

## 156. Synthesen von Carotinen mit $\psi$ -Endgruppen und (Z)-Konfiguration an terminalen konjugierten Doppelbindungen

von Albrecht Zumbrunn<sup>1)</sup>, Peter Uebelhart und Conrad Hans Eugster\*

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

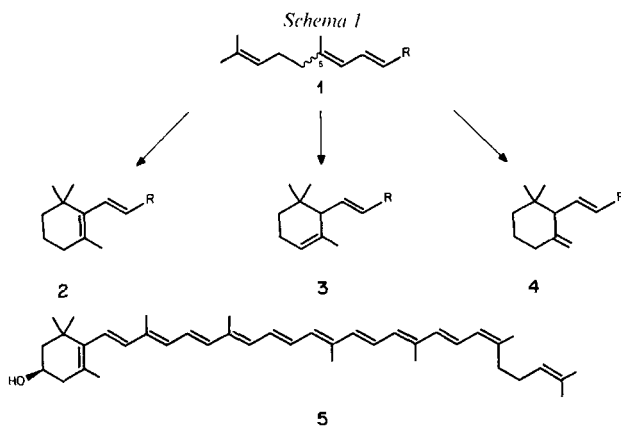
(24.V.85)

### Syntheses of Carotenes with $\psi$ -End Groups and (Z)-Configuration at Terminal Conjugated Double Bonds

Five carotenes bearing (5Z)- $\psi$ -end groups were synthesized and carefully characterized: (5Z)-lycopene (6), (5Z,5'Z)-lycopene (7), (5'Z)-neurosporene (8), (5'Z)- $\beta,\psi$ -carotene (12), and (5'Z)- $\epsilon,\psi$ -carotene (14).

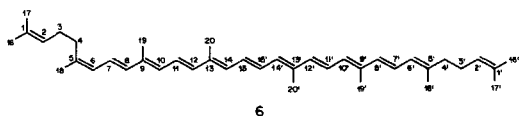
**1. Einleitung.** – Nach unserem Vorschlag [2] [3] lässt sich die Bildung der  $\beta$ -,  $\epsilon$ - und  $\gamma$ -Endgruppe in der biologischen Cyclisation von Neurosporin bzw. Lycopin mit der Konfiguration an C(5) des offenkettigen Vorläufers **1** in dem Sinne erklären, dass aus stereoelektronischen Gründen aus (5E)-**1** die  $\beta$ -Endgruppe **2** und aus (5Z)-**1** die  $\epsilon$ - und  $\gamma$ -Endgruppe **3** bzw. **4** gebildet werden (s. *Schema 1*). Dieser Vorschlag setzt voraus, dass offenkettige Carotine (Neurosporin oder Lycopin) mit (5Z)- bzw. (5'Z)-Konfiguration in vielen Carotin-synthetisierenden Organismen vorhanden sind, wenn auch oft in sehr kleinen Konzentrationen.

Bisher sind solche Verbindungen kaum beschrieben worden. Bekannt sind lediglich (5'Z)-Rubixanthin (= Gazanixanthin [4]; **5**) und (5'Z)-Neurosporin aus Hagebutten von *Rosa pomifera*, dessen Struktur allerdings noch nicht mit letzter Sicherheit bewiesen werden konnte [4<sup>2)</sup>]. Da vorauszusehen ist, dass sich die (5Z)- bzw. (5'Z)-Isomeren von

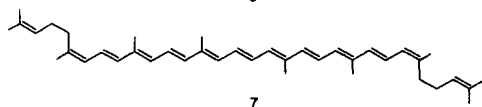


<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von A. Z. [1].

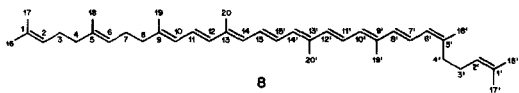
<sup>2)</sup> Eine Synthese von (5Z)-Lycopin ist in einem Vortragsbericht [5] erwähnt, allerdings ohne nähere Angaben.



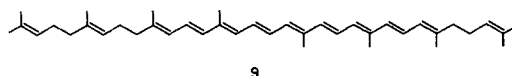
6



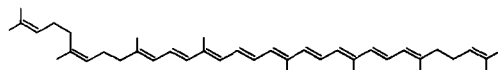
7



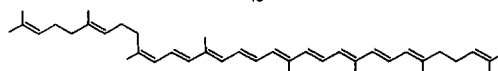
8



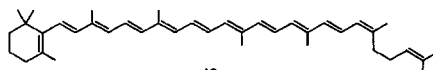
9



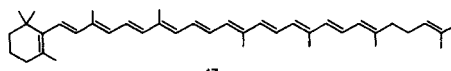
10



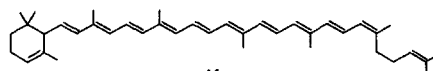
11



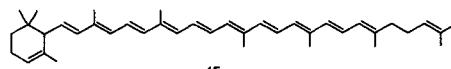
12



13



14



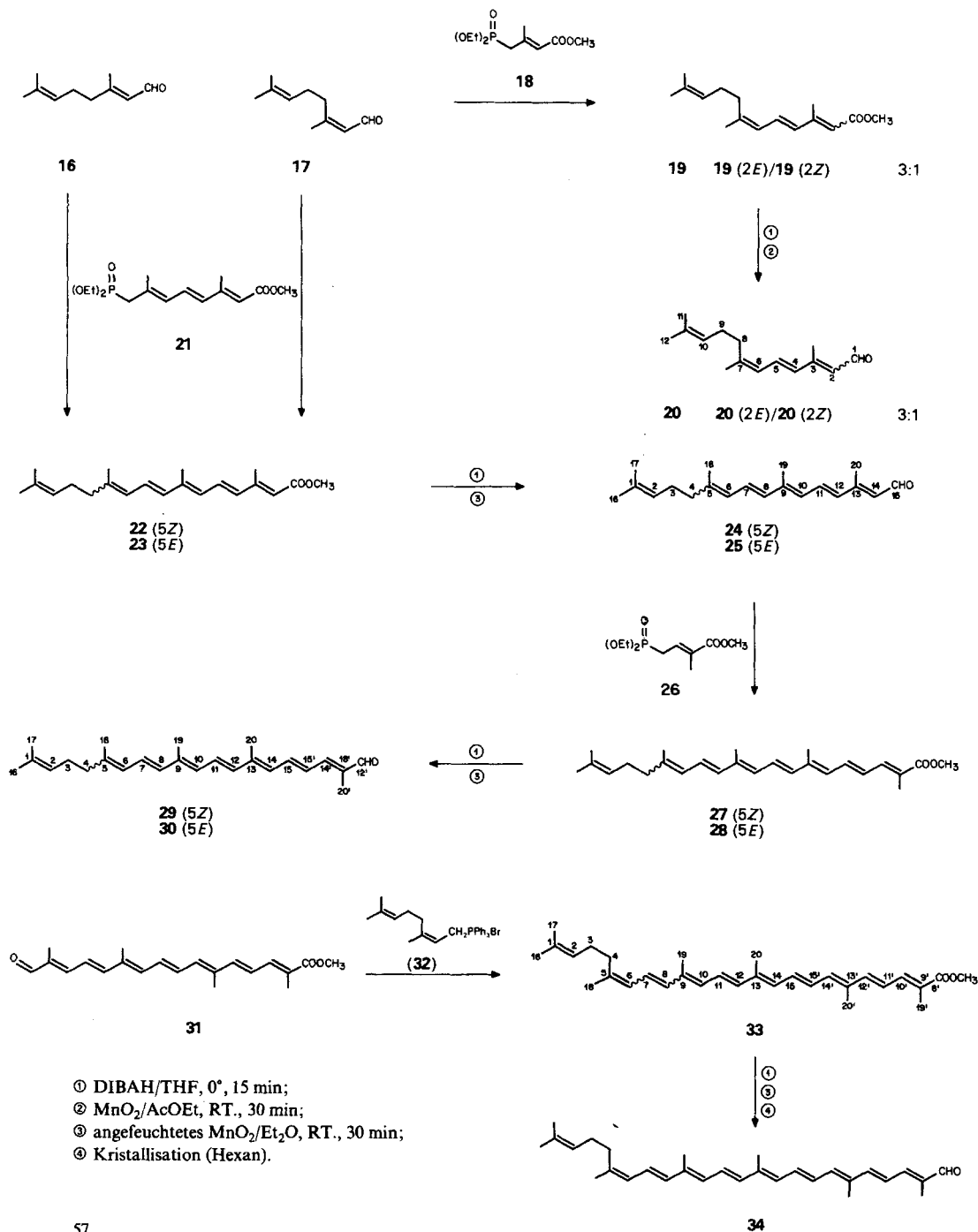
15

den (all-*E*)-Verbindungen nur sehr wenig unterscheiden (vgl. unsere Erfahrungen mit **5** und Rubixanthin [**4**]), ist auch anzunehmen, dass sie bisher als Naturprodukte übersehen worden sind.

In dieser Arbeit beschreiben wir Synthesen und Charakterisierung von offenkettigen und monocyclischen Carotinen mit (*Z*)-Konfiguration an der terminalen konjugierten Doppelbindung sowie der notwendigen Vergleichssubstanzen (s. *Formeln 6–15*).

**2. Syntheseplanung.** –Der Aufbau der Polyenkette wurde mit Hilfe von *Wittig*- und *Wittig-Horner*-Reaktionen in üblicher Art und Weise durchgeführt. Dabei mussten folgende Randbedingungen beachtet werden: *a*) *Wittig-Horner*-Reaktionen (mit Phosphonaten) verlaufen an Aldehyden stereoselektiv bezüglich der neugebildeten Doppelbindung und führen zu (*E*)-Isomeren, während *Wittig*-Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Yliden nicht stereoselektiv geführt werden können [6] [7]. *b*) Im Fall der *Wittig*- wie der *Wittig-Horner*-Reaktion isomerisieren sich Doppelbindungen, die zum anionischen Zentrum im Phosphor-Reagens konjugiert sind. Das Ausmass dieser Isomerisierung scheint von der Reaktionsdauer abzuhängen, weshalb sie für die relativ unreaktiven langkettigen Polyenaldehyde besonders ins Gewicht fällt [5] [8]. Es wurde vorgeschlagen [5] [8], diese Schwierigkeit durch Verwendung ungesättigter Phosphin-oxide als *Wittig*-Reagenzien zu umgehen. Diese Reagenzien sind stabiler gegen Isomerisierung als Phosphonium-Ylide oder Phosphonate, doch isomerisieren sie sich in Reaktionen mit längeren Polyenaldehyden ebenfalls [8]. Die meist mässigen Ausbeuten machen diese Variante zusätzlich unattraktiv. *c*) In ungesättigten Aldehyden wird während *Wittig*- und *Wittig-Horner*-Reaktionen keine Isomerisierung beobachtet [5] [8], obwohl dies – über eine Folge von *Michael*- und *retro-Michael*-Reaktionen – unter den Reaktionsbedingungen durchaus denkbar ist.

Schema 2



Im allgemeinen fallen daher Polyene, die mit Hilfe von *Wittig*- und *Wittig-Horner*-Reaktionen aufgebaut worden sind, als Isomerengemische an. Durch Kristallisation lässt sich aus solchen Gemischen meist das (all-*E*)-Isomer isolieren; fehlt dieses, kristallisiert die (5*Z*)- bzw. (5'*Z*)-Verbindung.

Es zeigte sich nun bei unseren Versuchen, dass (all-*E*)- und (5*Z*)- bzw. (5'*Z*)-Carotine mit  $\psi$ -Endgruppen in beliebigem Verhältnis Mischkristalle bilden können, wobei durch Umkristallisation meist die (all-*E*)-Komponente angereichert wird. Deshalb werden beim Versuch, (5*Z*)- bzw. (5'*Z*)-Carotine durch Umkristallisation zu reinigen, auch geringe Mengen (all-*E*)-Isomer angereichert, was dieser Reinigungsmethode Grenzen setzt.

Aus diesen Tatsachen ergaben sich für die Planung der Synthesen zwei Regeln: 1) Die (5*Z*)- oder (5'*Z*)-Doppelbindung musste für jeden Verknüpfungsschritt in der Aldehydkomponente der *Wittig*-Reaktion enthalten sein. 2) Der Syntheseweg musste über isomerenrein kristallisierende Zwischenstufen führen; so konnte verhindert werden, dass allzu komplexe Isomerengemische entstanden. Auf diese Weise konnten alle oben aufgeführten Carotine synthetisiert werden mit Ausnahme des (9*Z*)-Neurosporins (**11**) (vgl. Kap. 5).

**3. Synthese der Apo- $\psi$ -carotinale 20, 24, 25, 29, 30 und 34 (s. Schema 2).** – Verlängerung von (*Z*)-Citral (**17**) mit dem C<sub>5</sub>-Baustein **18** [9] ergab den C<sub>15</sub>-Ester **19** als (3:1)-Gemisch der (2*E*)- und (2*Z*)-Isomeren. (Sämtliche *Wittig-Horner*-Reaktionen wurden mit dem System KOH/THF nach [10] durchgeführt.) Er liess sich mit Standardverfahren zum Aldehyd **20** umsetzen. Auf die Trennung der (2*E*)- und (2*Z*)-Isomeren wurde verzichtet<sup>3</sup>).

Die C<sub>20</sub>-Ester **22** und **23** (als Isomerengemische beschrieben in [9]) wurden durch C<sub>10</sub>-Verlängerung von (*E*)- und (*Z*)-Citral (**16** bzw. **17**) mit dem Phosphonat **21**<sup>4</sup>) aufgebaut und konnten durch Kristallisation als reine Isomeren erhalten werden. Die daraus mit Standardmethoden synthetisierten Aldehyde **24** und **25** wurden ohne Reinigung weiterverwendet (kristallines **25** ist in [13] beschrieben, wahrscheinlich (all-*E*)-Isomer).

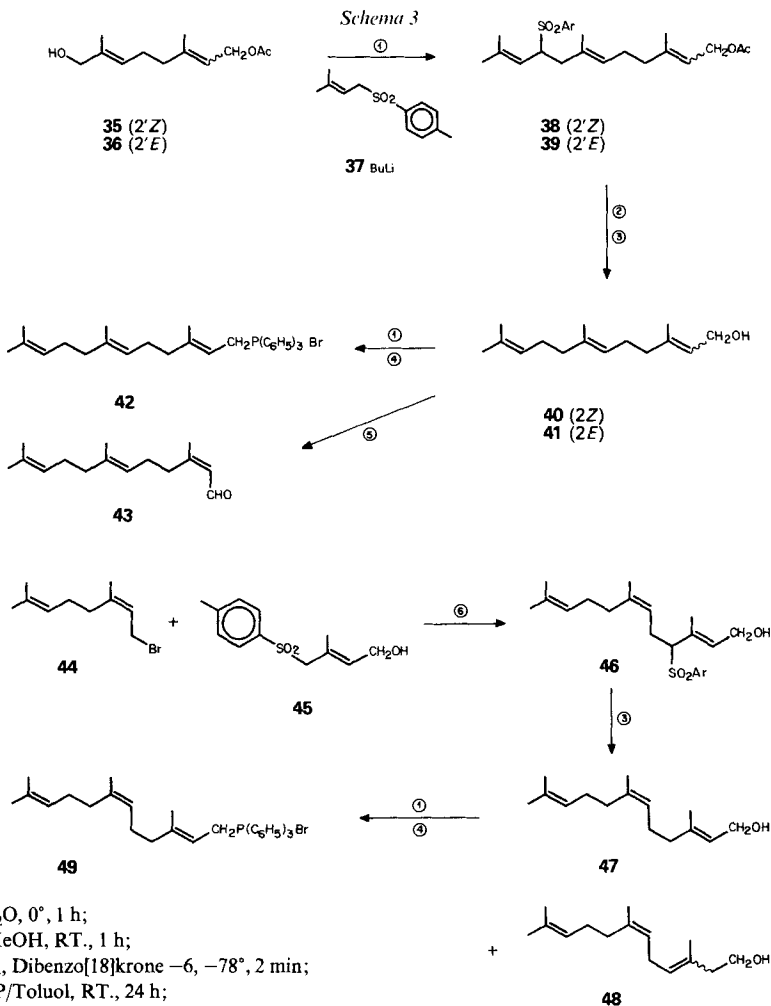
Verlängerung dieser Aldehyde **24** und **25** mit dem Phosphonat **26** [14] ergab die C<sub>25</sub>-Ester **27** und **28** wiederum in kristalliner Form als reine Isomeren. Die daraus hergestellten Aldehyde **29** und **30** wurden wiederum ohne Reinigung weiterverwendet (vgl. [13], über die Isomerenzusammensetzung des dort beschriebenen kristallinen Präparats lässt sich keine Aussage machen).

Durch Verlängerung von Crocetin-halbester **31** [15] mit (Neryl)triphenylphosphoniumbromid (**32**) [16] erhielten wir den C<sub>30</sub>-Ester **33** in Mischkristallen, bestehend aus den (5*Z*,7*E*)-, (5*Z*,7*Z*)- und (5*E*,7*E*)-Isomeren. Die gesuchte (5*Z*,7*E*)-Verbindung war die Hauptkomponente (75%, HPLC), liess sich aber durch Kristallisation nicht weiter anreichern. Nach dem Umsatz zum Aldehyd **34** wurde dagegen in geringer Ausbeute ein kristallines Präparat erhalten, das im HPLC einheitlich war (vgl. (all-*E*)-**34** in [17–19]).

**4. Synthese der isomerenreinen Farnesole 40, 41 und 47 (s. Schema 3).** – Zum Aufbau der Neurosporine **8–11** benötigten wir geeignete Derivate der Farnesole **40, 41** und **47**. Wir wählten zu deren Synthese die bewährte Methode der Sulfonalkylierung [20] [21] (zu anderen stereoselektiven Farnesolsynthesen vgl. [22]).

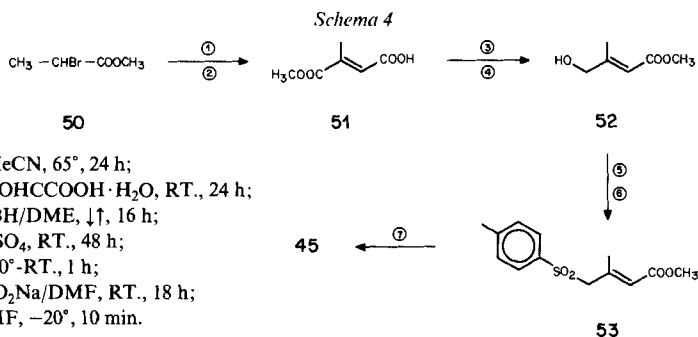
<sup>3</sup>) Zur Synthese der isomerenreinen (2*E*)-**19** und (2*E*)-**20** auf einem anderen Weg vgl. [11].

<sup>4</sup>) Die hier verwendete Synthese von **21** ist mit bisher nicht veröffentlichten Angaben in [12] erwähnt, ausführliche Vorschrift siehe *Exper. Teil* dieser Arbeit.



Die Verbindung **36**, aus Geraniol leicht zugänglich [23], wurde von *Sato* [24] als Synthon für den Aufbau isomerenreiner (all-*E*)-Polyprenole vorgeschlagen; wir setzten es über **39** zum (2*E*,6*E*)-Farnesol (**41**) um. Die aus Nerol zugängliche Verbindung **35** konnte in genau analoger Weise durch Alkylierung von **37** [25] ( $\rightarrow$ **38**) und anschließende Verseifung und Reduktion (nach [21]) zur Synthese von (2*Z*,6*E*)-Farnesol (**40**) verwendet werden. Die Derivate **42** und **43** wurden nach Standardverfahren hergestellt [27].

Durch Alkylierung des Hydroxysulfons **45** [26] mit Nerylbromid (**44**) [16] und Reduktion des entstehenden Sulfons **46** nach [21] erhielten wir (2*E*,6*Z*)-Farnesol (**47**) im Gemisch mit Regioisomeren **48**. Auf die Trennung des Gemischs wurde verzichtet; ein Vergleich mit nicht isomerenreinem Farnesol im Gaschromatographen zeigte, dass **47** das einzige vorhandene Farnesol-Isomere war. Bei der Weiterreaktion zum Phosphoniumsalz **49** reagierte nur das allylische **47** unter unseren Bedingungen [27].



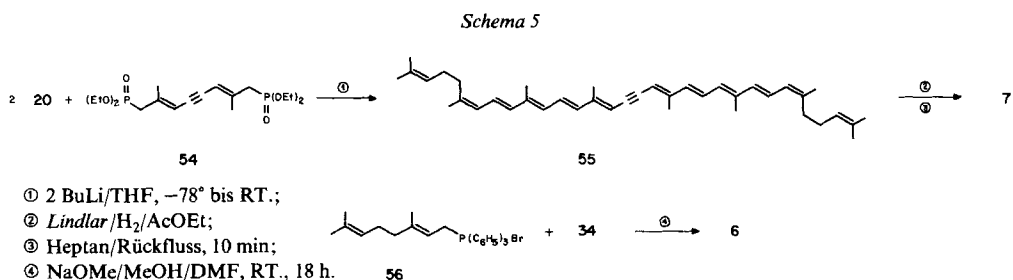
- ①  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/\text{MeCN}$ ,  $65^\circ$ , 24 h;  
 ②  $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ ,  $\text{OHCCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RT., 24 h;  
 ③  $\text{Na}(\text{MeO})_3\text{BH}/\text{DME}$ , ↓↑, 16 h;  
 ④  $\text{MeOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , RT., 48 h;  
 ⑤  $\text{PBr}_3/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ$ -RT., 1 h;  
 ⑥ *p*-Toluol- $\text{SO}_2\text{Na}/\text{DMF}$ , RT., 18 h;  
 ⑦  $\text{DIBALH}/\text{THF}$ ,  $-20^\circ$ , 10 min.

Unser neuer Weg zum Sulfon **45** macht – im Gegensatz zu den Literaturverfahren [26] – auf keiner Stufe eine Isomerentrennung nötig. Aus dem Brompropionsäureester **50** (s. *Schema 4*) wurde zunächst das Phosphoniumsalz hergestellt und dieses ohne Aufarbeitung mit Glyoxylsäure-monohydrat umgesetzt zum (*E*)-Säureester **51**. Dieser wurde mit Natriumtrimethoxyborhydrid nach [28] reduziert und wiederum ohne Aufarbeitung direkt nach *Fischer* verestert zum Hydroxyester **52**). Das Sulfon **53** wurde daraus nach Standardverfahren gewonnen; Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (*DIBAH*) führte zum Sulfon **45**.

**5. Herstellung der Carotine 6–15** (s. *Schema 5, 6 und 7*). – (*SZ,5'Z*)-Lycopin (**7**) wurde durch Reaktion des  $\text{C}_{15}$ -Aldehyds **20** mit dem acetylenischen Mittelstück **54** [32] und anschließende selektive Hydrierung und Isomerisierung des Didehydrolycopins **55** gewonnen (*Schema 5*). Sowohl **7** wie **55** waren kristallin und besaßen eine Isomerenreinheit von ca. 85% (die Verunreinigung war das (mono-*Z*)-Isomere **6**). (*SZ*)-Lycopin (**6**) wurde durch *Wittig*-Reaktion des  $\text{C}_{30}$ -Aldehyds **34** mit (Geranyl)triphenylphosphoniumbromid (**56**) [16] erhalten.

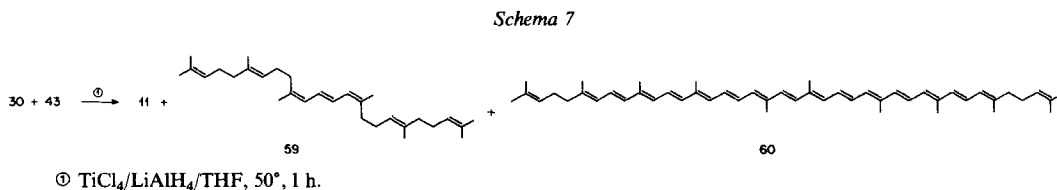
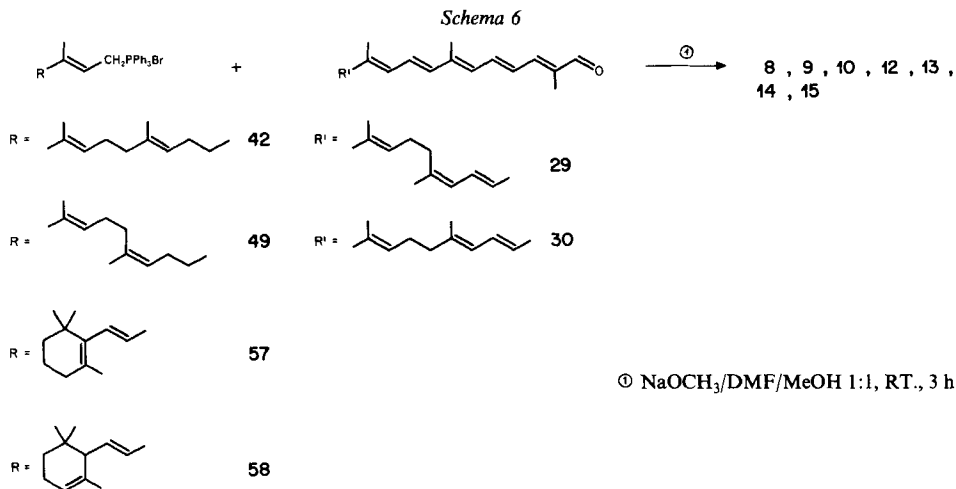
Versuche, asymmetrische Carotine durch stufenweise Verknüpfung von **54** mit zwei verschiedenen Aldehyden zu erhalten, schlugen fehl.

Die Neurosporine **8–10**, und die monocyclischen Carotine **12–15** wurden alle nach dem Schema  $\text{C}_{15} + \text{C}_{25}$  mit Hilfe von *Wittig*-Reaktionen aus den Phosphoniumsalzen **42**, **49**, **57** [33] und **58** [13] und den Aldehyden **29** und **30** aufgebaut (*Schema 6*). Alle Produkte waren kristallin; in gewissen Fällen führte der Versuch, durch weitere Umkristallisation zu reinigen, zur Abnahme des Anteils der Hauptkomponente (s. *Exper. Teil*).



- ① 2 BuLi/THF,  $-78^\circ$  bis RT.;  
 ② Lindlar/ $\text{H}_2$ /AcOEt;  
 ③ Heptan/Rückfluss, 10 min;  
 ④ NaOMe/MeOH/DMF, RT., 18 h.

<sup>5)</sup> Vgl. den in [29] beschriebenen anderen Weg; frühere Hinweise auf das neue Verfahren s. *Fussnote 4* in [30] und *Fussnote 9* in [31].



(9*Z*)-Neurosporin (**11**) wurde mit Hilfe der reduktiven Aldehyd-Dimerisierung nach *Mukaiyama* [34] aus den Aldehyden **30** und **43** hergestellt (*Schema 7*). Die dabei anfallenden symmetrischen Nebenprodukte **59** und **60** konnten durch Chromatographie an Magnesiumoxid abgetrennt werden. Schon das rohe Produkt **11** besass eine gute Isomerenreinheit (HPLC).

**6. Charakterisierung der Produkte.** – UV/VIS- (s. *Tab. 1*), IR- und Massenspektren der (*5Z*)- und der (*all-E*)-Isomeren sind jeweils identisch. (Da nicht alle Produkte völlig von (*in chain-Z*)-Isomeren befreit werden konnten, sind geringe Differenzen in einzelnen Fällen gemessen worden.)

Schmelzpunkte sind kein gutes Kriterium zur Unterscheidung. Sie liegen oft nahe beieinander (s. *Tab. 1*). Ausserdem scheinen verschiedene Kristallmodifikationen je nach Kristallisationsbedingungen aufzutreten. Auffälligstes Beispiel ist hier das (*all-E*)-Neurosporin (**9**), dessen Schmelzpunkt in der Literatur [14] mit 114–115° angegeben wird. Wir fanden für unsere Kristalle 98–99°. Von  $\beta,\psi$ -Carotin (**13**) sind in der Literatur recht verschiedene Schmelzpunkte zu finden, zum Teil in ein und derselben Arbeit [37]. Es könnte sich aber durchaus auch in all diesen Fällen um Mischkristalle mit unterschiedlichen Anteilen an (*5Z*)-Isomer gehandelt haben.

Zur sicheren Unterscheidung der Isomere eignen sich nur NMR-Spektren und HPLC. Die Zuordnung der 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren bereitete keine Schwierigkeiten. Mit Hilfe des Datenmaterials, das *Englert* [38] [39] bereitgestellt hat, konnten die Signale durch Spektrenvergleich zugeordnet werden. Im Falle des (*all-E*)-Neurosporins (**9**) wurde diese Zuordnung durch Entkopplungsexperimente bestätigt. Die Zuordnung

Tab. 1. Schmelzpunkte und UV/VIS-Daten (Hexan) der Carotine 6-15

Lycopine	Neurosporine			$\beta$ , $\psi$ -Carotine			$\epsilon$ , $\psi$ -Carotine				
	6 (5Z)	7 (5Z,5'Z)	64 (all-E) (nach [35])	9 (all-E)	8 (5'Z)	10 (5Z)	11 (9Z)	13 (all-E)	12 (5'Z)	15 (all-E)	14 (5'Z)
<i>Schmp.</i>	148-149°	137-139°	175° [36]	98-99°	93-95°	91-92°	74-75°	146-148°	135-136°	145-146°	134-135°
<i>UV/VIS-Daten</i>											
499 (max., 146 500)	502 (max., 144 000)	500 (150 000)	467 (max., 149 700)	466 (max., 142 300)	467 (max., 156 400)	466 (max., 154 000)	466 (max., 154 000)	487 (max., 129 000)	488 (max., 133 000)	485 (max., 146 700)	485 (max., 144 400)
485 (min., 93 200)	487 (min., 85 700)		454 (min., 76 500)	453 (min., 73 000)	454 (min., 79 300)	453 (min., 79 000)	453 (min., 79 000)	473 (min., 102 000)	474 (min., 104 900)	470 (min., 96 100)	469 (min., 95 200)
468 (max., 162 800)	470 (max., 156 600)	469 (170 000)	438 (max., 150 300)	437 (max., 142 200)	438 (max., 155 100)	437 (max., 152 000)	437 (max., 152 000)	457 (max., 146 000)	458 (max., 149 000)	454 (max., 162 900)	453 (max., 161 600)
451 (min., 100 000)	453 (min., 91 300)		423 (min., 82 500)	422 (min., 78 000)	423 (min., 84 200)	422 (min., 84 000)	422 (min., 84 000)	439 (min., 97 000)	440 (min., 98 300)	438 (min., 94 400)	438 (min., 94 000)
442 (max., 109 000)	443 (max., 102 700)	443 (117 000)	414 (max., 100 000)	413 (max., 91 500)	414 (max., 99 100)	413 (max., 97 000)	413 (max., 97 000)	432 (max., 99 000)	433 (max., 100 500)	428 (max., 105 800)	428 (max., 105 300)
420 (sh, 58 300)	422 (sh, 54 500)		394 (sh, 49 300)	394 (sh, 46 000)	394 (sh, 49 600)	394 (sh, 47 000)	394 (sh, 47 000)	412 (sh, 54 300)	412 (sh, 55 300)	410 (sh, 56 300)	410 (sh, 55 800)
360 (max., 10 600)	362 (max., 10 300)		331 (max., 9600)	330 (max., 8900)	331 (max., 10 500)	330 (max., 9000)	330 (max., 9000)	350 (max., 8600)	350 (max., 8700)	345 (max., 10 300)	345 (max., 9800)
293 (max., 41 000)	295 (max., 37 700)		267 (max., 28 300)	266 (max., 25 800)	267 (max., 29 700)	265 (max., 25 000)	265 (max., 25 000)	279 (max., 29 000)	280 (max., 27 700)	279 (max., 40 100)	279 (max., 37 500)



von CH<sub>2</sub>(4) (*t*) und CH<sub>2</sub>(3) (*dt*) in den (5*Z*)- und (5'*Z*)-Isomeren erfolgte aufgrund der Multiplizitäten. Die Daten sind in *Tab. 2* zusammengefasst. Im Falle des Neurosporins muss nicht nur zwischen (all-*E*)- und (5'*Z*)-Isomer **9** bzw. **8** differenziert werden, sondern man muss diese auch von (5*Z*)- und (9*Z*)-Neurosporin **10** bzw. **11** unterscheiden können. Dies ist, wie *Tab. 2* zeigt, eindeutig möglich (Unterschiede bei CH<sub>3</sub>(18), CH<sub>2</sub>(3) und CH<sub>2</sub>(4) im Fall des (5*Z*)-Isomeren (**10**), bei CH<sub>3</sub>(17), CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20) und H–C(12) für das (9*Z*)-Neurosporin (**11**)).

Im Gegensatz zu den Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind diejenigen der olefinischen C-Atome von der elektronischen Natur des gesamten Chromophors abhängig. Daher konnten die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von β,ψ- und ε,ψ-Carotin nicht vollständig interpretiert werden (s. *Tab. 3*). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (all-*E*)-Lycopin (**64**) ist publiziert [38]. Mit dessen Hilfe konnten in den Spektren der beiden isomeren Lycopine **6** und **7** alle Linien zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (all-*E*)-Neurosporin (**9**) konnte getroffen werden, indem eine Arbeit von Pfander und Vögeli [40] herangezogen wurde (s. *Fig. 1*).

Diese hatten die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren einer Reihe synthetischer C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe (**61–63**) zuordnen können. Der +*I*-Effekt einer Alkylgruppe an einem Polyensystem übt auf die C-Atome in β-, δ-, ...-Stellung einen beschirmenden Effekt aus, auf die Atome in γ-, ε-, ...-Stellung hingegen fast keinen Effekt. Wird in der Reihe von **61** nach **63** eine Doppelbindung zusätzlich eingeführt, entspricht dies dem Wegfall einer Alkylgruppe. Dies führt also zur Entschirmung (d. h. Tieffeldverschiebung) der Atome in β-, δ-, ...-Stellung. Dagegen werden die Verschie-

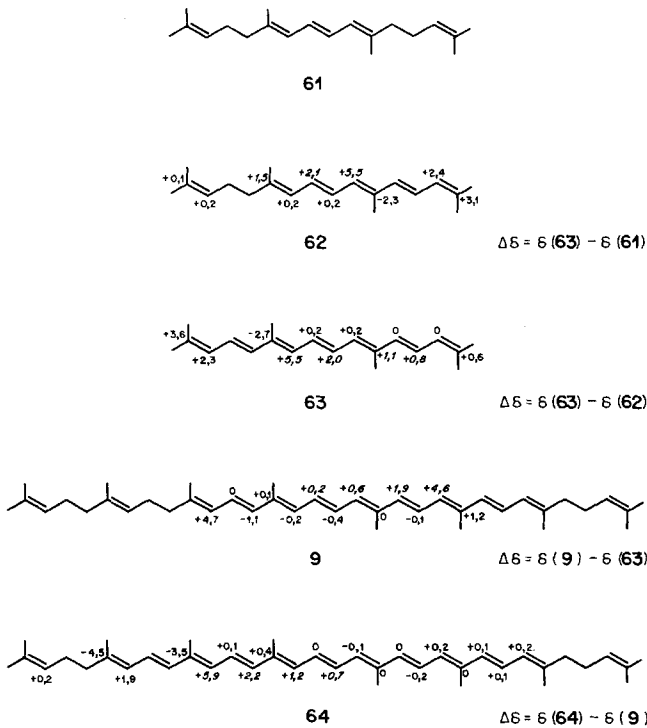


Fig. 1. Zur Zuordnung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von Neurosporin (**9**)

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Carotine 6-15 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>). Chemische Verschiebung δ in ppm bezogen auf TMS; in Klammern Multiplizität und Kopplungskonstanten in Hz; kursiv: Unterschiede zum (all-E)-Isomer.

H-Atome	Lycopine				Neurosporine				β,ψ-Carotine				ε,ψ-Carotine	
	64 (all-E) (nach [38])	6 (5Z)	7 (5Z, 5'Z)	9 (all-E)	8 (5'Z)	10 (5Z)	11 (9Z)	13 (all-E)	12 (5'Z)	15 (all-E)	14 (5'Z)			
H-C(2)	5,11 (m)	5,20 (m)	5,15 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	1,475 (m)	1,475 (m)	1,18, 1,46 (2m)	1,21, 1,48 (2m)			
H-C(3)	2,11 (m)	2,11 (m)	2,120 (dt, J = 7,7)	2,13 (m)	2,138 (m)	2,053 (m)	2,12 (m)	1,62 (m)	1,62 (m)	2,03 (m)	2,03 (m)			
H-C(4)	2,11 (m)	2,235 (t, J = 7)	2,237 (t, J = 7)	2,086 (t, J = 7)	2,086 (m)	2,053 (m)	2,063 (t, J = 7)	2,031 (m)	2,032 (m)	5,42 (m)	5,421 (m)			
H-C(6)	5,95 (d, J = 11,4)	5,945 (d, J = 11)	5,942 (d, J = 11)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	-	-	2,194 (d, J = 9)	2,194 (d, J = 9)			
H-C(7)	6,49 (dd, J = 11,4, 15)	6,490 (dd, J = 11, 15)	6,488 (dd, J = 11, 15)	2,13 (m)	2,138 (m)	2,125 (m)	2,12 (m)	6,16 (m)	6,16 (m)	5,538 (dd, J = 9, 16)	5,538 (dd, J = 9, 16)			
H-C(8)	6,25 (d, J = 15)	6,220 (d, J = 15)	6,220 (d, J = 15)	2,13 (m)	2,138 (m)	2,125 (m)	2,254 (t, J = 7)	6,16 (m)	6,16 (m)	6,120 (d, J = 16)	6,120 (d, J = 16)			
H-C(10)	6,19 (d, J = 11,5)	6,185 (d, J = 12)	6,178 (d, J = 11)	5,964 (d, J = 11)	5,968 (d, J = 10)	5,964 (d, J = 11)	5,959 (d, J = 11)	6,16 (m)	6,16 (m)	6,137 (d, J = 11)	6,136 (d, J = 12)			
H-C(11)	6,64 (dd, J = 11,5, 14,8)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,507 (dd, J = 11, 15) <sup>a</sup>	6,515 (dd, J = 11, 15) <sup>a</sup>	6,508 (dd, J = 11, 15) <sup>a</sup>	6,508 (dd, J = 11, 15) <sup>a</sup>	6,65 (m)	6,66 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)			
H-C(12)	6,35 (d, J = 14,8)	6,353 (d, J = 15)	6,350 (d, J = 15)	6,248 (d, J = 15)	6,248 (d, J = 16)	6,251 (d, J = 15)	6,223 (d, J = 15)	6,365	6,363	6,352 (d, J = 15)	6,352 (d, J = 15)			
H-C(14)	6,23 (m)	6,24 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,26 (m)	6,26 (m)	6,26 (m)	6,26 (m)			
H-C(15)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,62 (m)	6,62 (m)	6,62 (m)	6,65 (m)	6,66 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)			

CH <sub>3</sub> (16)	1,69 (s)	1,687 (s)	1,688 (s)	1,699 (s)	1,700 (s)	1,700 (s)	1,700 (s)	1,697 (s)	1,040 (s)	1,040 (s)	0,915 (s)
CH <sub>3</sub> (17)	1,62 (s)	1,624 (s)	1,625 (s)	1,625 (s)	1,627 (s)	1,626 (s)	1,626 (s)	1,600 (s) <sup>b)</sup>	1,040 (s)	1,040 (s)	0,833 (s)
CH <sub>3</sub> (18)	1,82 (s)	1,819 (s)	1,825 (s)	1,825 (s)	1,827 (s)	1,700 (s)	1,632 (s) <sup>b)</sup>		1,729 (s)	1,729 (s)	1,597 (s)
CH <sub>3</sub> (19)	1,97 (s)	1,953 (s)	1,953 (s)	1,830 (s)	1,835 (s)	1,829 (s)	1,838 (s)		1,983 (s)	1,983 (s)	1,923 (s)
CH <sub>3</sub> (20)	1,97 (s)	1,968 (s)	1,968 (s)	1,959 (s)	1,961 (s)	1,960 (s)	1,945 (s)		1,981 (s)	1,983 (s)	1,976 (s)
CH <sub>3</sub> (20')	1,97 (s)	1,968 (s)	1,968 (s)	1,975 (s)	1,973 (s)	1,975 (s)	1,973 (s)		1,981 (s)	1,983 (s)	1,976 (s)
CH <sub>3</sub> (19')	1,97 (s)	1,968 (s)	1,953 (s)	1,975 (s)	1,967 (s)	1,975 (s)	1,973 (s)		1,981 (s)	1,964 (s)	1,964 (s)
CH <sub>3</sub> (18')	1,82 (s)	1,819 (s)	1,825 (s)	1,830 (s)	1,835 (s)	1,829 (s)	1,829 (s)		1,831 (s)	1,838 (s)	1,838 (s)
CH <sub>3</sub> (17')	1,62 (s)	1,614 (s)	1,625 (s)	1,625 (s)	1,625 (s)	1,626 (s)	1,624 (s)		1,626 (s)	1,637 (s)	1,637 (s)
CH <sub>3</sub> (16')	1,69 (s)	1,687 (s)	1,688 (s)	1,699 (s)	1,700 (s)	1,700 (s)	1,697 (s)		1,700 (s)	1,699 (s)	1,699 (s)
H-C(15')	6,23 (m)	6,24 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,62 (m)	6,62 (m)	6,62 (m)		6,65 (m)	6,66 (m)	6,63 (m)
H-C(14')	6,35	6,353	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)	6,25 (m)		6,26 (m)	6,26 (m)	6,26 (m)
H-C(12')	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 14,8)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,350	6,361	6,359	6,361	6,360		6,365	6,363	6,361
H-C(11')	6,64	6,63 (m)	6,63 (m)	6,63 (m)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 15)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,63 (m)	6,63 (m)	6,65 (m)	6,66 (m)	6,63 (m)
	14,8)				( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,5,						
H-C(10')	6,19	6,185	6,178	6,192	6,187	6,197	6,190		6,192	6,188	6,189
H-C(8')	6,25	6,249	6,220	6,259	6,231	6,259	6,259		( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	6,232
H-C(7')	6,49	6,490	6,488	6,497	6,499	6,497	6,496		( <i>d</i> , <i>J</i> = 15)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,502
	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,4,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,		( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,	( <i>dd</i> , <i>J</i> = 11,
	15)	15)	15)	15) <sup>a)</sup>	15) <sup>a)</sup>	15) <sup>a)</sup>	15) <sup>a)</sup>		15)	15)	15)
H-C(6')	5,95	5,952	5,942	5,964	5,953	5,964	5,959		5,964	5,954	5,954
H-C(4')	2,11 (m)	2,11 (m)	2,237	2,13 (m)	2,247	2,125 (m)	2,12 (m)		( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	2,247
	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11,4)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)	( <i>d</i> , <i>J</i> = 11)		2,125 (m)	2,247	2,12 (m)
H-C(3')	2,11 (m)	2,11 (m)	2,120	2,13 (m)	( <i>t</i> , <i>J</i> = 7)	2,138 (m)	2,12 (m)		2,125 (m)	2,128	( <i>t</i> , <i>J</i> = 7)
			( <i>dt</i> , <i>J</i> = 7, 7)						2,125 (m)	2,128	2,128
H-C(2')	5,11 (m)	5,20 (m)	5,15 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)	5,12 (m)		5,12 (m)	5,12 (m)	( <i>dt</i> , <i>J</i> = 7, 7)
									5,16 (m)	5,16 (m)	5,16 (m)

<sup>a)</sup><sup>b)</sup> Zuordnungen vertauschbar.

Tab. 3.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Carotine 6-15 (in  $\text{CDCl}_3$ ). Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS; in Klammern: Multiplizität im 'off-resonance'-Spektrum; kursiv: Unterschiede zum (all-E)-Isomer.

C-Atome	Lycopine		Neurosporine					$\beta,\psi$ -Carotone				$\epsilon,\psi$ -Carotone	
	64 (all-E) nach [38]	7 (5Z,5'Z) (50 MHz)	9 (all-E) (100 MHz)	8 (5'Z) (100 MHz)	10 (5Z) (100 MHz)	11 (9Z) (100 MHz)	13 (all-E) (100 MHz)	12 (5'Z) (100 MHz)	15 (all-E) (100 MHz)	14 (5'Z) (100 MHz)			
C(1)	131,64 (s) ca. 131,63 (s)	132,0 (s)	131,60 (s)	131,60 (s)	131,77 (s)	131,68 (s)	34,28 (s)	34,31 (s)	32,58 (s)	32,58 (s)			
C(2)	124,12 (d)	124,07 (d)	123,8 (d)	124,09 (d)	123,88 (d)	123,76 (d)	39,70 (t)	39,78 (t)	31,84 (t)	31,84 (t)			
C(3)	26,83 (t)	26,6 (t)	26,64 (t)	26,68 (t)	26,55 (t)	26,70 (t)	19,29 (t)	19,32 (t)	23,16 (t)	23,16 (t)			
C(4)	40,30 (t)	32,90 (t)	32,7 (t)	39,75 (t)	31,94 (t)	39,71 (t)	33,12 (t)	33,15 (t)	120,83 (d)	120,83 (d)			
C(5)	139,30 (s)	139,80 (s)	134,90 (s)	134,99 (s)	135,25 (s)	135,08 (s)	137,94 (s)	138,00 (s)	134,51 (s)	134,51 (s)			
C(6)	125,94 (d)	126,56 (d)	126,4 (d)	123,89 (d)	124,56 (d)	124,34 (d)	137,94 (s)	138,00 (s)	55,02 (d)	55,02 (d)			
C(7)	124,87 (d)	124,80 (d)	124,6 (d)	26,73 (t)	26,82 (t)	26,70 (t)							
C(8)	135,54 (d)	135,15 (d)	135,1 (d)	40,24 (t)	40,26 (t)	32,78 (t)							
C(9)	136,15 (s)	136,23 (s)	136,1 (s)	139,65 (s)	139,74 (s)	139,85 (s)	135,98 (s)	135,99 (s)					
C(10)	131,64 (d)	131,63 (d)	131,5 (d)	125,77 (d)	125,89 (d)	125,63 (d)							
C(11)	125,21 (d)	125,23 (d)	125,1 (d)	125,08 (d)	125,10 (d)	124,99 (d)							
C(12)	137,46 (d)	137,51 (d)	137,3 (d)	135,31 (d)	135,25 (d)	135,08 (d)							
C(13)	136,54 (s)	136,61 (s)	136,5 (s)	136,00 (s)	136,00 (s)	135,97 (s)							
C(14)	132,71 (d)	132,71 (d)	132,6 (d)	131,55 (d)	131,49 (d)	131,56 (d)	129,32 (s)	129,33 (s)					
C(15)	130,17 (d)	130,16 (d)	130,0 (d)	130,14 (d)	130,16 (d)	130,12 (d)							
C(16)	25,66 (g)	25,77 (g)	25,8 (g)	25,66 (g)	25,63 (g)	25,66 (g)	28,98 (g)	28,99 (g)	27,09 (g)	27,08 (g)			
C(17)	17,70 (g)	17,77 (g)	17,7 (g)	17,68 (g)	17,64 (g)	17,72 (g)	28,98 (g)	28,99 (g)	27,65 (g)	27,63 (g)			
C(18)	16,97 (g)	24,21 (g)	24,2 (g)	16,01 (g)	15,95 (g)	23,41 (g)	21,74 (g)	21,72 (g)	23,05 (g)	23,03 (g)			
C(19)	12,90 (g)	12,90 (g)	12,9 (g)	16,95 (g)	16,96 (g)	24,13 (g)	12,77 (g)	12,78 (g)	13,14 (g)	13,13 (g)			
C(20)	12,81 (g)	12,90 (g)	12,8 (g)	12,76 (g)	12,78 (g)	12,75 (g)	12,77 (g)	12,78 (g)	12,89 (g)	12,88 (g)			
C(20')	12,81 (g)	12,90 (g)	12,8 (g)	12,80 (g)	12,81 (g)	12,82 (g)	12,77 (g)	12,78 (g)	12,81 (g)	12,80 (g)			
C(19')	12,90 (g)	12,90 (g)	12,9 (g)	12,88 (g)	12,81 (g)	12,87 (g)	12,77 (g)	12,78 (g)	12,78 (g)	12,80 (g)			
C(18')	16,97 (g)	17,03 (g)	24,2 (g)	16,95 (g)	24,10 (g)	16,95 (g)	16,93 (g)	24,09 (g)	16,97 (g)	24,11 (g)			
C(17')	17,70 (g)	17,77 (g)	17,7 (g)	17,68 (g)	17,64 (g)	17,72 (g)	17,67 (g)	17,68 (g)	17,70 (g)	17,64 (g)			
C(16')	25,66 (g)	25,77 (g)	25,8 (g)	25,66 (g)	25,63 (g)	25,66 (g)	25,66 (g)	25,66 (g)	25,68 (g)	25,68 (g)			
C(15')	130,17 (d)	130,16 (d)	130,0 (d)	129,49 (d)	129,54 (d)	129,45 (d)							
C(14')	132,71 (d)	132,71 (d)	132,6 (d)	132,61 (d)	132,59 (d)	132,63 (d)	136,49 (s)	136,47 (s)	135,59 (s)	136,47 (s)			
C(13')	136,54 (s)	136,61 (s)	136,5 (s)	136,51 (s)	136,50 (s)	136,46 (s)							
C(12')	137,64 (d)	137,51 (d)	137,3 (d)	137,43 (d)	137,42 (d)	137,42 (d)							
C(11')	125,21 (d)	125,23 (d)	125,1 (d)	124,96 (d)	125,00 (d)	124,91 (d)							
C(10')	131,64 (d)	131,63 (d)	131,5 (d)	131,46 (d)	131,49 (d)	131,41 (d)	131,56 (d)	131,49 (d)	131,57 (d)	131,48 (d)			
C(9')	136,15 (s)	136,23 (s)	136,1 (s)	136,13 (s)	136,17 (s)	136,09 (s)	136,08 (s)	136,10 (s)	136,14 (s)	136,13 (s)			
C(8')	135,54 (d)	135,49 (d)	135,1 (d)	135,44 (d)	135,22 (d)	135,44 (d)	135,43 (d)	135,43 (d)	135,43 (d)	135,18 (d)			
C(7')	124,87 (d)	124,89 (d)	124,6 (d)	124,74 (d)	124,66 (d)	124,71 (d)	124,77 (d)	124,67 (d)	124,82 (d)	124,69 (d)			
C(6')	125,94 (d)	125,83 (d)	126,4 (d)	125,77 (d)	126,64 (d)	125,63 (d)	125,78 (d)	126,64 (d)	125,81 (d)	126,61 (d)			
C(5')	139,30 (s)	139,55 (s)	139,8 (s)	139,36 (s)	139,53 (s)	139,48 (s)	139,35 (s)	139,35 (s)	139,43 (s)	139,63 (s)			
C(4')	40,30 (t)	40,32 (t)	40,24 (t)	40,24 (t)	40,21 (t)	40,22 (t)	40,23 (t)	40,23 (t)	40,26 (t)	40,26 (t)			
C(3')	26,83 (t)	26,89 (t)	26,6 (t)	26,83 (t)	26,93 (t)	26,70 (t)	26,70 (t)	26,70 (t)	26,75 (t)	26,91 (t)			
C(2')	124,12 (d)	124,07 (d)	123,9 (d)	124,00 (d)	124,09 (d)	123,88 (d)	123,99 (d)	124,06 (d)	124,03 (d)	124,05 (d)			
C(1')	131,64 (s)	131,63 (s)	131,6 (s)	131,60 (s)	131,52 (s)	131,68 (s)	131,64 (s)	131,90 (s)	131,71 (s)	131,95 (s)			

bungen in  $\gamma$ -,  $\epsilon$ -, ...-Stellung nur sehr wenig verändert; s. Fig. 1. Die  $\Delta\delta$ -Werte für Neurosporin (9) und (all-*E*)-Lycopin (64) [38] zeigen, dass die Reihe im gleichen Sinn fortgesetzt werden kann. Mit Hilfe dieser Argumente und des Vergleichs mit den bekannten Spektren von 63 und Lycopin (64) liessen sich alle Signale im Spektrum von 9 zuordnen.

Die Zuordnung der aliphatischen Signale aller  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte ohne Probleme durch Vergleich mit publizierten Spektren von Lycopin [38],  $\beta,\beta$ -Carotin,  $\beta,\epsilon$ -Carotin,  $\alpha$ -Ionon,  $\beta$ -Ionon und Farnesol [41] [42] (s. Tab. 3).

Der paarweise Vergleich aller synthetisierten Isomere führte auf Inkremente ( $\Delta\delta$ ) für den Unterschied zwischen der (all-*E*)- und der (5*Z*)- $\psi$ -Endgruppe. Diese Werte stimmen für alle Isomerenpaare recht genau<sup>6)</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum legen die signifikanten  $\Delta\delta$ -Werte an soweit entfernten Kernen wie  $\text{CH}_3(17)$  oder  $\text{CH}_3(19)$  den Schluss nahe, dass im (5*Z*)-Isomeren eine 'ringförmige' Konformation bevorzugt vorliegt, die durch ( $\pi$ - $\pi$ )-Wechselwirkungen von der Kette auf die 1,2-Doppelbindung stabilisiert wird. Die Protonen an C(4) würden in einer solchen Konformation 'exocyclisch' zu liegen kommen, was ihren auffallend hohen  $\Delta\delta$ -Wert erklären könnte; s. Fig. 2. Der von C(7) ausgehende  $\gamma$ -Effekt verschiebt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wie erwartet im (5*Z*)-Isomeren C(4) nach hohem, C(18) nach tiefem Feld. Der auffallende Effekt an C(1) und C(19) stützt die Vermutung einer 'Ringkonformation'. Im (9*Z*)-Neurosporin (11) zeigten sich analoge Effekte wie bei der (5*Z*)- $\psi$ -Endgruppe.

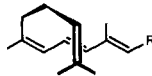
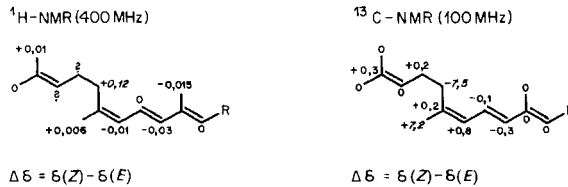


Fig. 2. Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen (5*E*)- und (5*Z*)- $\psi$ -Endgruppe im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum; mögliche Konformation der (5*Z*)- $\psi$ -Endgruppe.

Eine Zusammenstellung der HPLC-Daten erscheint in der folgenden Arbeit [43].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, den Serviceabteilungen des Instituts für Spektren und Analysen, Herrn Dr. S. Paust von der Fa. BASF und den Herren Dres. H. Mayer und R. K. Müller von der Fa. Hoffmann-La Roche & Co. AG, für die Überlassung wertvoller Zwischenprodukte sowie Herrn PD Dr. P. Ruedi und Frau dipl. chem. Edith Märki-Fischer für Hilfe bei der HPLC.

<sup>6)</sup> Einzelne Unstimmigkeiten entstehen dort, wo Signale wegen Überlagerung nicht genügend genau ablesbar sind oder – im Falle der Lycopine – beim Vergleich mit Literaturwerten. Nur  $\Delta\delta$ -Werte  $\geq 0,01$  ( $^1\text{H}$ -NMR) und  $\Delta\delta \geq 0,1$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR) wurden berücksichtigt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Arbeitstechniken und Geräte s. [44].  $MnO_2$  wurde von *Merck* bezogen. Angefeuchtetes  $MnO_2$  mit 5%  $H_2O$  geschüttelt und 24 h stehen gelassen. GC: *Carlo Erba Fractovap, Modell G1*, Typ *AID* mit Flammenionisationsdetektor und  $H_2$  als Trägergas, Glaskapillaren nach *Grob* [45], 26 m  $\times$  0,31 mm, *SE 52*, 2%. HPLC: System A: *Spherisorb ODS-5*, MeCN/THF 92:8, Fluss 1 ml/min; System B: *Spherisorb NH<sub>2</sub>-5*, Hexan/Et(i-Pr)<sub>2</sub>N 99,9:0,1, Fluss 0,5 ml/min; alle Lsgm. für die HPLC wurden bei *Fluka* in der Qualität *puriss.* bezogen und direkt eingesetzt. Säulenchromatographie: Aluminiumoxid: *Woelm Pharma GmbH & Co.*, neutral, nach Vorschrift durch Wasserzusatz auf die verschiedenen Aktivitätsstufen nach *Brockmann* gebracht; Kieselgel: *Merck* Kieselgel 60, Korngröße 0,040–0,063 mm; desaktiviertes Kieselgel: mit 10%  $H_2O$  versetzt und 24 h stehen gelassen [46].

1. (2*EZ*,4*E*,6*Z*)-3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraensäure-methylester (**19**). Eine Lsg. von 2 g (13,1 mmol) (Z)-Citral (**17**) und 6,5 g (26 mmol) 4-Diäthoxyphosphoryl-3-methyl-2-butensäure-methylester (**18**) [9] in 40 ml THF wurde bei 0° zu einer gut gerührten Suspension von 7,3 g (130 mmol) gepulvertem KOH in 80 ml THF getropft. Dann wurde 3 h bei 0° weitergerührt. Man goss den Ansatz auf halbges. NaCl-Lsg. und verdünnte mit  $Et_2O$ . Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt und die  $H_2O$ -Phase noch 3mal ausgeäthert. Die  $Et_2O$ -Phasen wurden vereinigt und 3mal mit ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Chromatographie des erhaltenen Öles an Kieselgel mit Petroläther (60–80°)/ $Et_2O$  7:3 ergab 2,67 g (82%) **19** als gelbliches Öl. UV (EtOH): 311 (qual.). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ): 1,57 (s,  $CH_3-C(11)$ ); 1,67 (s,  $CH_3(12)$ ); 1,80 (s,  $CH_3-C(7)$ ); 1,99, 2,25 (2s, Intensitätsverhältnis 1:3, 3 H,  $CH_3-C(3)$ ); 2,2 (m, 2 H–C(8), 2 H–C(9)); 3,60 (s,  $CH_3O$ ); 4,9–5,2 (m, H–C(10)); 5,50, 6,62 (2s, Intensitätsverhältnis 1:3, 1 H, H–C(2)); 5,87, 6,00 (2d, *J* = 12, Intensitätsverhältnis 3:1, 1 H, H–C(6)); 6,05, 7,60 (2d, *J* = 15, Intensitätsverhältnis 3:1, 1 H, H–C(4)); 6,70 (m, H–C(5)); (2*E*)-**19**/(2*Z*)-**19** = 3:1.

2. (2*EZ*,4*E*,6*Z*)-3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraenal (**20**). Eine Lsg. von 2,67 g (10,75 mmol) **19** in 120 ml THF wurde bei 0° tropfenweise mit 5 ml Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH)/Hexan versetzt. Dann wurden 50 ml  $H_2O$  zugegeben. Nach 1 h Rühren wurde über *Celite* filtriert und der Filterkuchen gründlich mit AcOEt gewaschen. Die Lsg. wurde 3mal mit AcOEt extrahiert, die vereinigte org. Phase über  $MgSO_4$  getrocknet und auf ca. 150 ml eingengt. Dann wurde mit 27 mg  $MnO_2$  versetzt und 30 min bei RT. gerührt. Abfiltrieren über *Celite*. Einengen und Trocknen i. HV. ergaben 2,12 g (90%) **20** als gelbliches Öl, das nicht weiter gereinigt wurde. HPLC (*LiChrosorb Si 60-7*, Hexan/ $CHCl_3$ /MeOH 70:30:0,2, Fluss 1 ml/min):  $t_R$  4,0 min; enthält 25% (2*Z*)-Isomer mit  $t_R$  3,6 min. UV (EtOH): 350 (qual.). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ): 1,59 (s,  $CH_3-C(11)$ ); 1,67 (s,  $CH_3(12)$ ); 1,84 (s,  $CH_3-C(7)$ ); 2,06, 2,26 (2s, Intensitätsverhältnis 1:3, 3 H,  $CH_3-C(3)$ ); 2,2 (m, 2 H–C(8), 2 H–C(9)); 5,1 (m, H–C(10)); 6,0 (m, H–C(2), H–C(4), H–C(6)); 7,0 (m, H–C(5)); 10,06, 10,16 (2d, *J* = 8, Intensitätsverhältnis 1:3, 1 H, H–C(1)).

3. (2*E*,4*E*,6*E*)-7-Formyl-3-methyl-2,4,6-octatriensäure-methylester (vgl. [12]). Zu einer Aufschlammung von 5 g (90 mmol) gepulvertem KOH in 40 ml THF wurde eine Lsg. von 1,84 g (10 mmol) 3-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-butenal<sup>7)</sup> und 3,11 g **18** [9] in 10 ml THF unter Rühren zugetropft, dann 2 h bei RT. weitergerührt und auf Eiswasser gegossen. Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt und die  $H_2O$ -Phase 3mal ausgeäthert. Die vereinigten  $Et_2O$ -Phasen wurden 3mal mit ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde in 100 ml EtOH aufgenommen, mit 50 ml 2*N*  $H_2SO_4$  versetzt und 15 min gerührt. Man versetzte mit 200 ml  $H_2O$  und 50 ml  $Et_2O$ . Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt, die  $H_2O$ -Phase 3mal mit  $Et_2O$  extrahiert, die vereinigte  $Et_2O$ -Phase 3mal mit ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstands aus EtOH ergab 778 mg (40%) (2*E*,4*E*,6*E*)-7-Formyl-3-methyl-2,4,6-octatriensäure-methylester in langen Nadeln, Schmp. 93,5–95°. UV (Hexan): 325 (49000), 311 (60000), 298 (41000). IR (KBr): 2900<sub>w</sub>, 1708<sub>s</sub>, 1615<sub>s</sub>, 1437<sub>m</sub>, 1152<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,94 (s,  $CH_3(8)$ ); 2,98 (d, *J* = 1,  $CH_3-C(3)$ ); 3,76 (s,  $CH_3O$ ); 5,99 (br. s, H–C(2)); 6,79 (d, *J* = 14, H–C(4)); 6,98 (dd, *J* = 11, 14, H–C(5)); 7,08 (d, *J* = 11, H–C(6)); 9,53 (s, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz,  $CDCl_3$ ): 9,77 (q, C(8)); 13,70 (q, C–C(3)); 51,17 (q,  $CH_3O$ ); 122,58 (d, C(2)); 128,28 (d, C(5)); 139,77 (s, C(7)); 143,20 (d, C(4)); 146,66 (d, C(6)); 150,61 (s, C(3)); 166,54 (s, C(1)); 194,14 (d, CHO). MS: 194 (44, *M*<sup>+</sup>), 179 (55%), 163 (76%), 134 (65%), 105 (46%), 91 (100). Anal. ber. für  $C_{11}H_{14}O_3$  (194,23): C 68,02, H 7,27; gef.: C 68,08, H 7,26.

4. (2*E*,4*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4,6-octatriensäure-methylester. Eine Lsg. von 1,05 g (5,4 mmol) (2*E*,4*E*,6*E*)-7-Formyl-3-methyl-2,4,6-octatriensäure-methylester in 50 ml MeOH/ $Et_2O$  1:1 wurde mit 70 mg (1,85 mmol)  $NaBH_4$  versetzt. Nach 15 min Rühren wurde auf ges. NaCl-Lsg. gegossen. Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt und die  $H_2O$ -Phase 3mal ausgeäthert. Die  $Et_2O$ -Phasen wurden vereinigt und 3mal mit ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. und

<sup>7)</sup> 3-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-butenal wurde uns von der *BASF*, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Imal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Umkristallisieren des Rückstandes aus heissem Hexan/AcOEt ergab 810 mg (76%) (2*E*,4*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4,6-octatriensäure-methylester als farblose Nadeln. Schmp. 72–73°. UV (Hexan): 312 (35000), 301 (45000), 290 (35000). IR (KBr): 3320*m*, 2900*w*, 1712*s*, 1606*s*, 1152*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ): 1,81 (*s*,  $CH_3-C(7)$ ); 2,15 (*br. s*, OH); 2,29 (*s*,  $CH_3-C(3)$ ); 3,64 (*s*,  $CH_3O$ ); 4,00 (*s*, 2 H-C(8)); 5,65 (*br. s*, H-C(2)); 6,10 (*d*, *J* = 11, H-C(6)); 6,15 (*d*, *J* = 15, H-C(4)); 6,77 (*dd*, *J* = 11, 15, H-C(5)). MS: 196 (28,  $M^+$ ), 178 (9), 165 (25), 91 (100). Anal. ber. für  $C_{11}H_{16}O_3$  (196,25): C 67,32, H 8,23; gef.: C 67,17, H 8,14.

5. (2*E*,4*E*,6*E*)-8-Diäthoxyphosphoryl-3,7-dimethyl-2,4,6-octatriensäure-methylester (21). Zu einer Lsg. von 740 mg (3,22 mmol) (2*E*,4*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4,6-octatriensäure-methylester in 20 ml abs.  $Et_2O$  wurde bei 0° eine Lsg. von 0,14 ml (400 mg, 1,49 mmol)  $PBr_3$  in 10 ml abs.  $Et_2O$  langsam zugetropft. Dann wurde 2 h bei RT. gerührt. Durch vorsichtige Zugabe von ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. wurde neutralisiert. Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt, die  $H_2O$ -Phase 3mal mit  $Et_2O$  extrahiert und die vereinigte  $Et_2O$ -Phase über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Man gab 1,07 g (6,44 mmol) Triäthylphosphit zu und erhitzte 2 h auf 60°. Dann wurde das Gemisch an Kieselsigel mit AcOEt chromatographiert. Die Hauptfraktion wurde solange i. HV. getrocknet, bis kein Geruch von Triäthylphosphit mehr wahrzunehmen war: 746 mg (66%) 21 als farbloses, zähes Öl. UV (Hexan): 317 (sh, 10600), 306 (14100), 294 (12200). IR (Film): 2985*s*, 2910*m*, 1710*s*, 1603*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ): 1,30 (*m*, 2  $CH_3CH_2O$ ); 1,96 (*d*, *J* = 5,  $CH_3-C(7)$ ); 2,28 (*s*,  $CH_3-C(3)$ ); 2,50 (*d*, *J* = 24, 2 H-C(8)); 3,62 (*s*,  $CH_3O$ ); 4,0 (*m*, 2  $CH_3CH_2O$ ); 5,65 (*s*, H-C(2)); 5,99 (*dd*, *J* = 6, 11, H-C(6)); 6,15 (*dd*, *J* = 2, 15, H-C(4)); 6,77 (*ddd*, *J* = 2, 11, 15, H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz,  $CDCl_3$ ): 13,71 (*q*, C-C(3)); 16,33 (*q*, J(P,C) = 9,  $CH_3CH_2O$ ); 18,42 (*qd*, J(P,C) = 3, C-C(7)); 37,61 (*qd*, J(P,C) = 137, C(8)); 50,85 (*q*,  $CH_3O$ ); 62,02 (*td*, J(P,C) = 7,  $CH_3CH_2O$ ); 118,61 (*d*, C(2)); 129,41 (*dd*, J(P,C) = 13, C(6)); 130,40 (*dd*, J(P,C) = 6, C(4)); 133,41 (*sd*, J(P,C) = 13, C(7)); 135,04 (*dd*, J(P,C) = 6, C(5)); 152,78 (*sd*, J(P,C) = 2, C(3)); 167,35 (*s*, C(1)).

6. (5*Z*)-15-Apo- $\psi$ -carotin-15-säure-methylester (22). Eine Lsg. von 722 mg (4,68 mmol) (Z)-Citral (17) und 2,20 g (7,02 mmol) 21 in 10 ml THF wurde langsam zu einer gerührten Aufschlammung von 2,75 g (49 mmol) gepulvertem KOH in 55 ml THF getropft. Dann wurde 1 h unter Lichtausschluss bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde mit  $H_2O$  verdünnt und mit  $Et_2O$  versetzt. Die  $Et_2O$ -Phase wurde abgetrennt und die  $H_2O$ -Phase 3mal ausgeäthert. Die vereinigten  $Et_2O$ -Phasen wurden 3mal mit ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. und Imal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (neutral, Akt. IV) mit Hexan chromatographiert. Das erhaltene orangefarbene Öl kristallisierte bei -20° aus MeOH in feinen gelben Nadelchen, 590 mg (40%). Schmp. 67,5–69°. UV/VIS (Hexan): 385 (sh, 48000), 370 (59000), 355 (49000). IR (KBr): 2910*m*, 1690*s*, 1600*m*, 1560*m*, 1440*m*, 1170*s*, 1150*s*, 960*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ): 1,59 (*s*,  $CH_3(17)$ ); 1,65 (*s*,  $CH_3(16)$ ); 1,80 (*s*,  $CH_3(18)$ ); 1,94 (*s*,  $CH_3(19)$ ); 2,15 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,30 (*s*,  $CH_3(20)$ ); 3,62 (*s*,  $CH_3O$ ); 5,1 (*m*, H-C(2)); 5,66 (*s*, H-C(14)); 5,75–6,30 (*m*, H-C(6), H-C(8), H-C(10), H-C(12)); 6,47 (*dd*, *J* = 11, 15, H-C(7)); 6,88 (*dd*, *J* = 11, 15, H-C(11)). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz,  $CDCl_3$ ): 13,00 (*q*, C(19)); 13,81 (*q*, C(20)); 17,60 (*q*, C(17)); 24,13 (*q*, C(18)); 25,64 (*q*, C(16)); 26,55 (*t*, C(3)); 32,80 (*t*, C(4)); 50,82 (*q*,  $CH_3O$ ); 117,96 (*d*, C(14)); 123,70 (*d*, C(2)); 126,21 (*d*, C(6), C(7)); 129,78 (*d*); 130,86 (*d*); 131,87 (*s*, C(1)); 134,30 (*d*); 134,42 (*d*); 139,56 (*s*, C(5)); 140,88 (*s*, C(9)); 152,71 (*s*, C(13)); 167,29 (*s*, C(15)). MS: 314 (32,  $M^+$ ), 245 (18), 213 (30), 175 (45), 51 (100). Anal. ber. für  $C_{21}H_{30}O_2$  (314,47): C 80,21, H 9,62; gef.: C 80,02, H 9,47.

7. (all-E)-15-Apo- $\psi$ -carotin-15-säure-methylester (23) wurde ausgehend von (E)-Citral (16) analog Exper. 6 hergestellt: Ausbeute 40%, feine Blättchen, Schmp. 54–56°. UV/VIS (Hexan): 385 (sh, 47000), 370 (60000), 355 (48000). IR (KBr): 2920*m*, 1705*s*, 1605*m*, 1238*s*, 1152*s*, 965*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,61 (*s*,  $CH_3(17)$ ); 1,69 (*s*,  $CH_3(16)$ ); 1,83 (*s*,  $CH_3(18)$ ); 1,99 (*s*,  $CH_3(19)$ ); 2,10 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,34 (*s*,  $CH_3(20)$ ); 3,65 (*s*,  $CH_3O$ ); 5,03 (*m*, H-C(2)); 5,68 (*s*, H-C(14)); 5,75–6,35 (*m*, H-C(6), H-C(8), H-C(10), H-C(12)); 6,49 (*dd*, *J* = 11, 15, H-C(7)); 6,90 (*dd*, *J* = 11, 15, H-C(11)). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz,  $CDCl_3$ ): 13,02 (*q*, C(19)); 13,85 (*q*, C(20)); 17,03 (*q*, C(18)); 17,67 (*q*, C(17)); 25,62 (*q*, C(16)); 26,68 (*t*, C(3)); 40,20 (*t*, C(4)); 50,58 (*q*,  $CH_3O$ ); 118,00 (*d*, C(14)); 123,73 (*d*, C(2)); 125,41 (*d*, C(6)); 126,44 (*d*, C(7)); 129,83 (*d*); 130,88 (*d*); 131,62 (*s*, C(1)); 134,62 (*d*); 139,60 (*s*, C(5)); 140,73 (*s*, C(9)); 132,69 (*s*, C(13)); 167,32 (*s*, C(15)). MS: 314 (67,  $M^+$ ), 245 (71), 213 (79), 185 (96), 171 (79), 91 (83), 69 (100).

8. (5*Z*)-15-Apo- $\psi$ -carotin-15-al (24). Eine Lsg. von 1,3 g (4,14 mmol) 22 in 200 ml THF wurde bei 0° mit 4 ml 1*M* DIBAH/Hexan versetzt und 15 min gerührt. Dann wurden 400 ml ges.  $NH_4Cl$ -Lsg. und 400 ml ges. *Seignette*-salz-Lsg. zugegeben und bei RT. gerührt, bis der Niederschlag wieder in Lsg. gegangen war. Man extrahierte 3mal mit  $Et_2O$ , trocknete über  $MgSO_4$  und filtrierte ab. Zu den ca. 500 ml Lsg. wurden 15 g angefeuchtetes  $MnO_2$  gegeben und 30 min geschüttelt. Dann wurde über *Celite* filtriert, eingengt und der Rückstand an Aluminiumoxid (Akt. III) mit Hexan/ $Et_2O$  3:2 chromatographiert. Der Aldehyd 24 wurde ohne weitere Reinigung verwendet. UV/VIS (Hexan): 380 (qual.).

9. (*all-E*)-15-*Apo-ψ-carotin-15-al* (**25**) wurde analog *Exper. 8* aus **23** hergestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. UV/VIS (Hexan): 380 (qual.).

10. (5*Z*)-12'-*Apo-ψ-carotin-12'-säure-methylester* (**27**). Eine Lsg. von 6,26 g (22 mmol) **24** und 8 g (32 mmol) (E)-4-Diäthoxyphosphoryl-2-methyl-2-butensäure-methylester (**26**) [14] in 90 ml THF wurde unter Rühren bei 0° zu einer Aufschlammung von 9 g (160 mmol) gepulvertem KOH in 100 ml THF zugetropft und 1 h bei 0° weitergerührt. Man goss auf Eiswasser. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt und die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal ausgeäthert. Die vereinigten Et<sub>2</sub>O-Phasen wurden 3mal mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Daraus wurde aus Hexan/Et<sub>2</sub>O eine erste Kristallfraktion gewonnen. Die Mutterlauge wurde an desaktiviertem Kieselgel mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 7:3 chromatographiert. Erneute Kristallisation aus Hexan/Et<sub>2</sub>O und darauffolgende Umkristallisation beider Kristallfraktionen aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab total 3,64 g (44%) **27** in roten Kristallen, Schmp. 86–88°. HPLC (*Spherisorb ODS-5*, MeCN/H<sub>2</sub>O 9:1, Fluss 1,5 ml/min): *t*<sub>R</sub> 9,0 min. UV/VIS (Hexan): 439 (66 000), 414 (83 000), 396 (sh, 65 000). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2920*m*, 1690*s*, 970*s*. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,61 (s, CH<sub>3</sub>(17)); 1,67 (s, CH<sub>3</sub>(16)); 1,83 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,96, 1,98 (2s, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20), CH<sub>3</sub>(20')); 2,20 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 3,76 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,25 (m, H–C(2)); 5,8–6,9 (m, 10 H). MS: 380 (50, M<sup>+</sup>), 311 (22), 286 (6), 279 (5), 251 (10), 41 (100). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (380,58): C 82,06, H 9,53; gef.: C 81,77, H 9,53.

11. (*all-E*)-12'-*Apo-ψ-carotin-12'-säure-methylester* (**28**) wurde analog *Exper. 10* aus **25** hergestellt. Ausbeute 43%. Bräunlichrote Blättchen, Schmp. 110–116°. UV/VIS (Hexan): 442 (100 000), 417 (118 000), 397 (88 000). IR (KBr): 2920*m*, 1700*s*, 960*s*. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,60 (s, CH<sub>3</sub>(17)); 1,68 (s, CH<sub>3</sub>(16)); 1,81 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,99 (s, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20), CH<sub>3</sub>(20')), 2,10 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 3,75 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,10 (m, H–C(2)); 5,8–6,9 (m, 10 H). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,77, 12,90 (2*q*, C(19), C(20), C(20')); 16,97 (q, C(18)); 17,68 (q, C(17)); 25,68 (q, C(16)); 26,69 (t, C(3)); 40,25 (t, C(4)); 51,72 (q, CH<sub>3</sub>O); 123,96 (d, C(2)); 125,44 (d); 125,75 (d); 126,82 (d); 127,85 (d); 129,59 (s, C(13')); 131,19 (d + s, C(1)); 135,23 (s, C(5)); 135,94 (d); 136,72 (d); 137,33 (s, C(13)); 138,19 (d); 139,92 (s, C(9)); 168,85 (s, C(12')).

12. (5*Z*)-12'-*Apo-ψ-carotin-12'-al* (**29**) wurde analog *Exper. 8* aus **27** hergestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. UV (Hexan): 453, 427 (qual.).

13. (*all-E*)-12'-*Apo-ψ-carotin-12'-al* (**30**) wurde analog *Exper. 8* aus **28** hergestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. UV (Hexan): 453, 427 (qual.).

14. (5*EZ*,7*EZ*)-8'-*Apo-ψ-carotin-8'-säure-methylester* (**33**). Eine Lsg. von 410 mg (1,12 mmol) 15-Formyl-2,6,11-trimethyl-hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptensäure-methylester (**31**) [15] und 4,95 g (10,4 mmol) (Neryl)-triphenylphosphoniumbromid (**32**) [16] in 70 ml DMF/MeOH 4:3 wurde mit 10 ml 1*M* NaOMe/MeOH versetzt und 4 h bei RT. gerührt. Dann wurde mit H<sub>2</sub>O/Et<sub>2</sub>O verdünnt, die Et<sub>2</sub>O-Phase abgetrennt und die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal ausgeäthert. Die vereinigten Et<sub>2</sub>O-Phasen wurden 3mal mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an desaktiviertem Kieselgel mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 und Kristallisation des erhaltenen Öls aus Hexan ergaben 351 mg (66%) **33** als orange Nadeln, Schmp. 113–115°. Weitere Kristallisation brachte keine Anreicherung der Hauptkomponente. HPLC (*Spherisorb ODS-5*, MeCN/H<sub>2</sub>O 94:6, Fluss 2 ml/min *t*<sub>R</sub> 9,5 min): 8% (5*Z*,7*Z*)-Isomer mit *t*<sub>R</sub> 8,5 min und 17% (*all-E*)-Isomer mit *t*<sub>R</sub> 11 min. UV/VIS (Hexan): 485 (98 000), 456 (121 000), 435 (sh, 95 000). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,637 (s, CH<sub>3</sub>(17)); 1,700 (s, CH<sub>3</sub>(16)); 1,840, 1,852 (2s, Intensitätsverhältnis 2:1, 3 H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,970, 1,991, 2,000, 2,010 (4s, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20), CH<sub>3</sub>(19'), CH<sub>3</sub>(20')); 2,08–2,28 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 3,800 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,15 (m, H–C(2)); 5,8–6,6 (m, 14 H). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,66, 12,81 (2*q*, C(19), C(20), C(19'), C(20')); 16,91, 24,13, 24,59 (3*q*, Intensitätsverhältnis ca. 1:4:2, C(18)); 17,41, 17,62 (2*q*, Intensitätsverhältnis ca. 2:3, C(17)); 25,68 (q, C(16)); 26,70, 26,86 (2*t*, Intensitätsverhältnis ca. 1:4, C(3)); 32,12, 32,80, 40,32 (3*t*, Intensitätsverhältnis ca. 3:4:1, C(4)); 51,63 (q, CH<sub>3</sub>O); 123,01 (d); 124,01 (d); 125,67 (d); 125,81 (d); 126,66 (d); 129,39 (d); 131,42 (d); 132,05 (d); 132,28 (d); 135,10, 135,26 (2s, C(1)); 135,94 (d); 137,07 (d); 139,75 (s); 139,09 (d); 139,62 (s); 141,14 (s); 144,01 (d); 168,75 (s, C(8')). MS: 460 (10, M<sup>+</sup>), 446 (48), 91 (100).

15. (5*Z*)-8'-*Apo-ψ-carotin-8'-al* (**34**) wurde analog *Exper. 8* aus 350 mg (0,78 mmol) **33** hergestellt und an Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) mit Et<sub>2</sub>O/Hexan 3:2 chromatographiert. Kristallisation aus Hexan bei –20° ergab 30 mg (10%) **34** als violette Kristalle. HPLC (*Spherisorb ODS-5*, MeCN/H<sub>2</sub>O 92:8, Fluss 2 ml/min): *t*<sub>R</sub> 9,0 min. UV (Hexan): 494, 465 (qual.).

16. (2'*Z*,6'*E*)-Essigsäure-[3',7',11'-trimethyl-9'-(*p*-tolylsulfonyl)-2',6',10'-dodecatrien-1'-yl]ester (**38**). Eine Lsg. von 7,36 g (34,7 mmol) (2'*Z*,6'*E*)-Essigsäure-(8'-hydroxy-3',7'-dimethyl-2',6'-octadien-1'-yl)ester (**35**) [23] in 120 ml abs. Et<sub>2</sub>O wurde bei –25° mit 4,9 ml (14 g, 52 mmol) PBr<sub>3</sub>, gelöst in 20 ml Et<sub>2</sub>O, versetzt und 20 min gerührt. Dann wurden vorsichtig 250 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. zugetropft. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase



3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigte Et<sub>2</sub>O-Phase 3mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Das rohe Bromid wurde sofort weiterverwendet: Zu einer Lsg. von 5,7 g (25,3 mmol) (3-Methyl-2-buten-1-yl)(*p*-tolyl)sulfon (**37**) [25] in 100 ml abs. THF/DMPU (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-propylenharnstoff) [47] 2:1 wurden bei -78° 15,8 ml 1,6*N* BuLi/Hexan getropft. Nach 1 h wurde das rohe Bromid in 30 ml THF zugetropft und unter Erwärmen auf -50° 1 h gerührt. Man goss auf halbg. NaCl-Lsg. und verdünnte mit Et<sub>2</sub>O. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten Et<sub>2</sub>O-Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Et<sub>2</sub>O/Hexan 3:2 ergab 8,67 g (98%) **38** als gelbliches Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2900*m*, 1730*s*, 1600*m*, 1495*w*, 1145*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,51 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(11')); 1,63 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(7')); 1,70 (*s*, CH<sub>3</sub>(12'), CH<sub>3</sub>-C(3')), 2,00 (*s*, CH<sub>3</sub>(2)); 2,1 (*m*, 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 2,42 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,86 (*br. d*, *J* = 9, H-C(8'')); 3,8 (*m*, H-C(9'')); 4,52 (*d*, *J* = 7, 2 H-C(1'')); 4,88 (*d*, *J* = 9, H-C(10'')); 5,15 (*m*, H-C(6'')); 5,33 (*t*, *J* = 7, H-C(2'')); 7,5 (*m*, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

17. (2*Z*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-9-(*p*-tolylsulfonyl)-2,6,10-dodecatrienol. Einer Lsg. von 8,11 g (19,14 mmol) **38** in 300 ml MeOH/Et<sub>2</sub>O 1:1 wurden 15 ml 10proz. KOH/MeOH zugegeben. Es wurde 1 h bei RT. gerührt und auf halbg. NaCl-Lsg. gegossen. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigte Et<sub>2</sub>O-Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Toluol/AcOEt 7:3 ergab 5,51 g (75,5%) (2*Z*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-9-(*p*-tolylsulfonyl)-2,6,10-dodecatrienol als gelbliches Öl. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,51, 1,63, 1,69 (3*s*, CH<sub>3</sub>(12), CH<sub>3</sub>-C(3), CH<sub>3</sub>-C(7), CH<sub>3</sub>-C(11)); 2,05 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 2,30 (*br. d*, *J* = 12, H-C(8)); 2,42 (*s*, CH<sub>3</sub>(7'')); 2,85 (*br. d*, H-C(8)); 2,83 (*dt*, *J* = 3, 10, H-C(9)); 4,10 (*d*, *J* = 7, 2 H-C(1)); 4,88 (*d*, *J* = 10, H-C(10)); 5,15 (*m*, H-C(6)); 5,40 (*t*, *J* = 7, H-C(2)); 7,5 (*m*, 4H).

18. (2*Z*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrienol (**40**); (2*Z*,6*E*)-Farnesol. Zu einer Lsg. von 1,11 g (48 mmol) Na und 216 mg (0,6 mmol) Dibenzo[18]krone-6 in 150 ml fl. NH<sub>3</sub> wurde eine Lsg. von 1,25 g (3,18 mmol) (2*Z*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-9-(*p*-tolylsulfonyl)-2,6,10-dodecatrienol in 30 ml THF langsam zugetropft. Nach 2 min Rühren wurde durch Zugabe von festem NH<sub>4</sub>Cl das überschüssige Na vernichtet und das NH<sub>3</sub> abgedampft. Man gab 300 ml H<sub>2</sub>O/Et<sub>2</sub>O 2:1 dazu, trennte die Phasen und extrahierte die H<sub>2</sub>O-Phase 2mal mit Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten Et<sub>2</sub>O-Phasen wurden 2mal mit 10proz. NaOH-Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 chromatographiert und im Kugelrohr destilliert (100°/0,1 Torr). Ausbeute 462 mg (52%), farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,58 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(11), CH<sub>3</sub>-C(7)); 1,65 (*s*, CH<sub>3</sub>(12)); 1,71 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(3)); 2,05 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 3,98 (*d*, *J* = 7, 2 H-C(1)); 5,1 (*m*, H-C(6), H-C(10)); 5,34 (*t*, *J* = 7, H-C(2)).

19. (2*E*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrienol (**41**); (2*E*,6*E*)-Farnesol) wurde aus (2'*E*,6'*E*)-Essigsäure-(8'-hydroxy-3',7'-dimethyl-2',6'-octadien-1'-yl)ester (**36**) analog *Exper. 16–18* hergestellt (vgl. auch [24]). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,58, 1,68 (2*s*, CH<sub>3</sub>(12), CH<sub>3</sub>-C(3), CH<sub>3</sub>-C(7), CH<sub>3</sub>-C(11)); 2,1 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 4,13 (*d*, *J* = 7, 2 H-C(1)); 5,1 (*m*, H-C(6), H-C(10)); 5,30 (*t*, *J* = 7, H-C(2)).

20. Triphenyl[(2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-yl]phosphoniumbromid (**42**) wurde nach [27] aus **41** hergestellt.

21. (2*Z*,6*E*)-3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrienol (**43**). Eine Lsg. von 2,18 g (8 mmol) **40** in 100 ml AcOEt wurde 1,5 h bei RT. mit 25 g MnO<sub>2</sub> gerührt. Abfiltrieren über *Celite* und Einengen ergaben 2,06 g (95%) **43**, das roh weiterverwendet wurde.

22. (2*E*,6*Z*)-3,7,11-Trimethyl-4-(*p*-tolylsulfonyl)-2,6,10-dodecatrienol (**46**). Nerylbromid (**44**) wurde nach [16] hergestellt und roh in abs. THF gelöst. Diese Lsg. war bei -20° mehrere Wochen stabil. Eine Lsg. von 1,38 g (5,7 mmol) **45** in 35 ml abs. THF und 8,4 ml Hexamethylphosphortriamid (HMPT) wurde bei -78° mit 7,2 ml 1,6*N* BuLi/Hexan und sofort darnach mit 3,2 ml (17 mmol) einer Lösung von **44** in THF versetzt. Nach 10 min wurden 0,7 ml AcOH zugegeben und mit 130 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt. Die Lsg. wurde über eine Schicht Kieselgel abgenutscht und das Kieselgel mit 200 ml Et<sub>2</sub>O nachgewaschen. Dann wurde i. RV. i. V. auf ca. 10 ml eingeengt. Nach Zugabe von 150 ml Et<sub>2</sub>O wurde 3mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Die Waschlsg. wurden vereinigt und 3mal mit Et<sub>2</sub>O ausgezogen, worauf diese Auszüge vereinigt und mit H<sub>2</sub>O gewaschen wurden. Alle Et<sub>2</sub>O-Phasen wurden vereinigt, 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Einengen und Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:1 ergaben 1,25 g (56%) **46** als farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,59 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(3), CH<sub>3</sub>-C(11)); 1,66 (*s*, CH<sub>3</sub>(12), CH<sub>3</sub>-C(7)); 1,70 (*s*, OH); 1,95 (*m*, 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 2,40 (*s*, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,65 (*m*, 2 H-C(5)); 3,87 (*dd*, *J* = 5, 10, H-C(4)); 4,04 (*d*, *J* = 6, 2 H-C(1)); 4,85 (*m*, H-C(6), H-C(10)); 5,37 (*t*, *J* = 6, H-C(2)); 7,4 (*m*, 4H).

23. (2*E*,6*Z*)-3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrienol (**47**); (2*E*,6*Z*)-Farnesol) wurde analog *Exper. 18* aus **46** hergestellt: 400 mg (45%) farbloses Öl. GC (*SE* 52, 160°, 0,7 atm H<sub>2</sub>): *t*<sub>R</sub> 2,98 min; enthält Regioisomere mit *t*<sub>R</sub>

2,60 (17%), 2,66 (8%), und 3,16 min (6%). GC von kommerziellem Farnesol-Isomergemisch:  $t_R$  2,70 (2Z,6E), 2,98 (2E,6Z) und 3,20 min (2E,6E).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,58, 1,67 (2s,  $\text{CH}_3(12)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(3)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(7)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(11)$ ); 2,05 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 4,11 (d,  $J = 8$ , 2 H-C(1)); 5,1 (m, H-C(6), H-C(10)); 5,38 (t,  $J = 8$ , H-C(2)).

24. Triphenyl[(2E,6Z)-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-yl]phosphoniumbromid (**49**) wurde nach [27] aus **47** hergestellt.

25. (E)-3-Methoxycarbonyl-2-butensäure (**51**). Eine Lsg. von 48 ml (73 g, 0,434 mol) 2-Brompropionsäure-methylester (**50**) und 103,6 g (0,395 mol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 600 ml MeCN wurde 24 h bei 65° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lsg. mit 51,1 g (0,395 mol)  $\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{N}$  versetzt, ins Eisbad gestellt, portionenweise mit 36,3 g (0,395 mol) Glyoxylsäure-monohydrat versetzt und bei 0° 2 h und dann bei RT. 36 h gerührt. Dann wurde i. RV. eingengt. Der Rückstand wurde in 500 ml AcOEt aufgenommen und so oft mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. extrahiert, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Die vereinigten  $\text{H}_2\text{O}$ -Phasen wurden 5mal mit AcOEt gewaschen, dann unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. HCl auf pH 1–2 gebracht und darauf 5mal mit AcOEt extrahiert. Diese 5 Auszüge wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft: 45,6 g (80%) festes **51**, das genügend rein war für weitere Reaktionen. Es konnte aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan umkristallisiert werden. Schmp. 79–81°. IR (KBr): 3320s, 1730s, 1695s, 1430s, 1275s, 1200m, 1175s, 1120s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,30 (d,  $J = 2$ ,  $\text{CH}_3(4)$ ); 3,80 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6,78 (q,  $J = 2$ , H-C(2)). Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (144,13): C 50,00, H 5,59; gef.: C 50,30, H 5,61.

26. (E)-4-Hydroxy-3-methyl-2-butensäure-methylester (**52**). Zu einer Aufschlammung von 10,21 g (0,414 mol) mineralöl-frei gewaschenen NaH in 250 ml abs. 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurden bei 65° unter Rühren 34,4 ml (33,2 g, 0,32 mol) Trimethylborat langsam zugegeben. Dann wurde 2 h bei 65° gerührt. Zur klaren Lsg. wurden langsam 13,7 g (0,095 mol) **51** in 40 ml DME getropft (heftige  $\text{H}_2$ -Entwicklung). Nach 16 h Rückfluss wurde das Gemisch abgekühlt, überschüssiges Hydrid mit MeOH zerstört und die Lsgm. i. RV. abgezogen. Der Rückstand wurde in 150 ml MeOH aufgenommen und vorsichtig unter Kühlung mit 31 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Das Gemisch wurde 48 h bei RT. stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen, 5mal mit AcOEt extrahiert, die vereinigte org. Phase 2mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und 2mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert: 4,95 g (40%) **52** als farblose Flüssigkeit bei 150°/0,03 Torr.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,03 (d,  $J = 1$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(3)$ ); 3,35 (t,  $J = 7$ , OH); 3,69 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,06 (br. d, 2 H-C(4)); 5,83 (m, H-C(2)).

27. (E)-3-Methyl-4-(p-tolylsulfonyl)-2-butensäure-methylester (**53**). Eine Lsg. von 8,79 g (67,5 mmol) **52** in 50 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde bei 0° langsam mit 2,54 ml (7,31 g, 27 mmol)  $\text{PBr}_3$  versetzt. Dann wurde 1 h bei RT. gerührt und hierauf auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase wurde abgetrennt, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die vereinigte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase 3mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde in 50 ml DMF aufgenommen, mit 12,6 g (71 mmol) Natrium-p-toluolsulfonat versetzt und das Gemisch 24 h bei RT. gerührt. Dann wurde mit 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesehen und 1mal aus Hexan/AcOEt umkristallisiert: 10,9 g (60%) **53** als farblose Kuben, Schmp. 89–91°. IR (KBr): 2980m, 2940m, 1712s, 1600m, 1500w, 1225s, 1160s.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,25 (d,  $J = 2$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(3)$ ); 2,48 (s,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3,70 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,84 (s, 2 H-C(4)); 5,60 (m, H-C(2)); 7,55 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 19,6 (q, C-C(3)); 21,6 (q,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 51,1 (q,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 66,5 (t, C(4)); 123,8 (d, C(2)); 128,5 (d, C(2'), C(6')); 129,9 (d, C(3'), C(5')); 135,6 (s, C(4')); 145,2 (s, C(3), C(1')); 165,7 (s, C(1)). MS: 268 (2,  $M^+$ ), 236 (13), 172 (12), 155 (20), 139 (22), 113 (60), 81 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (268,33): C 58,19, H 6,01; gef.: C 58,40, H 6,09.

28. (E)-3-Methyl-4-(p-tolylsulfonyl)-2-butenol (**45**). Zu einer Lsg. von 3,61 g (13,5 mmol) **53** in 50 ml abs. THF wurden bei –20° 28 ml 1M DIBAH/Hexan getropft. Nach 10 min Rühren wurden 3 ml AcOEt zum Gemisch gegeben und  $\frac{1}{2}$  h bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde auf 100 ml 2N HCl gegossen, die mit NaCl gesättigt war. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase wurde abgetrennt, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die vereinigte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase 3mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und 1mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Einengen wurde der Rückstand aus Hexan/AcOEt kristallisiert: 2,96 g (91%) **54** als farblose Kristalle, Schmp. 58–60°. IR (KBr): 3400m, 2940w, 1600m, 1500m, 1400m, 1310s, 1300s, 1290m, 1140s.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,75 (s,  $\text{CH}_3\text{-C}(3)$ ); 2,40 (s,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,80 (s, OH); 4,04 (d,  $J = 7$ , 2 H-C(1)); 5,65 (t,  $J = 7$ , H-C(2)); 7,5 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 17,09 (q, C-C(3)); 21,57 (q,  $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ ); 58,81 (t, C(1)); 65,88 (t, C(4)); 125,78 (s, C(3)); 128,31 (d, C(2'), C(6')); 129,71 (d, C(3'), C(5')); 134,98 (d, C(2)); 135,46 (s, C(4')); 144,78 (s, C(1')). MS: 222 (4,  $M^+$ ), 157 (68), 139 (70), 81 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SO}_3$  (240,32): C 60,00, H 6,71, S 13,34; gef.: C 59,70, H 6,66, S 13,42.

29. (*5Z,5'Z*)-15,15'-Didehydrolycopin (= (*5Z,5'Z*)-15,15'-Didehydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin; **55**). Eine Lsg. von 3,2 g (7,87 mmol) **54** [32] in 180 ml abs. THF wurde unter Rühren bei  $-78^\circ$  mit 11,2 ml 1,6*N* BuLi/Hexan versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  h wurden 3,5 g (16 mmol) **20** in 20 ml THF zugetropft. Das Kühlbad wurde entfernt und 2 h weitergerührt. Dann wurde auf ges. NaCl-Lsg. gegossen, 3mal mit Pentan extrahiert, an Aluminiumoxid (Akt. III) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2 und dann an Aluminiumoxid (Akt. IV) mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 chromatographiert. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan ergab in mehreren Fraktionen insgesamt 802 mg (19%) **55** in orangen Nadelchen, Schmp.  $150^\circ$ . HPLC (System A):  $t_R$  7,60 min; enthält 15% (*5Z*)-Isomer mit  $t_R$  7,30 min. UV/VIS (Hexan): 479 (115000), 449 (131000), 429 (sh, 103000). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2920*m*, 1630*w*, 1555*w*, 960*s*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,61 (*s*, CH<sub>3</sub>(17), CH<sub>3</sub>(17')); 1,67 (*s*, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(16')); 1,81 (*s*, CH<sub>3</sub>(18), CH<sub>3</sub>(18')); 1,95 (*s*, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(19')); 2,09 (*s*, CH<sub>3</sub>(20), CH<sub>3</sub>(20')); 2,00–2,25 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4), 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 5,15 (*m*, H–C(2), H–C(2')); 5,5–6,8 (*m*, 14 H). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,9 (*q*, C(19), C(19')); 15,3 (*q*, C(20), C(20')); 17,7 (*q*, C(17), C(17')); 24,1 (*q*, C(18), C(18')); 25,7 (*q*, C(16), C(16')); 27,0 (*t*, C(3), C(3')); 32,9, 40,2 (2*t*, Intensitätsverhältnis ca. 10:1, C(4), C(4')); 98,6 (*s*, C(15), C(15')); 119,8 (*d*, C(14), C(14')); 124,1 (*d*, C(2), C(2')); 125,4 (*d*, C(7), C(7')); 125,9, 126,7 (2*d*, Intensitätsverhältnis ca. 15:1, C(6), C(6')); 127,2 (*d*, C(10), C(10')); 130,9 (*d*, C(11), C(11'), C(12'), 132,0 (*s*, C(1), C(1')); 135,1 (*d*, C(8), C(8')); 137,6 (*s*, C(9), C(9')); 140,0 (*s*, C(5), C(5')); 146,5 (*s*, C(13), C(13')); Isomenverhältnis (*5Z,5'Z*)/(*5Z,5'E*)  $\approx$  85:15. MS: 534 (12, *M*<sup>+</sup>), 465 (8), 397 (4), 69 (100). Anal. ber. für C<sub>40</sub>H<sub>54</sub> (534,88): C 89,82, H 10,18; gef.: C 89,61, H 9,97.

30. (*5Z,5'Z*)-Lycopin (= (*5Z,5'Z*)- $\psi$ , $\psi$ -Carotin; **7**). Eine Aufschlammung von 375 mg Lindlar-Katalysator in 60 ml AcOEt, enthaltend 0,29 ml 10proz. Chinolin/AcOEt wurde 30 min vorhydriert. Dann wurden 115 mg (0,215 mmol) **55** zugeben und unter Verfolgung im UV hydriert. Die Reaktion wurde nach 8 min abgebrochen, der Katalysator über *Celite* abfiltriert und die Lsg. i. V. i. RV. eingengt. Der Rückstand wurde in 50 ml Heptan aufgenommen und mit Hilfe einer 250-Watt-Glühbirne 10 min zum Rückfluss erhitzt. Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. IV) mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 und Kristallisation aus Hexan ergaben 40 mg (35%) **7** in feinen, tiefroten Kristallen, Schmp.  $148$ – $149^\circ$ . HPLC (System A):  $t_R$  18,79 min; enthält 15% **6** mit  $t_R$  18,05 min. UV/VIS: s. Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR: s. Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 3. MS: 536 (60, *M*<sup>+</sup>), 467 (8), 444 (11), 430 (20), 69 (100).

31. (*5Z*)-Lycopin (= (*5Z*)- $\psi$ , $\psi$ -Carotin; **6**). Eine Lsg. von 30 mg (0,072 mmol) **34** und 285 mg (0,72 mmol) **56** in 5 ml DMF/MeOH 1:1 wurde bei RT. mit 0,7 ml 1*M* NaOMe/MeOH versetzt. Nach 18 h bei RT. wurde auf H<sub>2</sub>O gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigte Et<sub>2</sub>O-Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Chromatographie des Rückstands an Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1 und Kristallisation aus Hexan ergaben 10 mg (26%) dunkelrotes **6**. Weitere Umkristallisation führte zu Abnahme des Anteils der Hauptkomponente. Schmp.  $137$ – $139^\circ$ . HPLC (System A):  $t_R$  18,05 min, Isomenreinheit 80%. UV/VIS (Hexan): s. Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR: s. Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 3. MS: 536 (20, *M*<sup>+</sup>), 467 (4), 444 (2), 430 (6), 69 (100).

32. (*5'Z*)-Neurosporin (= (*5'Z*)-7,8-Dihydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin; **8**). Eine Lsg. von 1,24 g (3,53 mmol) **29** und 19,5 g (35 mmol) **42** in 35 ml DMF wurde mit 35 ml 1*M* NaOMe/MeOH versetzt und 3 h bei RT. stehengelassen. Nach Verdünnen mit H<sub>2</sub>O wurde 5mal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen wurden 2mal mit 90proz. MeOH gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde mit Hexan/Et<sub>2</sub>O an desaktiviertem Kieselgel chromatographiert. Das chromatographierte Produkt wurde in Hexan gelöst. Die über Nacht bei  $5^\circ$  abgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt und die Mutterlauge eingengt. Kristallisation dieses Rückstands aus Et<sub>2</sub>O/MeOH bei  $5^\circ$  ergab **8** in bräunlichroten Kristallen, Schmp.  $93$ – $95^\circ$ . Weitere Kristallisation führte zu Abnahme des Anteils des Produkts, Ausbeute 57 mg (3%). HPLC (System A):  $t_R$  18,41 min, Isomenreinheit 80%. HPLC (System B):  $t_R$  15,05 min. UV/VIS: s. Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR: s. Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 3. MS: 538 (11, *M*<sup>+</sup>), 469 (3), 446 (1), 432 (2), 401 (3), 69 (100).

33. (*all-E*)-Neurosporin (= (*all-E*)-7,8-Dihydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin; **9**) wurde analog *Exper.* 32 aus **30** und **42** hergestellt. Kristallisation aus Hexan bei  $-20^\circ$  führte zu 122 mg (6%) **9** in bräunlichroten feinen Kristallen, Schmp.  $98$ – $99^\circ$  ([14]:  $114$ – $115^\circ$ ). HPLC (System A):  $t_R$  17,70 min, Isomenreinheit 96%. HPLC (System B):  $t_R$  15,05 min. UV/VIS (Hexan): 467 (150000), 438 (150000), 414 (97000), 394 (sh, 49000), 331 (9600), 267 (28300); ([14]: 467 (155000), 438 (155000), 414 (97000)). IR (KBr): 2920*m*, 1630*w*, 1500*m*, 1380*w*, 960*s*. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,964 (*d*, *J* = 11, H–C(10), H–C(6); irrad. bei 6,50: *s*); 6,248 (*d*, *J* = 15, H–C(12); irrad. bei 6,50: *s*); 6,259 (*d*, *J* = 15, H–C(8'); irrad. bei 6,50: *s*); 6,497 (*dd*, *J* = 11, 15, H–C(7'); irrad. bei 5,96: *d*, *J* = 15); 6,507 (*dd*, *J* = 11, 15, H–C(11); irrad. bei 5,96: *d*, *J* = 15); vollständige Liste der Signale s. Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 3. MS: 538 (12, *M*<sup>+</sup>), 469 (2), 446 (6), 432 (5), 401 (3), 377 (2), 363 (3), 259 (6), 245 (5), 91 (52), 69 (100).

34. (5*Z*)-Neurosporin (= (5*Z*)-7,8-Dihydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin; **10**) wurde analog *Exper. 32* aus **30** und **49** hergestellt. Kristallisation aus Hexan ergab bräunlichrote Kristalle, Schmp. 91–92°, Ausbeute 5%. HPLC (System A):  $t_R$  17,42 min, Isomerenreinheit 85%. HPLC (System B):  $t_R$  15,05 min. UV/VIS (Hexan): s. *Tab. 1*. IR (KBr): 2910*m*, 1440*m*, 960*s*. <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: s. *Tab. 3*. MS: 538 (23,  $M^+$ ), 469 (4), 446 (8), 432 (8), 401 (7), 377 (4), 363 (5), 309 (8), 91 (10), 69 (100).

35. (5'*Z*)- $\beta$ , $\psi$ -Carotin (**12**) wurde analog *Exper. 32* aus **29** und **57** [33] hergestellt. Mehrmalige Umkristallisation aus Hexan bei –20° ergab **12** in violetten Blättchen, Schmp. 135–136°. Ausbeute 3%. HPLC (System A):  $t_R$  21,33 min, Isomerenreinheit 95%. UV/VIS: s. *Tab. 1*. <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: 12,78 (*q*); 17,62 (*q*); 19,32 (*r*); 24,09 (*q*); 25,66 (*q*); 26,90 (*r*); 28,99 (*q*); 32,84 (*r*); 33,15 (*r*); 34,31 (*s*); 39,78 (*r*); 124,06 (*d*); 124,67 (*d*); 125,07 (*d*); 125,13 (*d*); 126,64 (*d*); 126,68 (*d*); 129,33 (*s*); 130,05 (*d*); 130,88 (*d*); 131,49 (*d*); 131,90 (*s*); 132,46 (*d*); 132,60 (*d*); 135,19 (*d*); 135,99 (*s*); 136,10 (*s*); 136,47 (*s*); 137,27 (*d*); 137,35 (*d*); 137,79 (*d*); 138,00 (*s*); 139,56 (*s*); Zuordnung s. *Tab. 3*.

36. (all-*E*)- $\beta$ , $\psi$ -Carotin (**13**) wurde analog *Exper. 32* aus **30** und **57** [33] hergestellt. Mehrmalige Umkristallisation aus Hexan ergab **13** in violetten Kristallen, Schmp. 146–148°. Ausbeute 2%. HPLC (System A):  $t_R$  20,55 min, Isomerenreinheit 80%. UV/VIS (Hexan): 487 (129000), 457 (146000), 279 (29000); ([13]: 490 (150000), 459 (170000), 433 (119000)). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: 12,77 (*q*); 16,93 (*q*); 19,29 (*q*); 21,74 (*q*); 25,66 (*q*); 26,70 (*r*); 28,98 (*q*); 33,12 (*r*); 34,28 (*s*); 39,70 (*r*); 40,29 (*r*); 123,99 (*d*); 124,77 (*d*); 125,05 (*d*); 125,11 (*d*); 125,78 (*d*); 126,64 (*d*); 129,32 (*s*); 130,02 (*d*); 130,87 (*d*); 131,56 (*d*); 131,64 (*s*); 132,46 (*d*); 132,63 (*d*); 135,43 (*d*); 135,98 (*s*); 136,08 (*s*); 136,49 (*s*); 137,25 (*d*); 137,37 (*d*); 137,78 (*d*); 137,04 (*s*); 139,35 (*s*); Zuordnung s. *Tab. 3*.

37. (5'*Z*)- $\epsilon$ , $\psi$ -Carotin (**14**) wurde analog *Exper. 32* aus **29** und **58** [13] hergestellt. Zweimalige Kristallisation aus Hexan ergab **14** in feinen roten Kristallen vom Schmp. 134–135°. Ausbeute 11%. HPLC (System A):  $t_R$  23,06 min, Isomerenreinheit 85%. UV/VIS: s. *Tab. 1*. IR (CCl<sub>4</sub>): 2920*s*, 1445*m*, 1370*m*, 962*s*. <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: 12,80 (*q*); 12,88 (*q*); 13,13 (*q*); 17,64 (*q*); 23,03 (*q*); 23,16 (*r*); 24,11 (*q*); 25,68 (*q*); 26,91 (*r*); 27,08 (*q*); 27,63 (*q*); 31,83 (*r*); 32,58 (*s*); 32,85 (*r*); 55,01 (*d*); 120,83 (*d*); 124,05 (*d*); 124,69 (*d*); 125,02 (*d*); 125,14 (*d*); 126,61 (*d*); 130,04 (*d*); 130,32 (*d*); 131,03 (*d*); 131,48 (*d*); 131,95 (*s*); 132,39 (*d*); 132,59 (*d*); 134,51 (*d*); 135,18 (*d*); 135,58 (*s*); 136,13 (*s*); 136,28 (*d*); 136,47 (*s*); 137,20 (*d*); 137,35 (*d*); 139,63 (*s*); Zuordnung s. *Tab. 3*. MS: 536 (28,  $M^+$ ), 444 (3), 430 (11), 69 (100).

38. (all-*E*)- $\epsilon$ , $\psi$ -Carotin (**15**) wurde analog *Exper. 32* aus **30** und **58** [13] hergestellt. Nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan fiel es in roten Kristallen vom Schmp. 145–146° an ([13]: 150–151°). Ausbeute 17%. HPLC (System A):  $t_R$  22,17 min, Isomerenreinheit 98%. UV/VIS (Hexan): 485 (147000), 454 (163000), 428 (128000), 410 (sh, 56000), 279 (40000); ([13]: 488 (165000), 456 (174000), 431 (110000), 280 (40000)). <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: 12,81 (*q*); 12,89 (*q*); 13,14 (*q*); 16,97 (*q*); 17,70 (*q*); 23,05 (*q*); 23,16 (*r*); 25,68 (*q*); 26,75 (*r*); 27,09 (*q*); 27,65 (*q*); 31,84 (*r*); 32,58 (*s*); 40,26 (*r*); 55,02 (*d*); 120,83 (*d*); 124,03 (*d*); 124,82 (*d*); 125,03 (*d*); 125,15 (*d*); 125,81 (*d*); 130,03 (*d*); 130,32 (*d*); 130,88 (*d*); 131,05 (*d*); 131,57 (*d*); 131,71 (*s*); 134,51 (*s*); 135,45 (*d*); 135,59 (*s*); 136,14 (*s*); 136,28 (*d*); 136,48 (*s*); 137,20 (*d*); 137,40 (*d*); 139,43 (*s*); Zuordnung s. *Tab. 3*.

39. (9*Z*)-Neurosporin (= (9*Z*)-7,8-Dihydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin; **11**). In eine Lsg. von 0,55 ml (0,5 mmol) frisch destilliertem TiCl<sub>4</sub> in 10 ml abs. THF (Lösungsvorgang exotherm, gelber Niederschlag) wurden unter Schutzgas 100 mg LiAlH<sub>4</sub> in Portionen eingetragen, was zu einer schwarzen Suspension führte. Dann wurde 20 min zum Rückfluss erhitzt und darauf eine Lsg. von 107 mg (0,5 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, 110 mg (0,5 mmol) **43** und 190 mg (0,5 mmol) **30** in 5 ml THF zugetropft und 1 weitere h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 5 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt, langsam und tropfenweise mit 10 ml 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und über *Celite* filtriert. Das *Celite* wurde mit Et<sub>2</sub>O gut nachgewaschen. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde abgetrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigte Et<sub>2</sub>O-Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde an MgO<sub>2</sub> mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 chromatographiert und aus Pentan bei –20° umkristallisiert. Bräunlichrote Kristalle vom Schmp. 74–75°, 45 mg (15%), HPLC (System A):  $t_R$  21,75 min, Isomerenreinheit 97%. HPLC (System B):  $t_R$  14,40 min. UV/VIS: s. *Tab. 1*. <sup>1</sup>H-NMR: s. *Tab. 2*. <sup>13</sup>C-NMR: s. *Tab. 3*.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Zumbrunn, Dissertation 'Carotine mit (5*Z*)- $\psi$ -Endgruppen', Zürich, 1985.
- [2] C. H. Eugster, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 463.
- [3] H. P. Märki, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1257.

- [4] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 494.
- [5] G. Pattenden, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 87–96.
- [6] H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 515.
- [7] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1967**, *708*, 1.
- [8] G. Pattenden, J. M. Clough, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4195.
- [9] J. B. Davis, L. M. Jackman, P. T. Siddons, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1966**, 2154.
- [10] F. Texier-Boullet, *Synthesis* **1979**, 884.
- [11] J. M. Clough, G. Pattenden, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3911.
- [12] O. Isler, in 'Carotenoids', Eds. O. Isler, H. Gutmann und U. Solms, Birkhäuser, Basel, 1971, S. 325–375.
- [13] P. S. Manchand, R. Rüegg, U. Schwieter, P. T. Siddons, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2019.
- [14] J. B. Davis, L. M. Jackman, P. T. Siddons, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1966**, 4249.
- [15] C. H. Eugster, H. Hürliemann, H. J. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 806.
- [16] L. Barlow, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1029.
- [17] R. Bonnet, A. A. Spark, B. C. L. Weedon, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1739.
- [18] J. D. Surmatis, A. Ofner, J. Gibas, R. Thommen, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 186.
- [19] H. P. Pfander, M. Kamber, Y. Battegay-Nussbaumer, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1367.
- [20] J. F. Biellmann, J.-B. Ducep, *Org. React.* **1982**, *27*, 1; M. Julia, N. Verpeaux, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3298.
- [21] A. M. Moiseenkov, E. V. Polunin, A. Semenovskiy, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1122.
- [22] B. B. Snyder, R. S. E. Conn, M. Karras, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1679; Ei-ichi Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3298; F. Sato, H. Ishikawa, H. Watanabe, T. Miyake, M. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 718; O. P. Vig, A. K. Vig, S. S. Bari, S. D. Kumar, *J. Indian Chem. Soc.* **1976**, *53*, 734; B. M. Trost, L. Weber, P. Strege, T. J. Fullerton, T. H. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3426; G. H. Posner, J. S. Tring, L. M. Lentz, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2281; B. S. Pitzele, J. S. Baran, D. H. Steinman, *ibid.* **1976**, *32*, 1347.
- [23] A. Weickmann, K. P. Zeller, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, Vol. 4/1a, S. 391–399.
- [24] K. Sato, S. Inoue, N. Uchida, N. Minowa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 761; K. Sato, O. Miyamoto, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1983**, 725.
- [25] L. F. Tietze, Th. Eicher, 'Reaktionen und Synthesen', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 433.
- [26] G. L. Olson, Ho-Chuen Cheng, K. D. Morgan, C. Neukom, G. Saucy, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3287.
- [27] R. Rüegg, U. Schwieter, G. Ryser, P. Schudel, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 994.
- [28] R. A. Bell, M. B. Gravestock, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2099.
- [29] S. Yamagiwa, H. Sato, N. Hoshi, H. Kosugi, H. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 570; P. R. Ortiz de Montellano, C. K. Hsu, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4215; W. Epstein, A. C. Sonntag, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3390.
- [30] W. Eschenmoser, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 353.
- [31] R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 896.
- [32] J. D. Surmatis, A. Ofner, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1171.
- [33] H. Pommer, W. Sarnecky, für BASF, **1959**, Ger. Pat. 1,068,710 (*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 12446).
- [34] A. Ishida, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1967**, 1127.
- [35] A. Hofer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 365.
- [36] L. Zechmeister, P. Tuzson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2882.
- [37] R. Rüegg, U. Schwieter, G. Ryser, D. Schudel, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 985; A. J. Haagen-Smit, J. H. Pinckard, L. Zechmeister, *Arch. Biochem.* **1950**, *26*, 358.
- [38] M. Vecchi, G. Englert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 546.
- [39] G. Englert in [5], S. 107–131.
- [40] H. P. Pfander, U. Vögeli, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2346.
- [41] E. Breitmaier, G. Hass, W. Voelter, 'Carbon-13 NMR Data', Heyden, London, 1979, Vol. 2.
- [42] G. Englert, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2367.
- [43] A. Zumbbrunn, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1540.
- [44] R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2043.
- [45] K. Grob, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1362; *ibid.* **1968**, *51*, 718.
- [46] P. A. Bütikofer, Dissertation, 'Eine neue Synthese von Carotin-19 bzw. 20-olen', Zürich, 1983.
- [47] D. Seebach, A. K. Beck, T. Mukhopadhyay, E. Thomas, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1101.