

22. (5*R*,6*S*,5'*R*,6'*S*)-5,6,5',6'-Diepoxy- β,β -carotin: Synthese, spektroskopische, chiroptische und chromatographische Eigenschaften

von Murat Acemoglu und Conrad Hans Eugster*

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

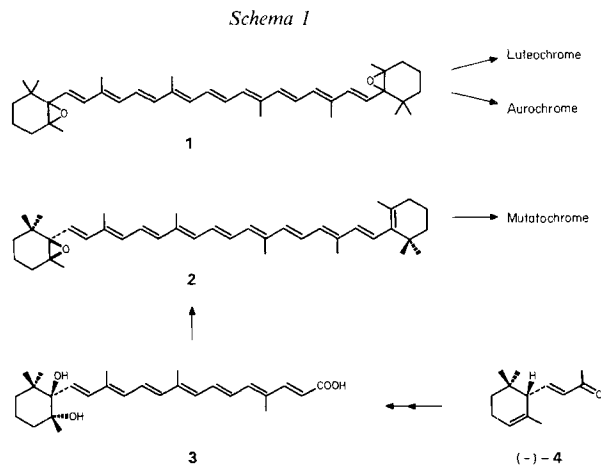
(12.X.83)

(5*R*,6*S*,5'*R*,6'*S*)-5,6,5',6'-Diepoxy- β,β -Carotene: Synthesis, Spectroscopical and Chiroptical Properties, and HPLC-Behaviour

Summary

Using the scheme $C_{13} + C_2 \rightarrow C_{15}$; $2 C_{15} + C_{10} \rightarrow C_{40}$, whereby $C_{13} = (5*R*,6*S*)-5,6$ -epoxy- β -ionone [8], the title compound **11a** ($R = H$), has been prepared and characterized. It exhibits nearly identical CD spectra as violaxanthin (**11b**, $R = OH$).

« β -Carotin-diepoxyd»(1) ist in der Natur sehr oft nachgewiesen worden¹⁾²⁾, doch sind unseres Wissens in keiner einzigen Publikation Angaben über Schmelzpunkte und chiroptische Daten zu finden. Es bleibt daher offen, ob in der Natur eine *meso*-Form, ein Racemat oder eines der Enantiomeren vorliegt. Da sich von **1** 8 Luteochrome



¹⁾ Vergleiche die Listen in [1-3]; ergänzende Angaben in [4].

²⁾ Allerdings mussten wir in mehr als einem Fall bei der Überprüfung von älteren Angaben mit modernen Analyseverfahren feststellen, dass die angegebene Quelle kein β -Carotin-diepoxyd enthielt.

mit dem Dimethylester, nicht nur eine höhere Ausbeute, sondern auch ein günstigeres (*E/Z*)-Verhältnis erzielt. Nach der chromatographischen Trennung der Isomeren konnte **6a**⁵⁾ in farblosen Kristallen, Schmp. 50,5–51°, $[\alpha]_D = -44,5^\circ$, erhalten werden, während **7a**⁵⁾, $[\alpha]_D = +24^\circ$, ölig blieb. Milde Reduktion von **6a** gab den (Epoxy-ionyliden)äthylalkohol (–)-**8**⁶⁾, $[\alpha]_D = -17,3^\circ$, und milde nachfolgende Oxydation den (Epoxy-ionyliden)acetaldehyd (–)-**9**⁷⁾, $[\alpha]_D = -52^\circ$. Die Kondensation von **9** mit dem Ylid aus dem Bisphosphoniumsalz **10**⁸⁾ bei tiefer Temperatur lieferte das C₄₀-Carotinoïd in 70proz. Ausbeute, allerdings als relativ komplexes Stereoisomerengemisch; s. die HPLC-Auftrennung in Fig. 1a und 1b. Durch wiederholte Isomerisation durch Belichtung und Auskristallisation der schwerlöslichen Komponente konnte reines (5*R*, 6*S*, 5'*R*, 6'*S*)-5,6,5',6'-Diepoxy-β,β-carotin (**11a**) in roten Nadeln, Schmp. 164–166°, gewonnen werden. Dieser Schmp. liegt beträchtlich tiefer als die in der Literatur erwähnten Werte für die Gemische von *rac*- und *meso*-Form (184° [14], 189–190° [15], 188–189° [16], 181–184° [17]). Hingegen besteht gute Übereinstimmung mit den weni-

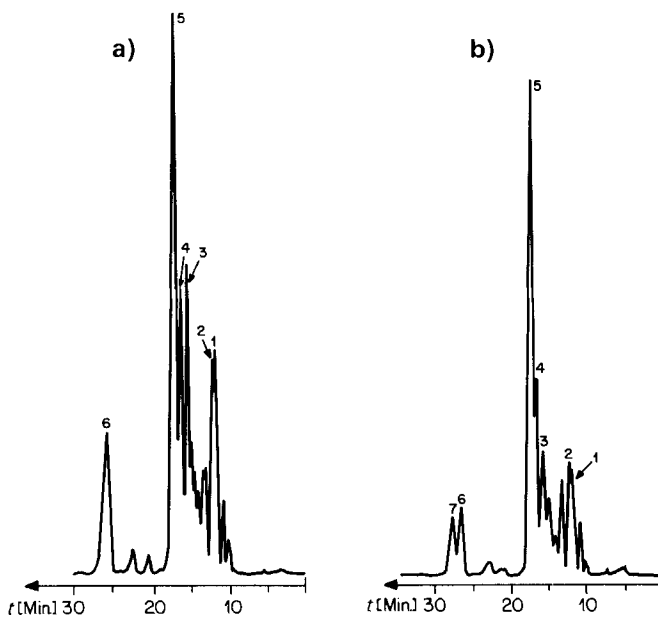


Fig. 1. a) HPLC der gebildeten optisch aktiven **11a**-Isomeren (nicht photoisomerisiert). b) HPLC eines Produktgemisches von *rac*- und *meso*-β-Carotin-diepoxyd-Isomeren (bereits photoisomerisiert). Pik 7 ist wahrscheinlich ein mono-*cis*-Isomer der *meso*-Form, da er im optisch aktiven Fall (s. a) nicht auftritt. Pik 1 (λ_{\max} 408, 432, 460; di-*cis*). Pik 2 (405, 430, 460; ?). Pik 3 (408, 433, 461; di-*cis*). Pik 4 (414, 434, 467; mono-*cis*). Pik 5 (414,5, 438, 468; all-*trans*). Pik 6 (411, 434, 464; mono-*cis*). Pik 7 (411, 434, 464; mono-*cis*). Säule: Spherisorb S-5 CN (250×4,6 mm); Mobile Phase: Hexan/Äthyl-diisopropylamin (1000:1) und CH₂Cl₂/MeOH (99,5:0,5) im Verhältnis 97:3. Fluss=1 ml/Min.; λ (Det.)=432 nm.

⁵⁾ (–)-(2*E*,4*E*)- und (+)-(2*Z*,4*E*)-3-Methyl-5-[(1'*S*,2'*R*)-1',2'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]-2,4-pentadiensäure-äthylester (**6a** bzw. **7a**); vgl. [9–11].

⁶⁾ (–)-(2*E*,4*E*)-3-Methyl-5-[(1'*S*,2'*R*)-1',2'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]-2,4-pentadienol (**8**).

⁷⁾ (–)-(2*E*,4*E*)-3-Methyl-5-[(1'*S*,2'*R*)-1'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]-2,4-pentadienal.

⁸⁾ Methodik, s. [12] [13].

gen veröffentlichten *quantitativen* Angaben von Elektronenspektren; s. *Exper. Teil*. Neue NMR-Spektren, s. *Fig. 2* und *Exper. Teil*. Vergleichschromatographie von **11a**, s. *Fig. 3*. Von besonderem Interesse sind die CD-Spektren von **11a**, s. *Fig. 4* und *Tab.*

Die Cotton-Effekte sind, wie für Polyen-epoxide erwartet werden durfte, so stark, dass die Chiralität von natürlichem β,β -Carotin-diepoxid jetzt leicht und an sehr geringen Mengen bestimmt werden kann. Wie die $\Delta\epsilon$ -Werte der *Tab.* zeigen, ist der allgemeine Kurvenverlauf bei allen Epoxiden ähnlich. Aus ihm kann mit Sicherheit auf die

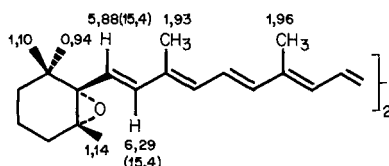


Fig. 2. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **11a** (CDCl_3 , 200 MHz). Vgl. analoge Zuordnungen bei **2** in [5] und bei Antheraxanthin (**12**) in [18]. Frühere $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von einem *rac*- und *meso*- β -Carotin-diepoxid-Gemisch (**1**), s. [16] [19] [20].

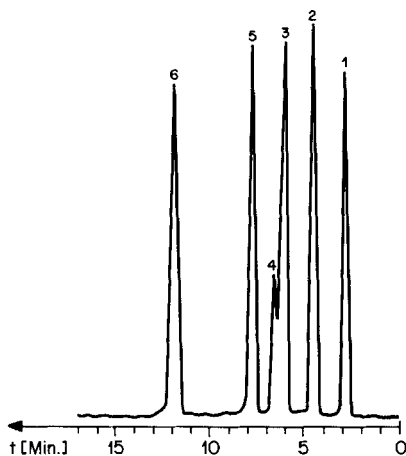


Fig. 3. HPLC von **11a** im Vergleich mit ähnlich polaren Carotinoiden. Pik 1: β,β -Carotin; Pik 2: β -Carotin-monoepoxid (**2**); Pik 3: (*5S,8S*)-Mutatochrom [6]; Pik 4: (*5S,8R*)-Mutatochrom [6]; Pik 5: β -Carotin-diepoxid (**11a**); Pik 6: (*5R,8R,5'S,8'S*)-Aurochrom [29]. Säule: *Spherisorb S-5 CN*. Lösungsmittelsystem A = Hexan/Äthyl-diisopropylamin 1000:1; B = $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99,5:0,5. Mobile Phase: Gradient von 100% A bis 95% A + 5%B. Fluss = 1 ml/Min.; λ (Det.) = 425 nm.

Tab. CD-Daten von Carotinoid-epoxiden (*RT.*)^{a)}

<i>ent</i> - 2 (Hexan) ^{b)}	217 (-10,3)	236 (+ 6,76)	275 (-10,5)	332 (+5,0)	360 (+0,85)
12 (EPA) ^{c)}	216 (-13,2)	239 (+10,3)	275 (-21,1)	335 (+5,7)	
11a (EPA) ^{d)}		230 (+ 8,5)	265 (-22,1)	276 (-6,8)	326 (+4,3)
11b (EtOH) ^{e)}		230 (+11,6)	266 (-29,4)	316 (+3,6)	328 (+5,8)

^{a)} EPA = Diäthyläther/Isopentan/EtOH 5:5:2.

^{b)} Numerische Messwerte, gemessen am Enantiomeren, s. [5], Kurve [21].

^{c)} Numerische Werte und Kurve [18], vergleiche auch [22].

^{d)} Diese Arbeit.

^{e)} S. [23] [24], Kurven in [22–24].

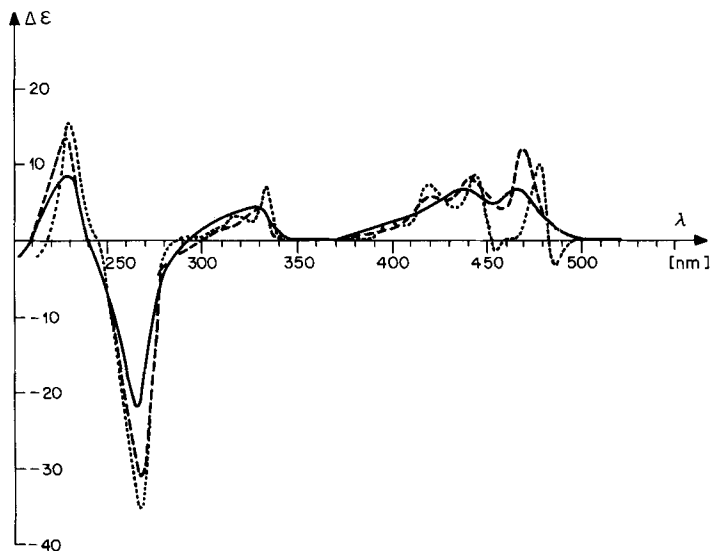


Fig. 4. CD-Spektren von **11a** in EPA ($c = 1,174 \cdot 10^{-5}$ mol/l; s. Tab). — RT., ---- -90°C ., -180°C .
Volumenkontraktion des Lösungsmittels nicht berücksichtigt.

Konfiguration des 5,6-Epoxides geschlossen werden, sofern die Polyenkette all-(*E*)-Konfiguration aufweist. Deutliche Unterschiede in feineren Details ergeben sich durch die etwas unterschiedliche Lage der Maxima und durch den Einfluss der β -Endgruppe, die als inhärent dissymmetrischer Bestandteil des Chromophors betrachtet werden muss; vergleiche [22] [24] [25]. Erstaunlich gut ist die Übereinstimmung mit Violaxanthin (**11b**), dessen absolute Konfiguration auf ganz anderem Weg festgelegt worden ist [26]⁹⁾.

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

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* S. [27]. Zuordnungen von Signalen, die mit * bezeichnet sind, sind eventuell zu vertauschen. $[\alpha]_D$ -Werte wurden bei 21°C gemessen.

2. *Synthese von C_{15} -Ester 6.* Eine Lösung von 1,008 g (Diäthoxyphosphoryl)essigsäure-äthylester in 2 ml abs. THF wurde tropfenweise bei 0° zu 180 mg NaNH_2 , suspendiert in 6 ml THF gegeben. Nach 6 Std. Rühren wurde die Lösung von 209,5 mg (-)-**5** in 3 ml THF zugesetzt und diese über Nacht bei RT. gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels i.V. bis 3 ml wurde mit Et_2O verdünnt und mit ges. NaCl gewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde an Kieselgel mit Hexan/Diisopropyläther 16:1 bei 4 bar getrennt. (-)-**6a**: Sdp.

⁹⁾ Diese erfreuliche Übereinstimmung ist alles andere als trivial, wenn man bedenkt, wie viele verschiedene Argumente für die Festlegung der absoluten Konfiguration der einzelnen Zwischenprodukte verwendet worden sind.

130°/0,04 Torr (Luftbad, Kugelrohr), farblose Kristalle nach Kühlen, Schmp. 50,5–51°, $[\alpha]_D = -44,5^\circ$ ($c = 0,740$, EtOH). UV (EPA): 264,5 (28000) [9]: 267 (26000) in EtOH). CD (EPA): 340 (0), 290 (–1,7), 266 (–3,14), 236 (–0,93), 232,5 (–1,36), 228 (–0,93). IR (Film): 3050_w, 2960_s, 2930_s, 2878_m, 1715_s, 1635_m, 1615_s, 1462_m, 1450_m, 1380_m, 1365_m, 1352_m, 1300_w, 1271_w, 1230_s, 1155_s, 1097_w, 1047_s, 1022_w, 975_s, 940_w, 909_w, 895_w, 874_m, 840_w, 798_w, 770_w, 700_w, 668_w. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 0,9 (s, 3H, CH₃–C(1)); 1,08, 1,10 (2 s, je 3H, CH₃–C(1), CH₃–C(5)); 1,26 (t, $J = 7$, 3H); 1,0–2,0 (m, 6H, 3CH₂); 2,27 (d, $J = 1$, 3H, CH₃–C(9)); 4,13 (q, $J = 7$, 2H); 5,76 (m, 1H, H–C(10)); 6,27 (s, 2H, H–C(7), H–C(8)). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 13,92 (CH₃–C(9)); 14,36 (CH₃CH₂O); 17,11 (C(3)); 20,93 (CH₃–C(5)); 25,92 (2CH₃–C(1)); 30,11 (C(4)); 33,75 (C(1)); 35,83 (C(2)); 59,56 (CH₃CH₂O); 65,46 (C(5)); 70,91 (C(6)); 119,57 (C(10)); 131,56 (C(8)*); 136,26 (C(7)*); 150,84 (C(9)); 166,86 (C(11)). Zuordnungen gemäss [28]. MS: 278 (2,4, M^+), 263 (2,4), 250 (1,1), 235 (5,5), 193 (11,4), 161 (20,6), 147 (19,7), 123 (93,6), 43 (100) (vgl. [11]). Anal. ber. für C₁₇H₂₆O₃ (278,38): C 73,35, H 9,41; gef.: C 73,53, H 9,16.

(+)-**7a**: Sdp. 130°/0,04 Torr (Luftbad, Kugelrohr), $[\alpha]_D = +24^\circ$ ($c = 0,482$, EtOH). UV (EPA): 264 (21500) [9]: 268 (17500) in EtOH). IR (Film): 3075_w, 3040_w, 2960_s, 2938_s, 2875_m, 1715_s, 1635_m, 1605_m, 1475_w, 1450_m, 1380_m, 1360_w, 1300_w, 1268_w, 1230_s, 1190_w, 1160_s, 1098_w, 1050_m, 1020_w, 990_m, 975_w, 917_w, 898_w, 880_w, 860_w, 840_w, 800_w, 740_w, 728_w, 700_w, 667_w. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,0 (s, 3H, CH₃–C(1)); 1,12 (s, 3H, CH₃–C(1)); 1,20 (s, 3H, CH₃–C(5)); 1,29 (t, $J = 7$, 3H); 0,8–2 (m, 6H, 3CH₂); 2,03 (s, 3H, CH₃–C(9)); 4,18 (q, $J = 7$, 2H); 5,7 (s, 1H, H–C(10)); 6,26 (d, $J = 16$, 1H, H–C(8)); 7,63 (d, $J = 16$, 1H, H–C(7)); vgl. [12]. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 14,35 (CH₃CH₂O); 17,15 (C(3)); 20,97 (CH₃–C(5)); 21,37 (CH₃–C(9)); 25,90 (CH₃–C(1)); 26,04 (CH₃–C(1)); 30,09 (C(4)); 33,76 (C(1)); 35,79 (C(2)); 59,57 (CH₃CH₂O); 65,19 (C(5)); 70,75 (C(6)); 117,92 (C(10)); 130,82 (C(8)*); 132,67 (C(7)*); 149,00 (C(9)); 165,75 (C(11)). Anal. ber. für C₁₇H₂₆O₃ (278,38): C 73,35, H 9,41; gef.: C 73,51, H 9,33.

3. *Synthese von C₁₅-Alkohol* (–)-**8**. Eine Lösung von 224 mg (–)-**6a** in 10 ml abs. Et₂O wurde auf –70° gekühlt und darauf tropfenweise mit 2 ml 1,2M Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Hexan versetzt. Das Gemisch wurde 30 Min. bei –70° gerührt. Dann wurde auf –20° erwärmt und mit 2 ml MeOH/H₂O 1:1 hydrolysiert. Nach Filtration durch *Celite* wurde mit Et₂O verdünnt und mit H₂O und ges. NaCl gewaschen. Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen lieferte 175 mg (–)-**8** als farblose, zähe Flüssigkeit, Sdp. 150°/0,04 Torr (Luftbad, Kugelrohr), $[\alpha]_D = -17,3^\circ$ ($c = 0,902$, EtOH). UV (MeOH): 237,5–238 (28200). CD (MeOH): 258 (0), 236 (–2,5), 210 (0). IR (Film): 3400_s (br.), 3040_w, 2960_s, 2935_s, 2875_s, 1625_w, 1475_m, 1460_m, 1450_m, 1380_s, 1360_m, 1280_w, 1260_w, 1235_w, 1190_w, 1175_w, 1150_w, 1125_w, 1080_m, 1062_w, 1045_m, 1005_m, 974_s, 940_w, 907_m, 893_m, 862_w, 830_w, 785_m, 735_w, 692_w, 665_w, 605_m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 0,92 (s, 3H, CH₃–C(1)); 1,07, 1,12 (2s, je 3H, CH₃–C(1), CH₃–C(5)); 1,8 (s, 4H, CH₃–C(9), OH); 0,9–2 (m, 6H, 3CH₂); 4,26 (d, $J = 7$, 2H, 2H–C(11)); 5,67 (t, $J = 7$, 1H, H–C(10)); 5,85, 6,22 (2 d, $J = 15,5$, je 1H, H–C(7), H–C(8)). MS: 236 (M^+), 221 (4), 208 (3), 205 (23), 145 (31), 123 (91), 43 (100).

4. *Synthese von C₁₅-Aldehyd* (–)-**9**. Die Lösung von 90,2 mg (–)-**8** in 6 ml AcOEt wurde mit 500 mg basischem MnO₂ versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt, dann filtriert und i.V. eingedampft, Sdp. 120°/0,04 Torr, Ausbeute 85,8 mg, $[\alpha]_D = -52^\circ$ ($c = 0,842$, CHCl₃). UV (MeOH): 284 (27000). UV (MeCN): 282 (26500). CD (MeOH): 285 (–2). CD (MeCN): 285 (–2). IR (Film): 3000_w, 2960_s, 2932_s, 2870_m, 2770_w, 2728_w, 1668_s, 1630_s, 1600_m, 1582_w, 1474_w, 1462_w, 1450_w, 1400_w, 1384_m, 1362_w, 1334_w, 1280_w, 1260_w, 1236_w, 1205_m, 1170_w, 1135_w, 1106_s, 1080_w, 1064_w, 1047_w, 975_m, 940_w, 910_w, 900_w, 871_w, 851_w, 833_w, 791_w, 749_w, 700_w, 667_w, 600_m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 0,89 (s, 3H, CH₃–C(1)); 1,10 (s, 6H, CH₃–C(1), CH₃–C(5)); 0,9–2 (m, 6H, 3CH₂); 2,23 (d, $J = 1$, 3H, CH₃–C(9)); 5,90 (dd, $^3J = 8$, $^4J = 1$, 1H, H–C(10)); 6,31 (d, $J = 16$, 1H, H–C(8)); 6,43 (d, $J = 16$, 1H, H–C(7)); 10,17 (d, $J = 8$, 1H, H–CO). MS: 234 (M^+), 219 (4), 161 (14), 149 (32), 123 (36), 95 (42), 43 (100). Anal. ber. für C₁₅H₂₂O₂ (234,34): C 76,88, H 9,46; gef.: C 76,59, H 9,37.

5. *Synthese von 11a*. Die Lösung von 143,26 mg Diphosphoniumsalz **10** in 2 ml abs. MeOH wurde auf –60° gekühlt und tropfenweise mit 82 mg **9** in 2 ml abs. MeOH und alternierend mit 1 ml 0,45M NaOMe₃ in MeOH versetzt. Das Gemisch wurde noch 1 Std. bei –35° und dann über Nacht bei RT. gerührt. Danach wurde mit 3 ml Et₂O verdünnt, weitere 2 Std. bei RT. gerührt und in Hexan aufgenommen. Die Hexan-Phase wurde mit H₂O, NaCl und zuletzt 3mal mit 90proz. MeOH gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Ausbeute 70 mg, HPLC s. Fig. 1a. Durch Bestrahlung mit einer Wolfram-Lampe und Kristallisieren aus MeOH/Et₂O wurden 18 mg kristalline all-(*E*)-Verbindung **11a** als rote, nadelförmige Kristalle erhalten, Schmp. 164–166° (evakuierte Kapillare, unkorrigiert). UV/VIS (Hexan): 469,2 (156000), 439 (155000), 415,5 (101000), 267 (37800). CD (Hexan, RT.): 504 (0), 469 (9,1), 456 (5,9), 442 (10,4), 360 (2,6), 326 (6,5), 285 (0), 278 (–2,6), 267 (–22,2), 243 (0), 229 (8,5), 222 (0). CD (EPA, RT.): 500 (0), 464 (7,2), 452 (4,7), 437 (7,2), 370 (0), 345 (0), 326 (4,3), 290 (0), 276 (–6,8), 265 (–22,1), 240 (0), 230 (8,5), 214 (0). CD (EPA, –90°): 500 (0), 480 (3,0), 470 (11,9), 460 (3,8), 440 (8,5), 428 (5,1), 420 (6,0), 404 (1,7), 370 (0), 340 (0), 332 (4,3), 300 (0), 278 (–4,3), 266 (–31,5), 240

(0), 230 (13,63), 215 (0). CD (EPA, -180°): 494 (0), 486 ($-3,4$), 484 (0), 478 (10,2), 466 (0), 458 (0), 454 ($-1,7$), 453 (0), 445 (8,5), 436 (4,3), 420 (7,7), 410 (2,1), 397 (2,1), 390 (0), 342 (0), 334 (6,8), 328 (2,1), 317 (3,0), 310 (1,3), 298 (0), 286 (0), 279 ($-2,6$), 267 ($-35,8$), 244 (0), 230 (15,3), 220 (0). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): s. Fig. 2.

Daten für das Gemisch von rac- und meso-1 (nach derselben Methode hergestellt). HPLC des Rohproduktes, s. Fig. 1b. Rote, glänzende Kristalle, Schmp. $188,5\text{--}189,5^\circ$ (evakuierte Kapillare, unkorrigiert). IR (CCl_4): 3038m, 2960s, 2942s, 2928s, 2870m, 1625w, 1565w, 1472w, 1460m, 1450m, 1395m, 1382m, 1377m, 1361m, 1318w, 1250w, 1233w, 1170w, 1150w, 1116m, 1060w, 1042m, 1025w, 1007w, 1000w, 970s, 965s, 940w, 908w, 892w, 875w, 858w, 850w, 832w, 827w, 700w, 652w. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): [16] [19] [20]. $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3): 12,81 (q, $\text{CH}_3(19,19')$); 13,00 (q, $\text{CH}_3(20,20')$); 17,13 (t, C(3,3')); 21,17 (q, $\text{CH}_3(16,16')$); 25,91 (q, $\text{CH}_3(17,17')$); 26,00 (q, $\text{CH}_3(18,18')$); 30,12 (t, C(4,4')); 33,85 (s, C(1,1')); 35,77 (t, C(2,2')); 65,51 (s, C(5,5')); 71,38 (s, C(6,6')); 124,15 (d); 124,78 (d); 130,14 (d); 131,94 (d); 132,74 (d); 134,48 (s); 136,42 (s); 137,24 (d); 137,96 (d). Zuordnungen gemäss [28]. MS: 568 (45, M^+), 553 ($M^+ - 15$), 488 (14, $M^+ - 80$), 476 (4, $M^+ - 92$), 408 (9), 336 (19), 205 (96), 165 (34), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (568,89): C 84,45, H 9,92; gef.: C 84,61, H 10,21.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Straub, 'Key to Carotenoids', Birkhäuser, Basel, 1976.
- [2] T. W. Goodwin, 'The Biochemistry of the Carotenoids', Chapman & Hall, London, 1980.
- [3] W. Eschenmoser, Dissertation, Universität Zürich, 1979.
- [4] M. Acemoglu, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [5] W. Eschenmoser & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 61, 822 (1978).
- [6] W. Eschenmoser, E. Märki-Fischer & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 67, 170 (1984).
- [7] W. Eschenmoser, P. Uebelhart & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 65, 353 (1982).
- [8] M. Acemoglu, W. Eschenmoser & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 64, 2691 (1981).
- [9] S. Tamura & M. Nagao, Agric. Biol. Chem. 34, 1393 (1970).
- [10] M. Akhtar, A. E. Faruk, C. J. Harris, G. P. Moss, S. W. Russell & B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1978, 1511.
- [11] U. Schwieter, W. Arnold, W. E. Oberhansli, N. Rigassi & W. Vetter, Helv. Chim. Acta 54, 2447 (1971).
- [12] J. D. Surmatis & A. Ofner, J. Org. Chem. 26, 1171 (1961).
- [13] K. Bernhard, F. Kienzle, H. Mayer & R. K. Müller, Helv. Chim. Acta 63, 1473 (1980).
- [14] P. Karrer & E. Jucker, Helv. Chim. Acta 28, 427 (1945).
- [15] K. Tsukida & L. Zechmeister, Arch. Biochem. Biophys. 74, 408 (1958).
- [16] M. S. Barber, J. B. Davis, L. M. Jackman & B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1960, 2870.
- [17] E. Bancher, J. Washüttl & P. Riederer, Monatsh. Chem. 103, 464 (1972).
- [18] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, G. Englert, K. Noack & M. Vecchi, Helv. Chim. Acta 65, 2198 (1982).
- [19] B. C. L. Weedon, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 27, 81 (1969).
- [20] G. Englert, 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, London, 1982, S. 107.
- [21] W. Eschenmoser, P. Uebelhart & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 62, 2534 (1979).
- [22] K. Noack, 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, London, 1982, S. 135.
- [23] G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth & B. C. L. Weedon, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 87, 301 (1975).
- [24] V. Sturzenegger, R. Buchecker & G. Wagnière, Helv. Chim. Acta 63, 1074 (1980).
- [25] R. Buchecker, U. Marti & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 65, 896 (1982).
- [26] 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; T. E. de Ville, M. B. Hursthouse, S. W. Russell & B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1311.
- [27] E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 66, 494 (1983).
- [28] G. Englert, Helv. Chim. Acta 58, 2367 (1975).
- [29] M. Acemoglu & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 67, im Druck.