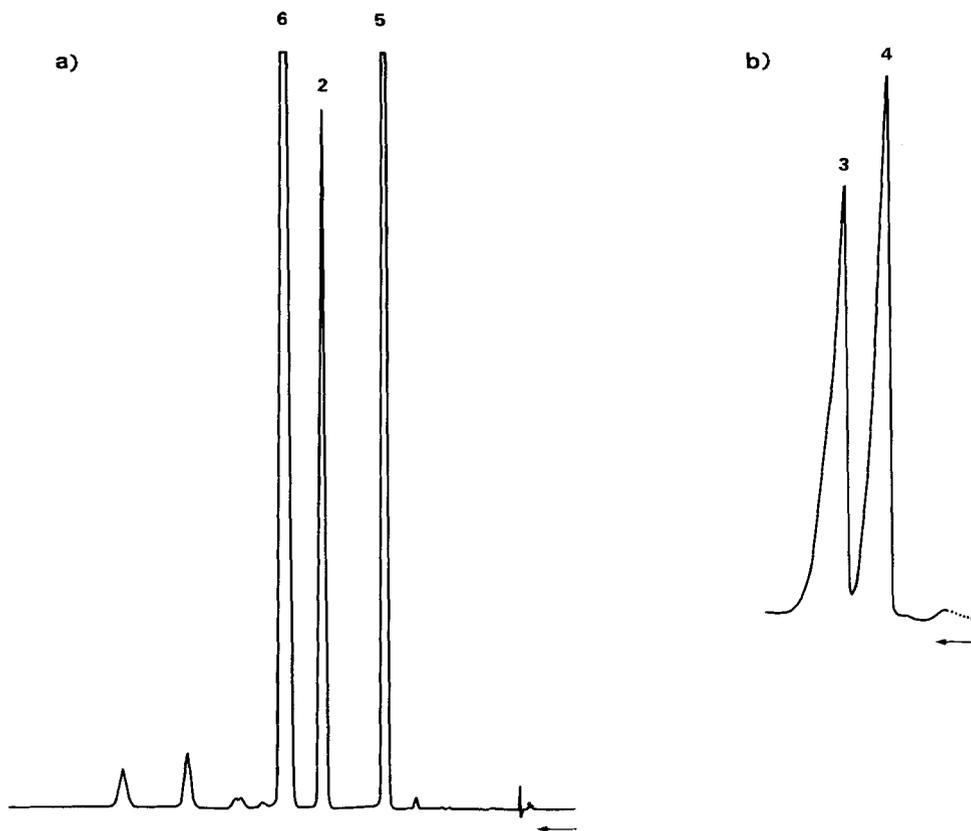


Fig. 4. HPLC.-Trennungen a) «Semisynthetisches Antheraxanthin»⁹) (Originalpräparat aus der Sammlung von P. Karrer, Nr. 105, s. [12]; Zeaxanthin (5), «Antheraxanthin A» (2), «Antheraxanthin B» (6). Trennsäule 500×3,2 mm; Spherisorb 5-CN; Hexan/CH₂Cl₂/2-Propanol 91:6,5:2,5; Fluss 0,8 ml/Min. b) Mutatoxanthine 3 und 4. Trennsäule 250×4,5 mm; Spherisorb 5S-CN; Hexan/CH₂Cl₂/CH₃OH 72:28:0,28; Fluss 1 ml/Min.

CD.-Spektren von 1-4 und 6. – Die CD.-Spektren von Antheraxanthin (2), (9Z)-Antheraxanthin (1) und (5S,6R)-Antheraxanthin (6) sind stark temperaturabhängig, was entsprechend den Befunden an (3R,3'R)-Zeaxanthin, (3S,3'S)-Astaxanthin [27] und Carotinmodellen [28] auf Verschiebungen des Konformationsgleichgewichtes um die (behindeten) C(6), C(7)- und C(6'), C(7')-Bindungen hinweist. Antheraxanthin (2) zeigt im Bereich von 200–400 nm, von einer hypsochromen Verschiebung um ca. 10 nm abgesehen, ein dem (3R,3'R)-Zeaxanthin (5) sehr ähnliches Spektrum, sowohl in der allgemeinen Form als auch im temperaturabhängigen Verhalten (Fig. 5). Es gleicht auch auffallend demjenigen von Violaxanthin [29] mit (all-E)-Konfiguration. Alle sind typisch konservative Spektren, wie sie bei Carotinoiden mit inhärent dissymmetrischem Chromophor beobachtet werden [28] [30]. Dies bedeutet, dass die (3R)-3-Hydroxy-β-endgruppe und die (3R,5R,6S)-5,6-Epoxy-3-hydroxy-5,6-dihydro-β-endgruppe annähernd

gleiche Beiträge zur Dissymmetrie des Chromophors geben und daher auch praktisch gleiche CD.-Spektren erzeugen: In (3*R*, 3'*R*)-Zeaxanthin und (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*S*, 5'*R*, 6'*S*)-Violaxanthin mit zwei jeweils identischen Endgruppen, in Antheraxanthin (**2**) mit zwei verschiedenen Endgruppen. Daraus darf wiederum auf Übereinstimmung der absoluten Konfiguration in den Epoxy-Endgruppen dieser Carotinoide geschlossen werden.

Das (5*S*, 6*R*)-Antheraxanthin (**6**), das sich durch Umkehr der Konfiguration an C(5) und C(6) von **2** unterscheidet, zeigt ein ganz anderes CD.-Spektrum (Fig. 6): Die $\Delta\epsilon$ -Werte sind viel kleiner, sowohl bei RT. als auch bei -180° , und die Vorzeichen der Banden alternieren nicht mehr so regelmässig wie bei **2**. Daraus schliessen wir, dass die bevorzugte Helizität des Chromophors an der epoxy-substituierten Endgruppe gegenüber **2** umgekehrt ist. Somit weisen die beiden Enden des chromophoren Systems in **6** entgegengesetzte Helizität auf. Wegen der strukturellen Verschiedenheit der beiden Endgruppen kann sich dieser entgegengesetzte Effekt nicht zu Null addieren; es bleibt ein kleiner, aber messbarer Wert. Dies zeigt ferner, dass die Konfiguration der Epoxygruppe und nicht diejenige an C(3) den CD. bestimmt; Konfigurationsumkehr an C(3) würde das CD.-Spektrum kaum beeinflussen. Dementsprechend zeigt (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*S*, 5'*S*, 6'*R*)-Violaxanthin ein extrem schwaches CD.-Spektrum¹⁰).

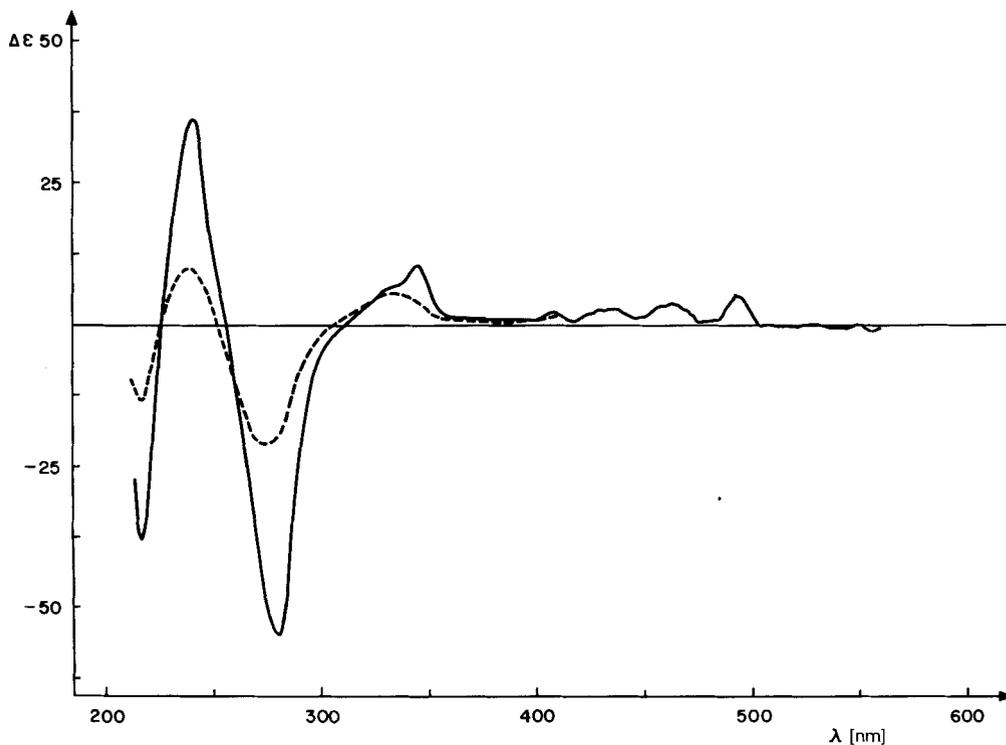


Fig. 5. CD.-Spektrum von Antheraxanthin (**2**) bei RT. (----) und bei -180° (—)

¹⁰) K. Noack, unveröffentlichte Beobachtungen; vgl. auch [13].

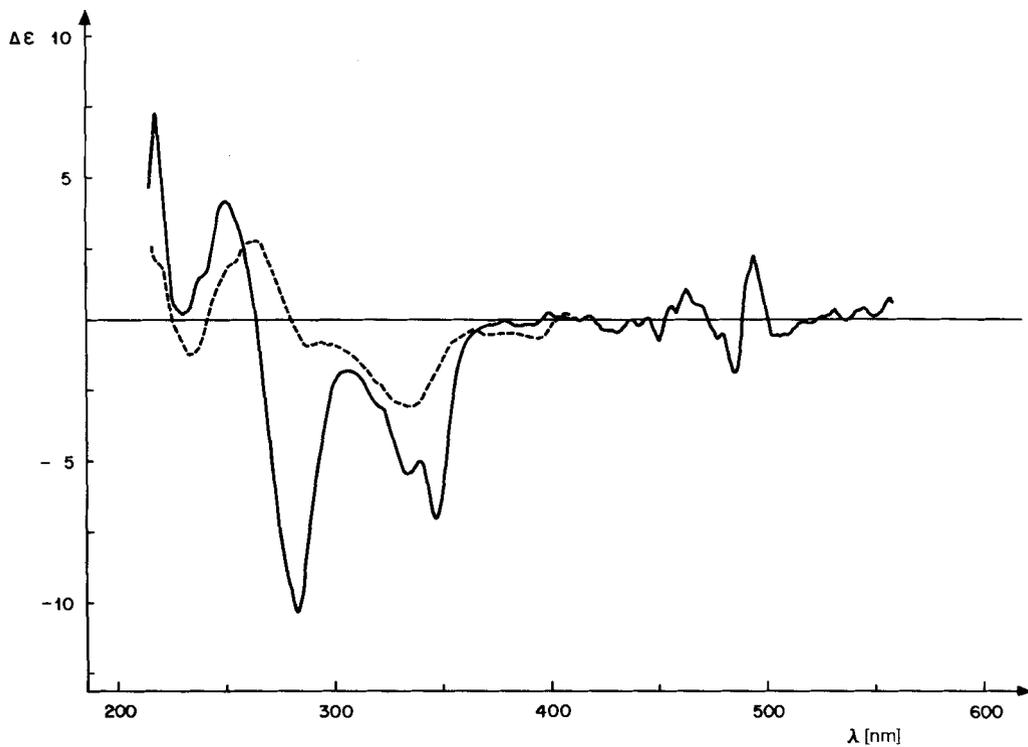


Fig. 6. CD.-Spektrum von (5S,6R)-Antheraxanthin (6) bei RT. (----) und bei -180° (—)

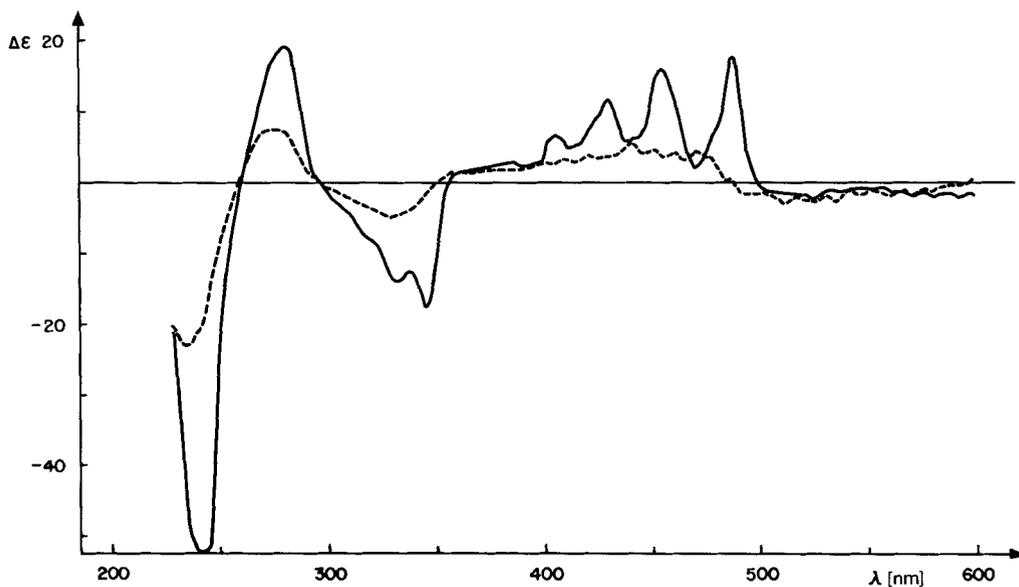


Fig. 7. CD.-Spektrum von (9Z)-Antheraxanthin (I) bei RT. (----) und bei -180° (—)

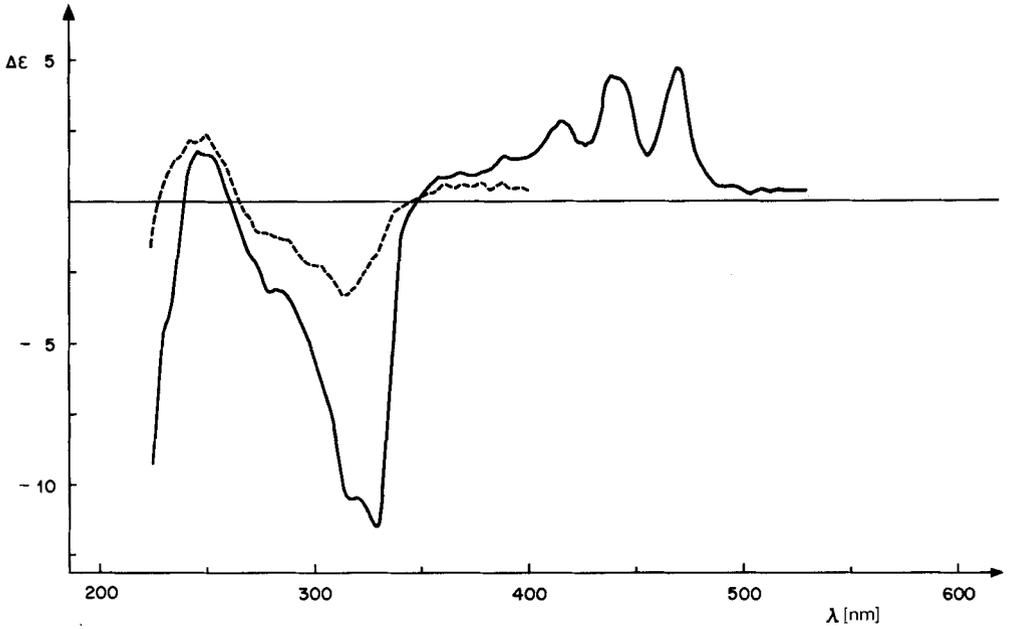


Fig. 8. CD.-Spektrum von (8R)-Mutatoxanthin (3) bei RT: (----) und bei -180° (—)

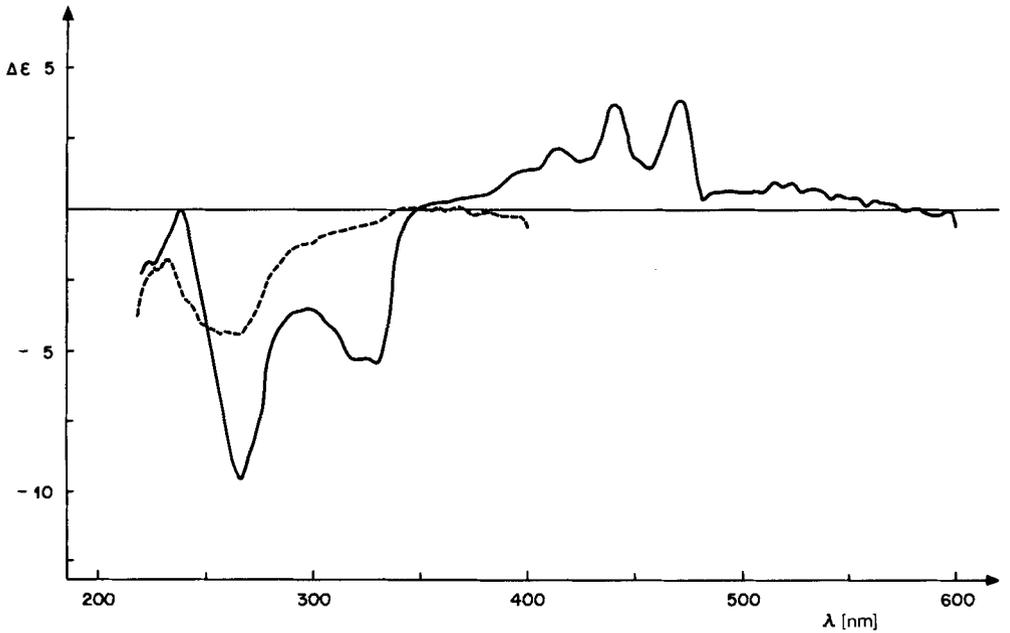


Fig. 9. CD.-Spektrum von (8S)-Mutatoxanthin (4) bei RT: (----) und bei -180° (—)

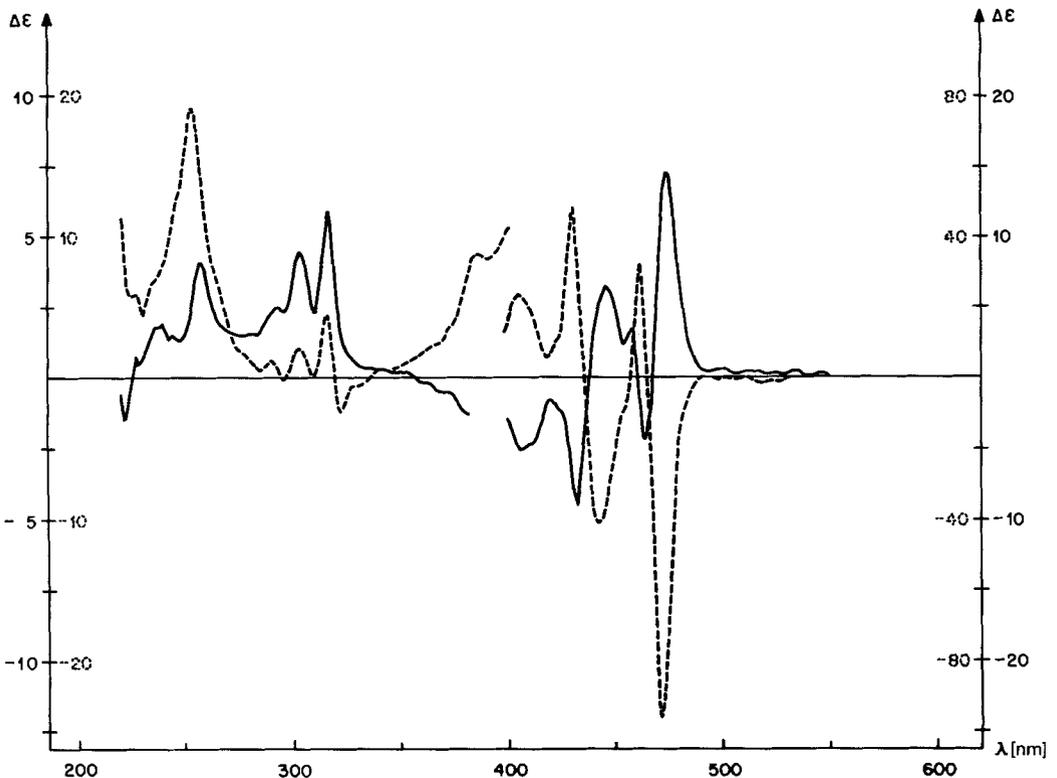


Fig. 10. CD.-Spektrum von Flavoxanthin (---) und Chrysanthemaxanthin (—) bei -180°

Im CD.-Spektrum von (9*Z*)-Antheraxanthin (**1**) haben die Maxima zwischen 200 und 400 nm umgekehrte Vorzeichen als diejenigen von **2** (Fig. 7). Dies entspricht der Regel, dass bei Carotinoiden, welche konservative CD.-Spektren geben, nach mono-*cis*-Isomerisierung im CD. eine Vorzeichenumkehr eintritt [27] [28] [30].

Die CD.-Spektren der beiden Mutatoxanthine **3** und **4** unterscheiden sich im UV.-Bereich deutlich voneinander (Fig. 8 und 9). Auch sie sind stark temperaturabhängig. Bei RT. ist der CD. unter der Hauptabsorption extrem schwach und nicht mit Sicherheit messbar. Bei -180° zeigen beide Mutatoxanthine jedoch einen sehr gut messbaren, positiven Effekt mit gut aufgelöster Schwingungsfeinstruktur. Die Maxima sind verglichen mit dem bei RT. gemessenen Absorptionsspektrum um ca. 15 nm nach längeren Wellen verschoben. Dieses Phänomen konnte bei allen, bisher aufgenommenen Tieftemperatur-CD.-Spektren von Carotinoiden beobachtet werden [27] [28] [31]. Auch im UV.-Bereich verstärkt sich der CD. beim Kühlen und die Banden werden bedeutend schärfer. Die CD.-Spektren von **3** und **4** sind nicht konservativ. Dies entspricht der Erwartung, da der Chromophor von der furanoiden Teilstruktur her offensichtlich ganz anders beeinflusst wird als von der β -Endgruppe her. Von einer sterischen Behinderung der Drehung um die C(8), C(9)-Einfach-

bindung analog der C(6), C(7)-Bindung bei einer β -Endgruppe ist bisher nichts bekannt geworden. Anstelle einer additiven Überlagerung der Effekte der beiden Endgruppen, wie sie bei konservativen CD.-Spektren beobachtet wird, treten mindestens zum Teil auch subtraktive Effekte auf. Vermutlich gehören Carotinoide mit furanoider Teilstruktur eher zum Typus des inhärent symmetrischen, jedoch asymmetrisch gestörten Chromophors [28] [30].

Die beiden Mutatoxanthine **3** und **4** stehen zueinander im gleichen Verhältnis wie Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin [21] bzw. 5-Epiflavoxanthin/5-Epichrysanthemaxanthin [22]. Deren CD.-Spektren unterscheiden sich ebenfalls schon bei RT. im UV.-Bereich sehr deutlich. Die Unterschiede nehmen beim Kühlen noch zu (vgl. Fig. 8–10). Besonders auffällig ist, dass Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin bei -180° im VIS. qualitativ nahezu exakt spiegelbildliche CD.-Spektren ergeben, dies im Unterschied zu **3** und **4**, die im VIS. noch bei -180° gleichlaufende CD.-Spektren haben.

Die vorstehend diskutierten CD.-Spektren zeigen, dass sie empfindlich von der Struktur abhängen und deshalb hohen diagnostischen Wert besitzen. Eine einheitliche und umfassende Deutung ist jedoch sehr schwierig.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, den analytischen Abteilungen des Organisch-chemischen Institutes für Spektren und den Herren E. Glinz, W. Grünauer und F. Kachler für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Für die HPLC.-Trennungen wurden Altex 110 Pumpen, ein Septum Einspritzkopf Perkin-Elmer, sowie ein UV./VIS.-Detektor LCD-725 (Kontron) verwendet. Details für Kolonnen und verwendete Lösungsmittel, s. Fig. 4. Säulenchromatographie wie in [21]; zusätzlich Ca(OH)₂/Celite 1:1 mit Hexan/Toluol/Aceton 10:8:0,5 bis 2. – UV./VIS.-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Modell 552 aufgenommen. Die CD.-Spektren wurden auf einem Jobin-Yvon-Dichrographen Mark II mit einer 450-Watt-Xenon-Lampe gemessen. Die Registrierung erfolgte auf Lochstreifen und wurde 'off-line' auf einem IBM 1130-Computer ausgewertet (Untergrundsubtraktion, Glättung, Plotten). Lösungsmittel: Diäthyläther/Isopentan/Äthanol 5:5:2 (=EPA). Die Tieftemperaturmessungen wurden in einem Jobin-Yvon-Kryostaten vorgenommen; die Konzentrationen sind mit 0,1% Volumkontraktion/Grad näherungsweise korrigiert. Konzentrationen wurden bei RT. aus dem Absorptionsspektrum mit $\epsilon_{\max} = 125000$ bestimmt. Die ¹H-NMR.-Spektren wurden in CDCl₃ bei ca. 24° bei 400 MHz auf einem WM-400-FT-Spektrometer Bruker-Spectrospin mit Aspect-2000-Computer (80 K Memory) und Disk-Einheit gemessen. Massenspektren; Angabe von m/z (Intensität in % des Basispiks (= 100%)).

2. Ausgangsmaterialien. – (9Z)-Antheraxanthin (**1**), isoliert aus Antheren von *Lilium candidum* durch C. H. E. [6] und umkristallisiert aus Methanol und Benzol/Hexan, Smp. 108°. – UV./VIS. (EPA): 468 (122000), 440 (136000), 418 (94000), 330 (13500), 268 (20500). – CD. (Fig. 7; c = 0,025 mg/ml, d = 0,2 und 0,1 cm; RT.): 235 (–23,3), 270 (+7,6), 330 (–5,0). – CD. (idem, –180°): 244 (–57,2), 281 (+19,4), 315 S (–6,4), 332 (–14,2), 345 (–19,8), 406 (+6,8), 430 (+12,0), 455 (+16,4), 488 (+18,2). – ¹H-NMR.: s. Tabelle und Fig. 3.

Antheraxanthin (**2**), durch I₂-Katalyse aus **1** hergestellt. Chromatographie an Ca(OH)₂, Smp. 197°. – UV./VIS. (EPA): 473 (125000), 445 (138500), 422 (94800), 332 (6800), 269 (23800). – CD. (Fig. 5; c = 0,03 mg/ml, d = 0,5 und 0,1 cm; RT.): 216 (–13,2), 239 (+10,3), 275 (–21,1), 335 (+5,7). – CD. (idem, –180°): 217 (–38,1), 242 (+36,4), 280 (–55,0), 330 S (+6,2), 345 (+10,6), 408 (+2,3), 435 (+2,8), 465 (+3,8), 493 (+5,2). – MS.: 584 (60, M⁺), 504 (30, M⁺–80), 492 (6, M⁺–92), 221 (30), 181 (10), 43 (100).

Ausserdem wurde **2** gewonnen durch HPLC.-Trennung einer Originalprobe «Antheraxanthin, Karrer Nr.66», bestehend aus 42,9% **5** und 53,4% **2** sowie Spuren von anderen Verbindungen und aus «Antheraxanthin aus Zeaxanthin, Karrer Nr.105», bestehend aus 36,5% **5**, 14,0% **2** und 45,8% **6** sowie Spuren von anderen Verbindungen. – $^1\text{H-NMR.}$: s. *Figur 3*.

(8S)-Mutatoxanthin (**4**), aus Hagebutten der *Rosa pomifera*¹¹⁾ sowie durch Umlagerung von **1** oder **2** mit HCl/CHCl_3 . Trennung an ZnCO_3 und an MgO ; aus Äther/Hexan hellorange Kristalle, Smp. 213° . – UV./VIS. (EPA): 452 (111000), 427 (121900), 404 (78600), 314 (7700), 253 (17600); s. *Fig. 2*. – CD. (*Fig. 9*; $c=0,19$ und $0,06$ mg/ml, $d=0,1$ und $0,2$ cm; RT.): 232 ($-1,7$), 264 ($-4,4$), ca. 315 ($-0,8$). CD. (*idem*, -180°): 239 (0), 267 ($-9,5$), 320 ($-5,3$), 330 ($-5,4$), 415 ($+2,2$), 440 ($+3,8$), 471 ($+3,8$). – $^1\text{H-NMR.}$: s. *Figur 1*. – MS.: 584 (24, M^+), 504 (29, M^+-80), 492 (6, M^+-92), 221 (44), 181 (23), 43 (100).

(8R)-Mutatoxanthin (**3**) wurde zusammen mit **4** erhalten (dabei wurden zwei (mono-Z)-Mutatoxanthine beobachtet, die nicht näher identifiziert werden konnten). Rote Kristalle aus Äther/Hexan, Smp. (nach mehrfachem Umkristallisieren) 159° . – UV./VIS. (EPA): 451 (132000), 426 (143700), 403 (91600), 314 (8500), 253 (19500); s. *Fig. 2*. – CD. (*Fig. 8*; $c=0,070$ und $0,11$ mg/ml, $d=0,1$ und $0,2$ cm; RT.): 250 ($+2,4$), 280 S ($-1,2$), 314 ($-3,3$). – CD. (*idem*, -180°): 225 (Endwert, $-9,2$), 246 ($+1,8$), 279 ($-3,2$), 316 ($-10,5$), 328 ($-11,5$), 385 S ($+1,3$), 415 ($+2,8$), 438 ($+4,4$), 444 S ($+4,2$), 469 ($+4,8$). – $^1\text{H-NMR.}$: s. *Figur 1*. – MS.: 584 (14, M^+), 504 (19, M^+-80), 492 (4, M^+-92), 221 (27), 181 (20), 43 (100).

(5S,6R)-Antheraxanthin (**6**) aus HPLC.-Trennungen; s. *Fig. 4*. – UV./VIS. (Hexan/ CH_2Cl_2 /2-Propanol 91:6,5:2,5; qualitativ): 475, 446, 423. – CD. (*Fig. 6*; $c=0,05$ mg/ml, $d=0,5$ und $0,1$ cm; RT.): 235 ($-1,2$), 265 ($+2,8$), 288 ($-0,9$), 335 ($-3,1$). – CD. (*idem*, -180°): 218 ($+7,3$), 250 ($+4,2$), 284 ($-10,3$), 320 S ($+3,0$), 335 ($-5,4$), 347 ($-7,0$), 465 ($+1,1$), 485 ($-1,9$), 496 ($+2,3$). – $^1\text{H-NMR.}$: s. *Figur 3*.

Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin stammen aus Arbeit [21].

3. (3R,3'R)-Zeaxanthin (5) aus 1. – Die Lösung von 1 mg **1** in 0,5 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde mit 0,3 ml BuLi/FeCl_3 -Reagens versetzt und nach 5 Min. wie bei [19] aufgearbeitet. Nach Trennung auf einer Kieselgelplatte 60 F 254 (*Merck*) mit Hexan/Aceton 3:2 wurden aus der Hauptzone 30% Zeaxanthin isoliert. Identifikation durch Cochromatographie, UV./VIS., CD. und MS.

BuLi/FeCl_3 -Reagens: in 5 ml trockenem THF wurden 330 mg FeCl_3 wasserfrei gelöst und dann tropfenweise mit 3,5 ml 1,6M BuLi in Hexan versetzt. Nach Abblasen des Lösungsmittels mit trockenem N_2 wurde der Rückstand in 3,3 ml THF aufgenommen. Alle Arbeiten unter N_2 .

¹¹⁾ S. nachfolgende Arbeit [32].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. I. Sapozhnikov*, *Pure Appl. Chem.* 35, 47 (1971).
[2] *H. Y. Yamamoto*, *Pure Appl. Chem.* 51, 639 (1979).
[3] *A. Hager*, in 'Pigments in Plants', Herausgeber F.-C. Czygan, G. Fischer-Verlag, Stuttgart 1980.
[4] *P. Karrer & A. Oswald*, *Helv. Chim. Acta* 18, 1303 (1935).
[5] *G. Tappi & P. Karrer*, *Helv. Chim. Acta* 32, 50 (1949).
[6] *P. Karrer, C. H. Eugster & M. Faust*, *Helv. Chim. Acta* 33, 300 (1950).
[7] *G. Tappi & E. Menziani*, *Atti Soc. Nat. Mat. Modena* 85, 28 (1954).
[8] *B. G. Savinov & S. E. Kudritskaya*, *Ukrain Khim. Zhur.* 25, 210 (1959); *Chem. Abstr.* 54, 3614c (1960).
[9] *T. W. Goodwin*, 'The Biochemistry of the Carotenoids', Chapman & Hall, London 1952.
[10] *W. Karrer*, «Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe», 2. Auflage, Birkhäuser, Basel 1976; *W. Karrer, E. Cherbuliez & C. H. Eugster*, *Ergänzungsband 1*, *ibid.* 1977; *W. Karrer, H. Hürlimann & E. Cherbuliez*, *Ergänzungsband 2/1*, *ibid.* 1981; *Verbindung Nr. 1841*.
[11] *T. W. Goodwin*, 'The Biochemistry of the Carotenoids', Vol. 1, Chapman & Hall, London 1980; *M. Baranyai, P. Molnár, J. Szabolcs, L. Radics & M. Kajtár-Peredy*, *Tetrahedron* 37, 203 (1981).
[12] *P. Karrer & E. Jucker*, *Helv. Chim. Acta* 28, 300 (1945).
[13] *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.
[14] *B. P. Schimmer & N. I. Krinsky*, *Biochemistry* 5, 3649 (1966).
[15] *L. Cholnoky, J. Szabolcs & G. Tóth*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708, 218 (1967).
[16] *A. L. Curl & G. F. Bailey*, *J. Agric. Food Chem.* 2, 685 (1954); *A. L. Curl*, *Food Res.* 24, 413 (1959); *idem*, *ibid.* 25, 190, 670 (1960).
[17] *G. Tóth, J. Kajtár, P. Molnár & J. Szabolcs*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 97, 359 (1978).
[18] *H. Nitsche & K. Egger*, *Phytochemistry* 8, 1577 (1969).
[19] *R. Buchecker & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 63, 2531 (1980).
[20] *P. Karrer & J. Rutschmann*, *Helv. Chim. Acta* 27, 1684 (1944).
[21] *H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 61, 783 (1978).
[22] *H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 61, 1511 (1978).
[23] *D. Goodfellow, G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth & B. C. L. Weedon*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3925.
[24] *H. Cadosch & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 57, 1466 (1974).
[25] *W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieter*, in 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, H. Gutmann & U. Solms, Birkhäuser, Basel 1971, 216 ff.
[26] *G. Englert*, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Herausgeber G. Britton & T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 107.
[27] *K. Noack & A. J. Thomson*, *Helv. Chim. Acta* 62, 1902 (1979).
[28] *R. Buchecker, U. Marti & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 65, 896 (1982).
[29] *G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth & B. C. L. Weedon*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 87, 301 (1975).
[30] *V. Sturzenegger, R. Buchecker & G. Wagnière*, *Helv. Chim. Acta* 63, 1074 (1980).
[31] *K. Noack & A. J. Thomson*, *Helv. Chim. Acta* 64, 2383 (1981).
[32] *E. Märki-Fischer, R. Buchecker & C. H. Eugster*, in Vorbereitung.