

## 179. Das Carotinoidspektrum der Antheren und Petalen von *Lilium tigrinum* cv. 'Red Night'

von Edith Märki-Fischer und Conrad Hans Eugster\*

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

(17.VI.85)

### Carotenoids from Anthers and Petals of *Lilium tigrinum* cv. 'Red Night'

Amongst the 29 carotenoids separated and characterized by modern methods the following are worth mentioning: (9'Z)-, (9Z)-, (13'Z)- und (13Z)-capsanthins (**20–23**), the novel 6-epikarboxanthin (= (3S,5R,6S,3'R)-5,6-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-3,5,6,3'-tetrol; **25**), karpoxanthin (= (3S,5R,6R,3'R)-5,6-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-3,5,6,3'-tetrol; **28**), and lilixanthin (= (3S,4S,3'S,5'R)-3,4,3'-trihydroxy- $\beta$ , $\kappa$ -carotene-6'-one; **26**). The main carotenoids from the petals, in comparison with those of the anthers, represent a more advanced metabolic state.

**1. Einleitung und Ergebnisse.** – Bei der Suche nach ergiebigeren Quellen für die hochpolaren Carotinoide (Latoxanthin<sup>1)</sup> und Latochrom<sup>1)</sup> [1] haben wir, wie bereits angegeben wurde<sup>2)</sup>, auch Blüten von *Lilium tigrinum*, cv. 'Red Night'<sup>3)</sup> analysiert. Zwar wurden die erhofften Carotinoide nicht aufgefunden, doch zeigte sich rasch, dass ein neuartiges Carotinoidspektrum vorlag, das eine eingehendere Untersuchung lohnend machte. Antheren und Petalen wurden getrennt aufgearbeitet. Nach üblicher Extraktion und Vortrennung wurden die Hauptcarotinoide durch Kristallisation entfernt und hierauf die in den Mutterlaugen enthaltenen Carotinoide durch eine eingehende HPLC-Analyse getrennt und identifiziert. Das Ergebnis ist in *Tab. 1* zusammengefasst (Carotinoide 1–29). Bemerkenswert erscheinen uns die Nachweise von folgenden Carotinoiden:  $\beta$ -Citraurin (**7**) [3] [4], (8S)- und (8R)-Mutatoxanthin (**10** bzw. **11**) [5], (8R,8'S)-Auroxanthin (**14**) [1] (für den Nachweis der Epimeren war die erhaltene Menge zu gering), (9Z, 8'R)- und (9Z,8'S)-Luteoxanthin (**15** bzw. **16**) [1] und Capsanthin (**19**) als Hauptcarotinoid in den Petalen (vgl. [8]), das in allen spektroskopischen und chiroptischen Daten mit den Angaben von *Rüttimann et al.* [6] übereinstimmte. Dazu wurden vier stereoisomere Capsanthine isoliert und charakterisiert, nämlich (9'Z)-Capsanthin (**20**), (9Z)-Capsanthin (**21**), (13'Z)-Capsanthin (**22**) und (13Z)-Capsanthin (**23**). HPLC-Trennung s. *Fig. 1*. Die Lage der (Z)-Doppelbindung in den einzelnen Stereoisomeren folgt aus den charakteristischen Verschiebungen der Innen- und Aussen-Protonen an der (Z)-Doppelbindung, s. *Tab. 2*. Ihre absolute Konfiguration ergibt sich aus der offenkundigen biogenetischen Verwandtschaft mit Capsanthin (**19**) und Capsorubin (**24**). CD-Spektren s. *Fig. 2*. Zwei der im HPLC in der Nähe von Neoxanthin (**27**) auftretenden, sehr polaren Caroti-

<sup>1)</sup> Isolierung, Struktur und Partialsynthesen [1].

<sup>2)</sup> S. *Fussnote 4* in [1].

<sup>3)</sup> Bezogen im Frühjahr 1984 im hiesigen Fachhandel.

Tab. 1. Carotinoide aus Antheren von *Lilium tigrinum* cv. 'Red Night'. Angabe in der Reihenfolge zunehmender Polarität

Carotinoide	Antheren		Petalen		Identifikation und genaue Bestimmung nach:
	mg	rel. %	mg	rel. %	
Phytofluin (1)	0,4	0,2	+	< 0,02	[2]
$\beta,\beta$ -Carotin (2)	0,6	0,3	1,2	1,8	[2]
$\zeta$ -Carotin (3)	+	< 0,05	0,2	0,3	[2]
$\beta,\psi$ -Carotin (4)	+	< 0,05	+	< 0,02	[2]
Lycopin (5)	+	< 0,05	–	–	[2]
$\beta$ -Kryptoxanthin (6)	1,2	0,6	1,5	2,2	[2]
$\beta$ -Citraurin (7)	+	< 0,05	2,5	3,7	[3] [4]
Lutein (8)	1,0	0,5	0,4	0,6	[2]
Zeaxanthin (9)	9,5	5,2	1,6	2,4	[2]
(8S)-Mutatoxanthin (10)	+	< 0,05	2,2	3,3	[5]
(8R)-Mutatoxanthin (11)	+	< 0,05	2,2	3,3	[5]
Antheraxanthin (12)	25	14	0,5	0,7	[5]
(9Z)-Antheraxanthin (13)	105	57	6,5	9,7	[5]
(8R,8'S)-Auroxanthin (14)	–	–	+	< 0,02	[1]
(9Z,8'R)-Luteoxanthin (15)	–	–	+	< 0,02	[1]
(9Z,8'S)-Luteoxanthin (16)	–	–	+	< 0,02	[1]
Violaxanthin (17)	1,5	0,8	–	–	[1]
(9Z)-Violaxanthin (18)	15,5	8,4	+	< 0,02	[1]
Capsanthin (19)	20	11	26	39	[6]
(9'Z)-Capsanthin (20)	+	< 0,05	2,5	3,7	diese Arbeit
(9Z)-Capsanthin (21)	+	< 0,05	2,0	3,0	diese Arbeit
(13'Z)-Capsanthin (22)	+	< 0,05	2,0	3,0	diese Arbeit
(13Z)-Capsanthin (23)	+	< 0,05	2,5	3,7	diese Arbeit
Capsorubin (24)	+	< 0,05	7	10,5	[6]
6-Epikarpoanthin (25)	0,7	0,4	–	–	[7]
Lilixanthin (26)	–	–	2	3	diese Arbeit
Neoxanthin (27)	2,5	1,4	3	4,5	[1]
Karpoanthin (28)	+	0,05	–	–	[7]
Unbekannte Verbindung 29	–	–	0,5	0,75	diese Arbeit

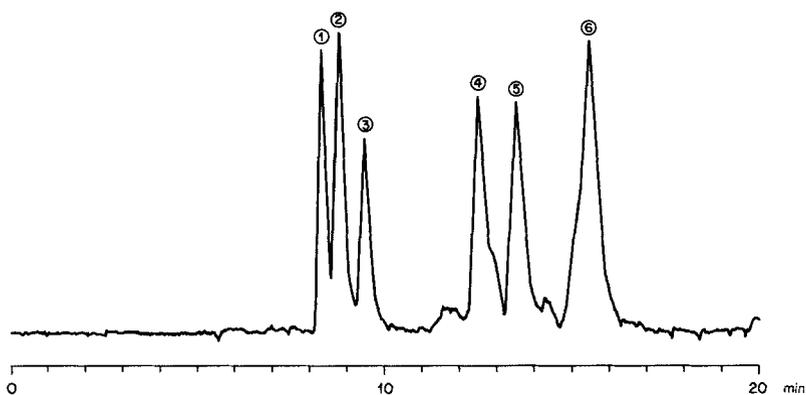
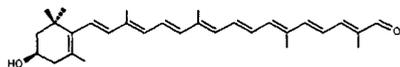
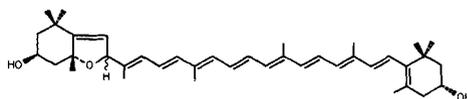
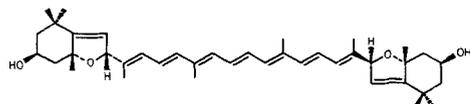
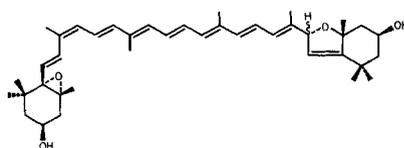
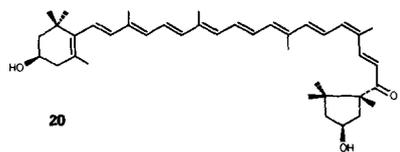
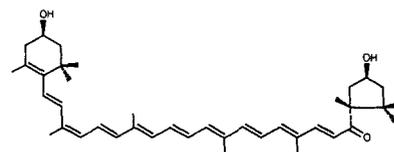
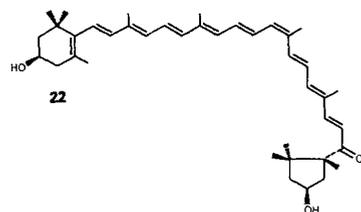
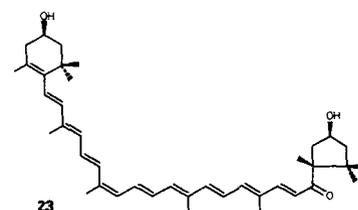
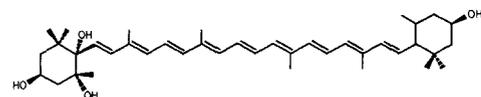
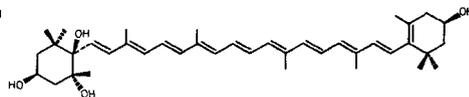
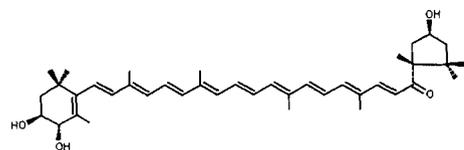
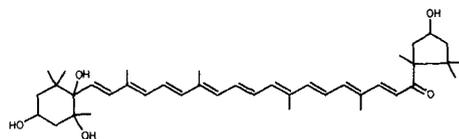


Fig. 1. HPLC-Trennung von Capsanthinen. Pik 1 = Capsanthin (19); Pik 2 = (9Z)-Antheraxanthin (13); Pik 3 = (9'Z)-Capsanthin (20); Pik 4 = (9Z)-Capsanthin (21); Pik 5 = (13'Z)-Capsanthin (22); Pik 6 = (13Z)-Capsanthin (23).

**7****10 (8S)**    **11 (8R)****14 (8R, 8'S)****15 (9Z, 8'R)**    **16 (9Z, 8'S)****20****21****22****23****25****28****26****29 (?)**

noide liessen sich als 6-Epikarpoanthin (**25**) einerseits bzw. Karpoanthin (**28**) andererseits durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifizieren, vgl. [7]. Damit ist **25** erstmals als Naturprodukt nachgewiesen.

Ganz neu ist ein weiteres, sehr polares Carotinoid, welches im HPLC nach dem 6-Epikarpoanthin und kurz vor Neoxanthin eluiert wird. Nach UV/VIS-, Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich  $\kappa$ -Endgruppe und Capsanthin-Chromophor sofort feststellen. Dementsprechend tritt im MS das typische Fragment  $m/z$  127 [9] deutlich in

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Capsanthin-Isomeren (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

	Capsanthin (19) <sup>a)</sup>	(9'Z)-Capsanthin (20) <sup>e)</sup>	(9Z)-Capsanthin (21) <sup>e)</sup>	(13'Z)-Capsanthin (22) <sup>e)</sup>	(13Z)-Capsanthin (23) <sup>e)</sup>
CH <sub>3</sub> (16')	0,83	0,85; $\Delta\delta = +0,02$			
CH <sub>3</sub> (16) oder	1,07		1,08; $\Delta\delta = +0,01$		
CH <sub>3</sub> (17)					
CH <sub>3</sub> (17) oder	1,07		1,09; $\Delta\delta = +0,02$		
CH <sub>3</sub> (16)					
CH <sub>3</sub> (17')	1,20	1,21; $\Delta\delta = +0,01$			
CH <sub>3</sub> (18')	1,36				
CH <sub>3</sub> (18)	1,73		1,77; $\Delta\delta = +0,04$		
CH <sub>3</sub> (19')	1,95				
CH <sub>3</sub> (19) und	1,97				
CH <sub>3</sub> (20)					
CH <sub>3</sub> (20')	1,98				
H <sub>ax</sub> -C(4)	2,04 ( <i>dd</i> , $J = 10, 16$ )				
H <sub>äq</sub> -C(4)	2,39 ( <i>ddd</i> , $J = 1,5, 6, 17$ )				
H <sub>x</sub> -C(4')	2,96 ( <i>dd</i> , $J = 9, 16$ )				
H-C(3)	4,00 ( <i>m</i> )				
H-C(3')	4,25 ( <i>m</i> )				
H-C(7)	6,13 ( <i>s</i> <sup>b)</sup> )				
H-C(8)	6,13 ( <i>s</i> <sup>b)</sup> )		6,66; $\Delta\delta = +0,53$		
H-C(10)	6,15 ( <i>d</i> , $J = 10$ )		6,07; $\Delta\delta = -0,08$		6,21; $\Delta\delta = +0,06$
H-C(14)	6,26 ( <i>d</i> , $J = 10$ )				6,12; $\Delta\delta = -0,14$
H-C(14')	6,35 ( <i>d</i> , $J = 10$ )	6,30; $\Delta\delta = -0,05$		6,22; $\Delta\delta = -0,13$	
H-C(12)	6,36 ( <i>d</i> , $J = 16$ )		6,29; $\Delta\delta = -0,07$		6,89; $\Delta\delta = +0,53$
H-C(7')	6,44 ( <i>d</i> , $J = 16$ )	<sup>d)</sup>			
H-C(12')	6,52 ( <i>d</i> , $J = 16$ )	6,40 <sup>d)</sup> ; $\Delta\delta = -0,12$		7,05; $\Delta\delta = +0,53$	
H-C(10')	6,55 ( <i>d</i> , $J = 10$ )	6,46; $\Delta\delta = -0,09$		6,60; $\Delta\delta = +0,05$	
H-C(11)	6,64 ( <i>dd</i> , $J = 10, 16$ )		6,76; $\Delta\delta = +0,12$		
H-C(11')	6,65 ( <i>dd</i> , $J = 10, 16$ )	6,88; $\Delta\delta = +0,23$			
H-C(15)	6,66 ( <i>m</i> )			6,60; $\Delta\delta = -0,06$ <sup>e)</sup>	6,82; $\Delta\delta = +0,16$ <sup>e)</sup>
H-C(15')	6,67 ( <i>m</i> )			6,82; $\Delta\delta = +0,15$ <sup>e)</sup>	6,61; $\Delta\delta = -0,06$ <sup>e)</sup>
H-C(8')	7,32 ( <i>d</i> , $J = 16$ )	7,93; $\Delta\delta = +0,60$		7,34; $\Delta\delta = +0,02$	

<sup>a)</sup> Vgl. auch die Daten in [6].

<sup>b)</sup> *A*- und *B*-Teile fallen zusammen.

<sup>c)</sup> Falls keine Angabe, entsprechen die Signale denen von 19.

<sup>d)</sup> Zuordnung nicht gesichert.

<sup>e)</sup> *dd*,  $J = 10$  und 16.

Erscheinung. Die Verbindung spaltet sehr leicht H<sub>2</sub>O ab, so dass kein Molekularpik gefunden werden kann. Nach Acetylierung lässt sich ein äusserst schwacher Molekularpik ( $m/z$  726) feststellen mit einem stärkeren Ion  $m/z$  666, welches offensichtlich der leicht erfolgenden Abspaltung von AcOH entspricht. Daraus kann für das neue Carotinoid auf die Summenformel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> geschlossen werden. Wegen der unveränderten 3-Hydroxy- $\kappa$ -Endgruppe muss die neue OH-Gruppe am  $\beta$ -Ring stehen, denn alle Seitenketten-Methylgruppen sind vorhanden. Eine *trans*-2,3-Dihydroxy- $\beta$ -Endgruppe wie im Caloxanthin oder Nostoxanthin [10] kann durch Vergleich der NMR-Spektren, s. Tab. 3, und der MS [10] sofort ausgeschlossen werden. Entsprechende Daten für die *cis*-2,3-Dihydroxy- $\beta$ -Endgruppe sind uns nicht bekannt. Hingegen sind die *cis*-3,4- und *trans*-3,4-Diole und ihre Di-*O*-acetylverbindungen untersucht worden [11] [12], s. Tab. 3. Hier stimmen un-

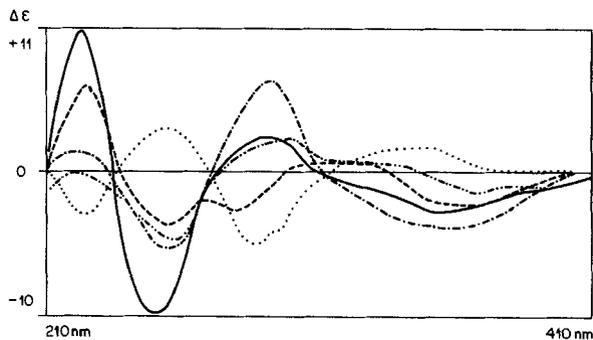


Fig. 2. CD-Spektren von stereoisomeren Capsanthinen (RT., EPA).

— (9'Z)-Capsanthin (20); - - - - (9Z)-Capsanthin (21); - · - · - (13'Z)-Capsanthin (22);  
 · · · · · (13Z)-Capsanthin (23); ······ (all-E)-Capsanthin (19).

Tab. 3. Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$  von Dihydroxy- und Diacetoxy- $\beta$ -Endgruppen in  $\text{CDCl}_3$ 

	<i>trans</i> -2,3-Dihydroxy <sup>a)</sup>	<i>trans</i> -2,3-Diacetoxy <sup>b)</sup>	<i>trans</i> -3,4-Dihydroxy	<i>trans</i> -3,4-Diacetoxy <sup>c)</sup>	<i>cis</i> -3,4-Dihydroxy	<i>cis</i> -3,4-Diacetoxy <sup>c)</sup>	Di- <i>O</i> -acetyl- <b>26</b>	Di- <i>O</i> -acetyl- <b>26</b> <sup>d)</sup>
CH <sub>3</sub> -C(1)	1,00/1,12	1,00/1,08	1,08/1,10	1,08/1,16	1,07/1,09	1,13/1,13	1,07/1,09	1,08/1,16
CH <sub>3</sub> -C(5)	1,72	1,70	1,82	1,65	1,90	1,73	1,81	1,65
CH <sub>3</sub> -C(9)	1,97	1,97	1,97	1,98	1,97	1,98	1,97	1,97
H-C(2)	3,31	5,04	1,52/1,75	?	1,87	?	?	?
H-C(3)	ca. 4,0	5,14	3,79	5,16	3,88	5,13	ca. 3,80	?
H-C(4)	?	2,24-2,63	3,94	5,55	ca. 3,94	5,40	ca. 3,94	?
H-C(7)	6,10	6,01	6,07	ca. 6,14	6,07	ca. 6,14	6,07	?
H-C(8)	6,12	6,11	6,16	ca. 6,14	6,17	ca. 6,14	6,15	?
H-C(10)	?	6,18	6,17	6,15	?	6,15	6,16	?
HO-	?	-	2,24/2,20	-	2,13/1,86	-	?	-
AcO-	-	2,04/2,10	-	2,03/2,09	-	2,00/2,11	-	2,03/2,09

<sup>a)</sup> Gemessen bei 100 MHz [10].

<sup>b)</sup> 270 MHz [11].

<sup>c)</sup> 400 MHz [12].

<sup>d)</sup> Diese Arbeit, 400 MHz. Bei Tri-*O*-acetyl-**26** waren nur die CH<sub>3</sub>-Signale einwandfrei auswertbar.

sere Messwerte so genau mit denen des *trans*-3,4-Diols und seiner Di-*O*-acetylverbindung überein, dass wir auf gleiche Konstitution und relative Konfiguration schliessen. Da weiterhin angenommen werden darf, dass dieselbe Konfiguration für OH-C(3) besteht wie bei den begleitenden Carotinoiden **6-25** und **27** sowie **28**, folgt die Struktur **26** als wahrscheinlichste von allen genannten Möglichkeiten. Demnach handelt es sich um (*3S,4S,3'S,5'R*)-3,4,3'-Trihydroxy- $\beta$ , $\kappa$ -carotin-6'-on. Als Trivialnamen schlagen wir *Lilixanthin* vor.

Eine weitere noch polarere Verbindung, die uns nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand, konnte strukturell nicht geklärt werden. Sie besitzt ein UV/VIS-Spektrum wie Capsanthin. Es könnte sich um ein Stereoisomeres von Lilixanthin handeln oder um eine Verbindung mit der Latoxanthin-Endgruppe im Sinne von **29**.

**2. Bemerkungen.** - Von den stereoisomeren Capsanthinen wurde (9Z)-Capsanthin (**21**) vor kurzem erstmals in Paprika (*Capsicum annum* cv. *lycopersiciforme rubrum*)

nachgewiesen [13]. Die übrigen (**20**, **22**, **23**) sind unseres Wissens als Naturprodukte neu. Hingegen ist bekannt, dass sie sich durch Isomerisation von Capsanthin bilden [14]. Trennung durch Absorptionschromatographie sowie die strukturelle Festlegung, s. [15]. Zur Klärung der etwas verwirrenden Nomenklatur sei festgehalten: (9*Z*)-Capsanthin (**21**; = Neo B\* [15] = Neo B' [16]), (9'*Z*)-Capsanthin (**20**; = Neo B [15] = Neo B'' [16]), (13*Z*)-Capsanthin (**23**; = Neo A\* [15] = Neo A' [16]) und (13'*Z*)-Capsanthin (**22**; = Neo A [15] = Neo A'' [16]).

Der Vergleich der CD-Spektren von **20–23** mit denjenigen von Capsanthin (**19**) zeigt, dass ein nahezu spiegelbildlicher CD nur beim (13'*Z*)-Capsanthin (**22**) besteht. Bei den übrigen (*Z*)-Isomeren mit weniger zentraler Lage der (*Z*)-Konfiguration haben die Extrema zwar auch umgekehrtes Vorzeichen, die Amplituden und die Lage der Extrema sind jedoch teilweise sehr verschieden von **19**.

Die Karpoxanthine **25** und **28** dürfen als Hydrolyseprodukte von Antheraxanthin (**12**) betrachtet werden. Bemerkenswert ist das Überwiegen von **25** mit der *cis*-5,6-Diolgruppierung.

Besondere Beachtung verdient die Struktur von Lilixanthin (**26**) aus folgenden Gründen: a) An C(4) oxygenierte Carotinoide wurden bisher in Samenpflanzen nur äusserst selten gefunden, nämlich in *Adonis annua* [17] [18], *A. aestivalis* [19], *Aesculus rubicunda* [20] Carotinoide mit der 3-Hydroxy-4-oxo- $\beta$ -Endgruppe (Astaxanthin-Endgruppe) sowie in *A. aestivalis* zwei weitere Carotinoide mit der 3,4-Dihydroxy- $\beta$ -Endgruppe [19], deren Struktur allerdings mit neueren spektroskopischen Methoden überprüft werden sollten. b) Wir vermuten, dass Lilixanthin im Zusammenhang mit der noch ungeklärten Biosynthese der  $\kappa$ -Endgruppe steht.

Der Unterschied zwischen den Carotinoiden aus Antheren und denen aus Petalen ist augenfällig: 70% der Carotinoide aus ersteren bestehen aus den Antheraxanthinen **12** und **13**, während ca. 66% der letzteren die  $\kappa$ -Endgruppe aufweisen. Der Zusammenhang zwischen 5,6-Epoxy-5,6-dihydrocarotinoiden und der  $\kappa$ -Endgruppe ist offensichtlich.

*Cholnoky et al.* hatten schon früher postuliert [21], dass die Umlagerung und Ringkontraktion durch Öffnung der C(5), O-Bindung im Epoxid eingeleitet werde. Dies widerspricht jedoch der neueren Erfahrung mit Carotinoid-Epoxiden, denn in sämtlichen *in-vitro*-Versuchen ist stets Öffnung der C(6), O-Bindung des Epoxides beobachtet worden [22]. Wir nehmen deshalb an, dass nicht 5,6-Epoxide, sondern die daraus durch Hydrolyse entstehenden 5,6-Dihydro-5,6-dihydroxy-carotinoide [22] [7] in die Ringverengungsreaktion eintreten; eine Vermutung, die *expressis verbis* schon von *Entschel* und *Karrer* ausgesprochen wurde [23].

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

#### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [1]. CD: bei RT. in Et<sub>2</sub>O/Isopentan/EtOH 5:5:2 (EPA); *Jasco-J-500A*-Spektropolarimeter mit Programmierereinheit *EPSON QX 10*; Gehaltsbestimmungen bei nichtkristallinen Carotinoiden mit  $E_{cm}^{1\%} = 2500$  am Hauptmaximum, bei (*Z*)-Capsanthinen mit  $E_{cm}^{1\%} = 2000$ . UV/VIS-Daten relativ zum Hauptmaximum = 1.

2. *Aufarbeitung*. Von frisch erblühten Lilien cv. 'Red Night', Ernte Frühjahr 1984, Herkunft Holland, wurden Antheren und Petalen getrennt und mit Aceton/MeOH 4:1 bei RT. bis zur Farblosigkeit extrahiert. Übliche

Aufarbeitung, Verseifung mit 10% KOH/MeOH, RT., Schutzgas. Ausbeute 195 mg Rohcarotinoide aus Antheren und 75 mg aus Petalen.

3. *Chromatographie*. Die Antheren-Carotinoide wurden an ZnCO<sub>3</sub>/Celite 3:1 (7 × 27 cm) mit Hexan/Toluol/Aceton 10:8:1 → 10:8:3 in 6 Hauptzonen getrennt: *Zone 1* (Kohlenwasserstoffe), *Zone 2* (Monohydroxycarotinoide), *Zone 3* (Antheraxanthin), *Zone 4* (Capsanthin), *Zone 5* (9Z)-Antheraxanthin, *Zone 6* (polare Carotinoide). Die *Zonen 1* und *2* wurden direkt durch HPLC [1] untersucht, s. *Tab. 1*. Aus *Zone 3* wurde **12**, aus *Zone 4* **19** und aus *Zone 5* **13** auskristallisiert. Die an Nebenkomponenten angereicherten Mutterlaugen wurden hierauf durch HPLC getrennt. *Zone 6* wurde an Kieselgel (Merck, 0,5 mm) mit Hexan/Aceton 5:4 in eine Fraktion mit Neoxanthin- und eine weitere mit Latoxanthin-Polarität getrennt und hierauf im HPLC weiter untersucht.

Die Carotinoide aus Petalen wurden an Kieselgel (Merck 40–63 μ, Säule 2,5 × 20 cm) mit Hexan/Aceton 9:1 → 7:3 chromatographiert. *Fraktionen 1* (Kohlenwasserstoffe) und *2* (Monohydroxycarotinoide) wurden direkt durch HPLC weitergetrennt. *Fraktion 3* enthielt β-Citraurin (**7**). *Fraktion 4* enthielt Dihydroxycarotinoide, Mutatoxanthine (**10**, **11**) und Antheraxanthine (**12**, **13**). *Fraktion 5* enthielt **19–23**, woraus wiederum **19** durch Kristallisation abgetrennt wurde, anschliessend HPLC-Trennung der Nebenkomponenten (s. *Fig. 1*). *Fraktion 6* enthielt Capsorubin (**24**). Die Carotinoide mit höherer Polarität befanden sich in *Fraktion 7*.

Identifikation der einzelnen Carotinoide mit UV/VIS, Cochromatographie, MS, <sup>1</sup>H-NMR (200 und 400 MHz in CDCl<sub>3</sub>), Umlagerungs-, Acetylierungs- und Reduktionstesten nach Standardmethoden.

4. *Daten von ausgewählten Carotinoiden*. *Capsanthin (19)*: Schmp. 172–173° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV/VIS (EPA): 283 (21 000), 469 (114 700), 495 (sh, 96 800). CD: 210 (0), 223 (– 3,4), 233 (0), 250 (2,8), 270 (0), 287 (– 4,3), 294 (sh, – 3,5), 312 (0), 343 (+ 1,6), 368 (0). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*.

(9'Z)-*Capsanthin (20)*: nicht kristallin. UV/VIS (EPA): 285 (0,12), 355 (0,18), 460 (1), 483 (sh, 0,87). CD: 210 (0), 223 (+ 10,9), 234 (0), 251 (– 9,6), 271 (0), 292 (+ 2,3), 309 (0), 359 (– 2,8), 410 (0). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. MS: 584 (77, M<sup>+</sup>), 566 (2, M<sup>+</sup> – 18), 478 (33, M<sup>+</sup> – 106), 429 (6), 145 (44), 127 (24), 109 (100). MS (Reduktionsprodukt): 568 (62, M<sup>+</sup>), 568 (33), 480 (5), 43 (100).

(9Z)-*Capsanthin (21)*: nicht kristallin. UV/VIS (EPA): 285 (0,12), 355 (0,15), 469 (1), 485 (sh, 0,88). CD: 210 (– 1), 223 (0), 241 (– 2,3), 256 (– 4,4), 260 (– 3,8), 274 (0), 300 (+ 2,3), 352 (0), 372 (– 1,23), 410 (0). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*.

(13'Z)-*Capsanthin (22)*. HPLC-Trennung (s. *Fig. 1*, Spherisorb S5-CN, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/Et(i-Pr)<sub>2</sub>N 58:41:1:0,1, Fluss 1,5 ml/min): t<sub>R</sub> 8,2 für **19**, 9,5 für **20**, 12,5 für **21**, 13,5 für **22** und 15,5 für **23**; **22** ist nicht kristallin. UV/VIS (EPA): 283 (0,10), 350 (0,59), 459 (1), 484 (sh, 0,85). CD: 210 (0), 223 (+ 1,4), 231 (0), 254 (– 5,0), 268 (0), 291 (+ 5,9), 310 (0), 360 (– 4,7), 400 (0). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*.

(13Z)-*Capsanthin (23)*. HPLC-Trennung, s. *Fig. 1*; **23** ist nicht kristallin. UV/VIS (EPA): 283 (0,12), 350 (0,64), 460 (1). CD: 210 (0), 223 (+ 5,8), 235 (0), 252 (– 4,0), 270 (– 2,1), 280 (– 3,3), 300 (0), 305 (+ 2,7), 326 (+ 0,7), 337 (0), 396 (– 2,3), 404 (0). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*.

*Karpoaxanthine 25 und 28*: identifiziert durch UV/VIS und Cochromatographie mit authentischen Präparaten [7].

*Lilixanthin (26)*: UV/VIS (Et<sub>2</sub>O, qual.): 283, 440 (sh), 468, 490 (sh). <sup>1</sup>H-NMR: 0,83 (s, CH<sub>3</sub>(16')); 1,07, 1,09 (2s, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,20 (s, CH<sub>3</sub>(17')); 1,36 (s, CH<sub>3</sub>(18')); 1,81 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,95 (s, CH<sub>3</sub>(19')); 1,97 (s, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20)); 1,98 (s, CH<sub>3</sub>(20')); 2,95 (dd, J = 9, 15,5, H–C(4')); ca. 3,8 (m, H<sub>ax</sub>–C(3)); 3,94 (m, H–C(4)); 4,51 (m, H–C(3')); 6,07 (d, J = 16, H–C(7)); 6,15 (d, J = 16, H–C(8)); 6,16 (d, J = 10, H–C(10)); 6,27 (d, J = 10, H–C(14)); 6,35 (d, J = 10, H–C(14')); 6,37 (d, J = 16, H–C(12)); 6,44 (d, J = 16, H–C(7')); 6,52 (d, J = 16, H–C(12')); 6,55 (d, J = 10, H–C(10')); 6,55–6,67 (H–C(11), H–C(15)); 6,64–6,68 (H–C(11'), H–C(15')); 7,32 (d, J = 16, H–C(8')). MS: kein M<sup>+</sup> bei 600, 584 (2,4), 568 (1), 506, 127 (8), 40 (100).

*Tri-O-acetyl-26*: <sup>1</sup>H-NMR (nur einwandfrei zugeordnete Signale): 0,86 (s, CH<sub>3</sub>(16')); 1,08, 1,16 (2s, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,18 (s, CH<sub>3</sub>(17')); 1,33 (s, CH<sub>3</sub>(18')); 1,65 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,95 (s, CH<sub>3</sub>(19')); 1,97 (s, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20)); 1,98 (s, CH<sub>3</sub>(20')); 2,03 (s, AcO–C(3), AcO–C(3')); 2,09 (s, AcO–C(4)); 2,99 (dd, J = 9, 15, H<sub>ax</sub>–C(4')); ca. 5,2 (m, H<sub>ax</sub>–C(3)); 7,32 (d, J = 16, H–C(8')). MS: 726 (M<sup>+</sup>, 0,031), 666, 608, 546, 43 (100). *Unbekannte Verbindung 29* (?): UV/VIS: 283, 468, 489 (sh).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2143.
- [2] E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 494.
- [3] J. Gross, M. Carmon, A. Lifshitz, *Phytochemistry* **1975**, *14*, 249.
- [4] 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.
- [5] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, G. Englert, K. Noack, M. Vecchi, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2198.
- [6] A. Rüttimann, G. Englert, H. Mayer, G. P. Moss, B. C. L. Weedon, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1939.
- [7] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1704.
- [8] P. Karrer, A. Oswald, *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 1303.
- [9] G. W. Francis, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2916.
- [10] R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen, G. Borch, H. W. Siegelman, *Phytochemistry* **1976**, *15*, 1015.
- [11] H. Kleinig, W. Heumann, W. Meister, G. Englert, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 254.
- [12] G. Englert, in: 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Ed. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 107–124.
- [13] G. Tóth, J. Szabolcs, *Phytochemistry* **1981**, *21*, 2411.
- [14] A. Polgar, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 186; L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1940**, *543*, 248; L. Zechmeister, 'Cis-trans Isomeric Carotenoid Pigments', in 'Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe', 1960, Vol. 18, S. 223.
- [15] J. Szabolcs, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *47*, 147.
- [16] M. Baranyai, P. Molnar, J. Szabolcs, L. Radics, M. Kajtar-Peredy, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 203.
- [17] A. Seybold, T. W. Goodwin, *Nature (London)* **1959**, *184*, 1714.
- [18] K. Egger, *Phytochemistry* **1965**, *4*, 609; K. Egger, H. Kleinig, *ibid.* **1967**, *6*, 903.
- [19] G. Neamtu, V. Tamas, C. Bodea, *Rev. Roum. Biochim.* **1966**, *3*, 305.
- [20] G. Neamtu, C. Bodea, *Stud. Cercet. Biochim.* **1973**, *16*, 35.
- [21] L. Cholnoky, C. Györgyfy, E. Nagy, M. Pánczél, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1955**, *6*, 143.
- [22] R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2042.
- [23] R. Entschel, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 89.