

12. Optisch aktive Lycopin-epoxide und Lycopin-glycole: Synthesen und chiroptische Eigenschaften

von Heidi Meier, Peter Uebelhart und Conrad Hans Eugster*

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

(I.XI.85)

Optically Active Lycopene Epoxides and Lycopene Glycols: Synthesis and Chiroptical Properties

We present extensive spectral and chiroptical data on the pure and crystalline lycopene diepoxides **1–3** and glycols **4–9**. A first synthetic approach to **1–9** with (+)-malic acid as starting material afforded **30** as a complex mixture of isomers (*Scheme 1*). Pure stereoisomers **1–9** were obtained using the enantiomerically pure epoxygeraniol **31** as starting material (*Scheme 2*). Differentiation of the (5*Z*)- from the (all-*E*)-isomers by ¹H-NMR and UV/VIS alone is very difficult.

1. Einleitung. – Die absolute Konfiguration eines acyclischen optisch aktiven Carotinoïds lässt sich auch heute noch nicht mit Sicherheit aus CD-Daten allein herleiten, da sich scheinbar geringfügige strukturelle Änderungen in der weiteren Umgebung eines Chiralitätszentrums in unerwarteter Weise auf die Cotton-Effekte auswirken können. Beispiele sind Bacterioruberin ((2*R*,2'*R*)-Chiralität [1], Revision [2]) und Oscillaxanthin ((2*R*,2'*R*)-Chiralität [3], Revision [4]).

In der vorliegenden Mitteilung¹⁾ beschreiben wir Synthese und chiroptische Eigenschaften der Lycopin-diepoxide **1–3** sowie der Lycopin-glycole **4–9**; s. *Fig. 1*. Es handelt sich um eine Erweiterung unserer Synthese der enantiomeren Aleuriaxanthine [7], die zugleich im Zusammenhang mit unseren seit 1974 laufenden Untersuchungen über die Chiralität der Carotinoid-epoxide [8] und Carotinoid-glycole [9] steht. Vor kurzem haben Pfander und Mitarbeiter ihre umfangreichen Arbeiten über optisch aktive 1,2-Epoxycarotinoide ((*S*)-1,2-Epoxy-1,2-dihydrolycopin [10], (*S*)-1',2'-Epoxy-1',2'-dihydro- β , ψ -carotin [10] und (*S*)-1,2-Epoxy-1,2,7,8,7',8'-hexahydro- ψ , ψ -carotin [11]) veröffentlicht.

2. Synthesen. – Als geeignete Synthons für Synthesen von Lycopin-diepoxiden und -diglycolen zogen wir die gut zugänglichen optisch aktiven Verbindungen **10–12** (s. *Fig. 2*) in Betracht.

Das Keton (*S*)-**10** ist entweder aus *L*-Glutaminsäure [12] oder aus *L*-Phenylalanin [13]²⁾ zugänglich, (*R*)-**10** wurde aus (*R*)-2-Hydroxy- γ -butyrolacton gewonnen [14]. Das Keton (*R*)-**11** ist von Altman *et al.* aus D-Äpfelsäure hergestellt worden [15] und (*S*)-**12** von Imai und Marumo durch enzymatische Epoxydierung von Geraniumsäuremethylester [16].

Wir entschlossen uns, L-Äpfelsäure (vgl. **11**) als Ausgangsmaterial zu verwenden; s. *Schema 1*. Das daraus erhaltene Anhydrid **13** wurde mit EtOH regioselektiv geöffnet

¹⁾ Vorläufige Mitt. [5]; vgl. auch [6].

²⁾ Der analoge Abbau von L-Tyrosin-methyläther wurde 1979/80 von A. Hofer ausgearbeitet; s. [5].

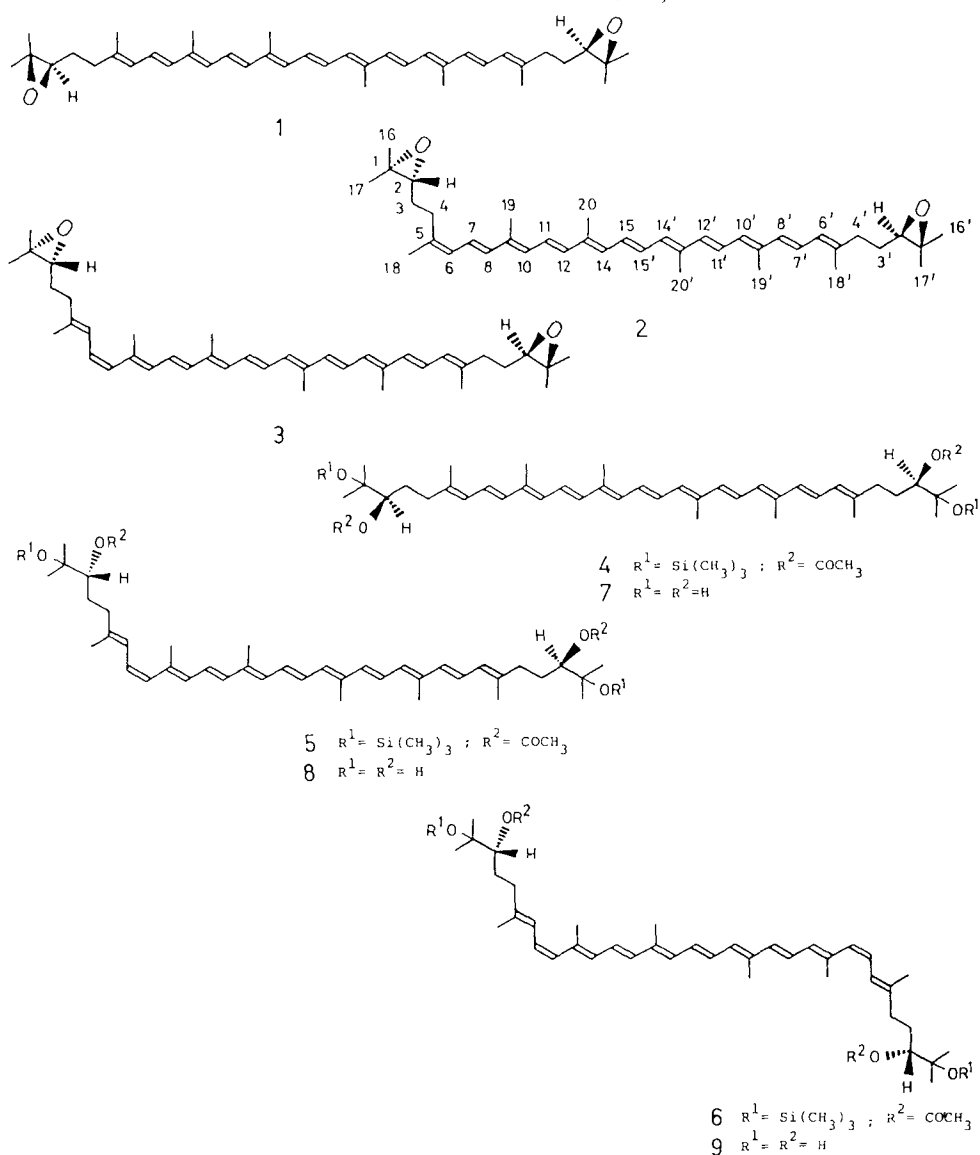


Fig. 1. Synthetisierte Lycopin-epoxide und Lycopin-glycole

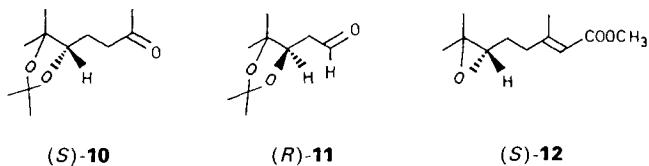
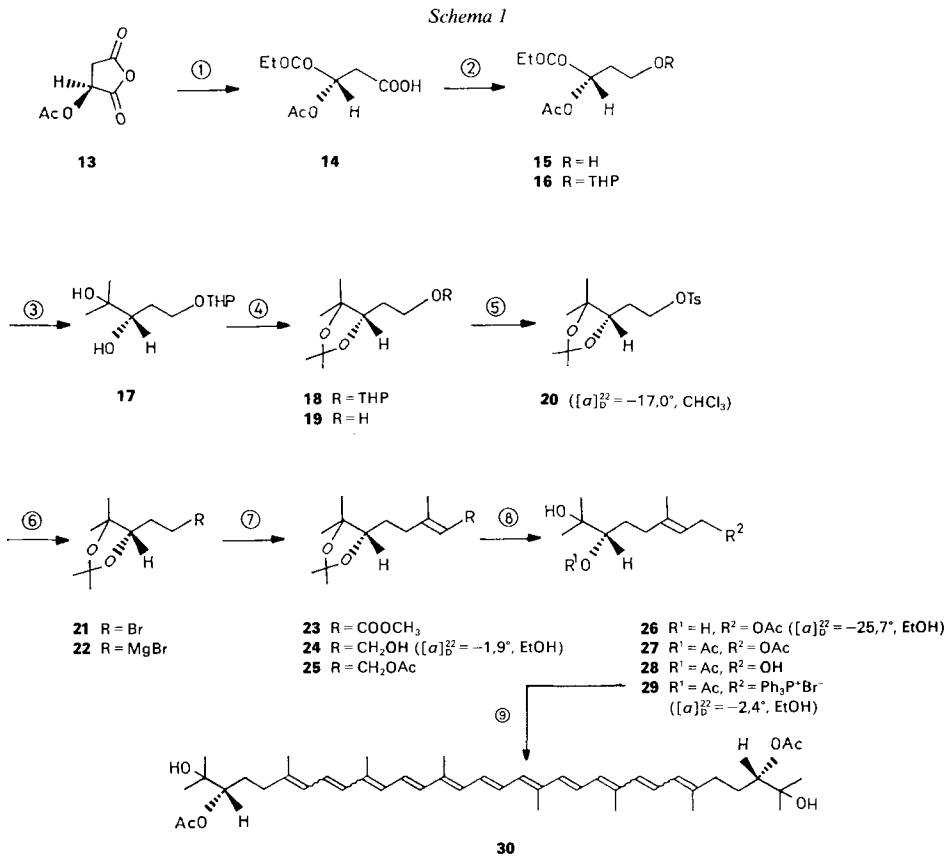


Fig. 2. Mögliche Synthone für die Synthese von 1

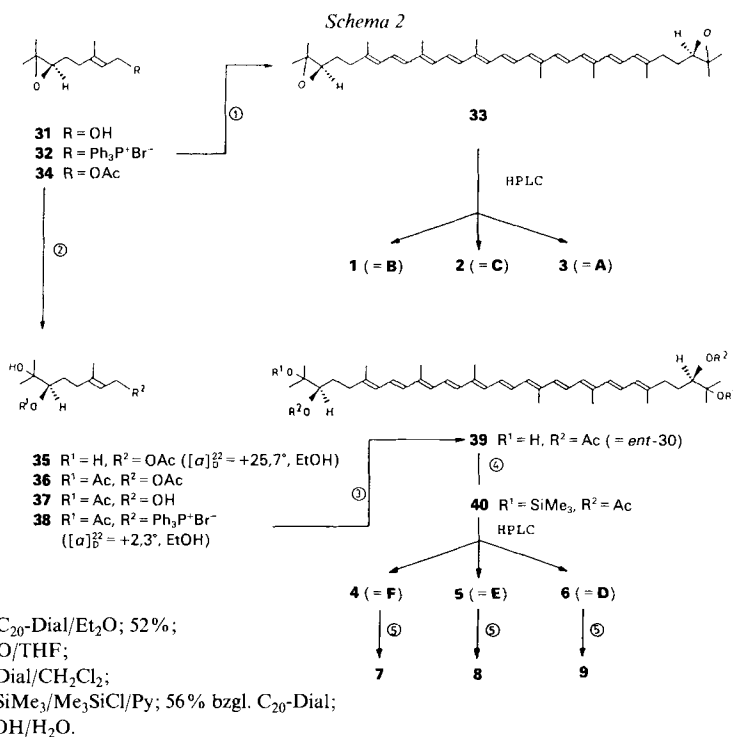


① EtOH, 95%; ② B₂H₆/THF, 62–68%; 3,4-Dihydro-2H-pyran/Pyridinium-(*p*-toluolsulfonat), 95%; ③ CH₃Li, 69%; ④ (CH₃O)₂C(CH₃)₂/TsOH, 75% (→**18**), Pyridinium-(*p*-toluolsulfonat)/EtOH, 88% (→**19**); ⑤ TsCl/Py, 81%; ⑥ LiBr, 95% (→**21**); Mg (→**22**); ⑦ CuI/Pyrrrolidin; Tetrolsäure-methylester, 64% bzgl. **21** (→**23**); DIBALH, 95% (→**24**); Ac₂O/Py, 93% (→**25**); ⑧ 90% HOAc, 82% (→**26**); Ac₂O/Py, 82% (→**27**); KHCO₃/H₂O/CH₃OH, 68% (→**28**); PBr₃/Ph₃P, 52% (→**29**); ⑨ C₂₀-Dial/50proz. wässr. KOH/CH₂Cl₂, 50%.

(→**14**) und hierauf mit Diboran zu **15** reduziert (vgl. [15] und *Exper. Teil* dieser Arbeit). Nach Schutz der OH-Gruppe (→**16**) wurde mit CH₃Li umgesetzt und **17** erhalten, welches nach Überführung in das Dioxolan **18**, Spaltung des THP-äthers (→**19**) und Tosylierung den *p*-Toluolsulfonsäureester **20** ergab, dessen $[\alpha]_D$ mit den Literaturdaten gut übereinstimmte ([13]: -17.6° ; [14]: $+17.0^\circ$ für das Enantiomere). Mittels LiBr wurde aus **20** das Bromid **21** hergestellt. Die Herstellung des Grignard-Reagenzes **22** verlangte sorgfältig kontrollierte Bedingungen. Als Nebenreaktion trat die reduktive Dimerisierung von **21** in Erscheinung. Mit Hilfe der Cupratverbindung, hergestellt aus **22**, konnte eine stereospezifische *syn*-Alkylierung von Tetrolsäure-methylester (= 2-Butinsäure-methylester) erreicht werden; das in ca. 65proz. Ausbeute erhaltene **23** wies nach GC einen (*E*)-Gehalt von 94–96% auf. Nach Reduktion der Estergruppe (→**24**)³ und Acetylierung

³) Dem gemessenen $[\alpha]_D^{25}$ -Wert von -1.9° (EtOH) steht der Literaturwert von $+15.1^\circ$ (MeOH) [12] gegenüber.

zu **25** wurde der Dioxolan-Ring mit HOAc hydrolysiert⁴⁾ und das erhaltene **26** anschliessend zu **27** acetyliert. Die allylische *O*-Acetylgruppe liess sich hierauf mit der Methode von Reichstein [17] selektiv zu **28** verseifen. Mit diesem Umweg wurde vermieden, dass das schwierig zu reinigende Triol als Zwischenprodukt auftrat. Mit PBr₃ und Ph₃P wurde aus **28** schliesslich das Phosphoniumbromid **29** erhalten. Mit Hilfe einer Zweiphasen-Wittig-Reaktion erhielten wir aus **29** und Crocetin-dialdehyd kristallines Diessigsäure-[(2*S*,2'*S*)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-dihydroxy- ψ,ψ -carotin-2,2'-diyl]diester (**30**) in ca. 50proz. Ausbeute. Es erwies sich als schwierig zu trennendes (*E/Z*)-Isomergemisch, in welchem wir auch die nicht leicht nachweisbaren [18] (*5Z*)-Isomeren vermuteten.



Da inzwischen eine ergiebige Synthese der enantiomeren 6,7-Epoxydihydrogeraniole entwickelt wurde [7], führten wir die Synthese der Lycopin-epoxide und -glycole mit diesen Synthons durch; s. *Schema 2*. Das Phosphoniumsalz **32** liess sich aus dem Epoxydihydrogeraniol **31** bei Einhaltung milder Reaktionsbedingungen ohne Schwierigkeiten herstellen und im Zweiphasensystem Et₂O/NaOCH₃/MeOH mit Crocetin-dialdehyd zum kristallinen (2*R*,2'*R*)-Diepoxylycopin **33** umsetzen. Die HPLC-Analyse zeigte, dass ein Gemisch von 3 Hauptkomponenten A–C vorlag; s. *Fig. 3*. Sie wurden durch präp. HPLC getrennt und identifiziert; s. *Kap. 3*.

Zur Synthese der Glycole **39** wurde **34** solvolytisch geöffnet und das entstandene **35** zuerst zu **36** acetyliert und hierauf partiell zu **37** hydrolysiert (Methode nach [17]). Mit

⁴⁾ Auf dieser Stufe stimmt der [α]_D²⁵-Wert von –25.7° gut mit dem publizierten Wert überein (–25.1° [7]).

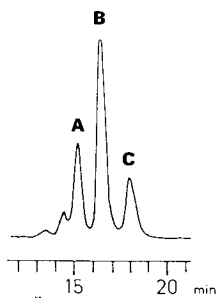


Fig. 3. Anal. HPLC-Auftrennung der Epoxy-carotinoide **1** (**B**), **2** (**C**) und **3** (**A**)

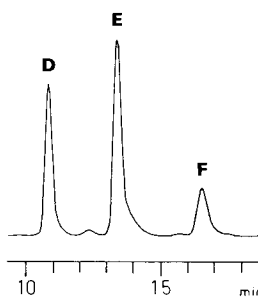


Fig. 4. Anal. HPLC-Auftrennung der Silyloxy-acetoxy-carotinoide **4** (**F**), **5** (**E**) und **6** (**D**)

PBr₃ und Ph₃P wurde hierauf das Phosphoniumsalz **38** hergestellt, dessen Kondensation mit NaH/CH₂Cl₂ und Crocetin-dialdehyd das gewünschte Diacetoxylycopindiol **39** als Stereoisomerengemisch ergab. Um eine bessere Auftrennung zu erreichen, wurde **39** *O*-silyliert und hierauf das kristalline Isomerengemisch **40** durch präp. HPLC in **D**, **E** und **F** getrennt; s. Fig. 4. Aus den einzelnen, kristallin erhaltenen Isomeren wurden durch Verseifung mit 10proz. KOH/MeOH die ebenfalls kristallinen, isomerenfreien (*2R,2'R*)-Lycopintetrole **7–9** hergestellt.

3. Struktur und Eigenschaften der Lycopin-epoxide und -glycole. – *Isomer B*. Dunkelrote, feine Nadelchen. Das UV/VIS-Spektrum (Fig. 5), Tab. 1 zeigt ausgeprägte Feinstruktur und gute Übereinstimmung mit den Daten von Lycopin (vgl. z. B. [19]), sodass

Tabelle 1. Physikalische Date

	1 (all- <i>E</i>)	2 (5 <i>Z</i>)	3 (7 <i>Z</i>)	4 (all- <i>E</i>)
Schmp.	187,9–188,6°	147,2–148,0°		119–120°
UV/VIS	Et ₂ O 499 (149 300), 468 (162 800), 442 (108 800), 293 (49 100)	Et ₂ O 499 (153 300) 468 (167 000) 442 (110 800) 293 (45 200)	Et ₂ O 497 (121 700) 467 (145 200) 444 (106 300) 294 (32 700)	CH ₂ Cl ₂ 511 (137 500) 478 (156 600) 451 (105 000) 297 (41 000)
CD (EPA, RT.)	220 (0), 250 (–1,7), 261 (0), 292 (+4,2), 312 (0), 356 (–1,3)	223 (–1,3) 238 (0) 267 (–0,5) 291 (–1,4) 307 (0) 352 (+0,3)		253 (0) 290 (+2,3) 348 (0)
CD (EPA, –180°)	217 (0), 226 (–2,4), 252 (–3,1), 259 (0), 286 (+5,4), 294 (+9,3), 314 (0), 365 (–2,8)	217 (0) 224 (–1,8) 227 (0) 252 (+6,0) 271 (0) 284 (–3,8) 295 (–7,8) 306 (0) 365 (+2,6)	224 (–4,1) 236 (0) 253 (+2,6) 261 (0) 287 (–1,5) 297 (–1,9) 325 (0) 369 (+0,8)	234 (+2,0) 252 (0) 265 (+2,0) 287 (+7,1) 296 (+8,7) 342 (0) 367 (–0,8)

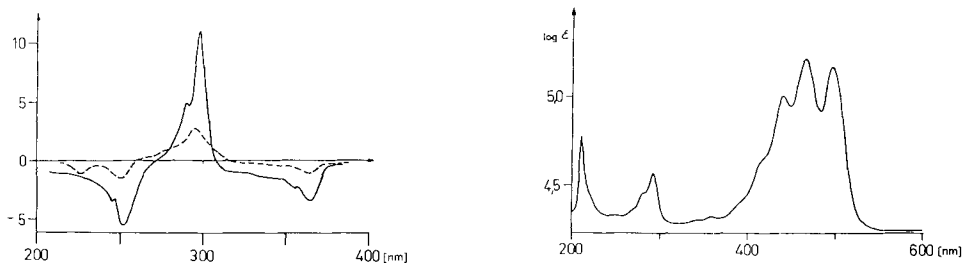


Fig. 5. UV/VIS- und CD-Spektren **1** (= **B**) in Et₂O bzw. EPA. -180°: ———, RT.: - - - - -.

auf das Vorliegen der (all-*E*)-Verbindung geschlossen werden kann. Dies wird durch das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum und dessen Vergleich mit den Daten von *Englert* [20], *Moss* [21] und *Zumbrunn* [18] bestätigt; s. *Tab. 2* und *Fig. 6a*. Somit liegt (2*R*,2'*R*)-1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ,ψ -carotin (**1**) vor.

Isomer C. Dunkelrote Kristalle. Die Feinstruktur im langwelligen Bereich des UV/VIS-Spektrums (*Fig. 7*) und die ausgesprochen hohe Extinktion lassen an sich auf eine (all-*E*)-Verbindung schliessen, doch zeigt schon der im Vergleich mit **1** relativ tiefe Schmp. unmissverständlich, dass (*Z/E*)-Isomerie vorliegt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **C** ist typisch für eine unsymmetrische Verbindung. Durch Vergleich mit den kürzlich gemessenen Daten von (*SZ*)-Lycopinen und (*SZ*)-Neurosporinen [18] wird das überraschende Vorliegen einer (*SZ*)-Verbindung, nämlich von (2*R*,2'*R*,*SZ*)-1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ,ψ -carotin (**2**) bewiesen; s. *Tab. 1* und *2* sowie *Fig. 6b* und *8*.

der Carotinoide **1-9**

5 (7 <i>Z</i>)	6 (7 <i>Z</i> ,7' <i>Z</i>)		7 (all- <i>E</i>)	8 (7 <i>H</i>)	9 (7 <i>Z</i> ,7' <i>Z</i>)
127,6-128,7°	120,8-121,6°		213,5-214,7°	212,9-214,0°	157,7-158,5°
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
509 (116 200)	504 (99 700)		511 (136 100)	508 (111 400)	503 (95 200)
477 (141 200)	476 (128 000)		478 (154 400)	477 (135 500)	475 (122 300)
453 (102 100)	454 (101 000)		452 (103 300)	454 (99 200)	454 (99 200)
297 (34 100)	297 (24 700)		296 (41 100)	297 (30 000)	297 (24 200)
236 (0)	235 (0)		223 (0)	236 (0)	
251 (+1,6)	250 (+1,7)		252 (-3,1)	252 (+2,0)	252 (+2,0)
260 (0)	263 (0)		260 (0)	269 (0)	262 (0)
292 (-3,8)	294 (-6,2)		293 (+10,3)	294 (-1,2)	296 (-6,5)
312 (0)	316 (0)		320 (0)	300 (0)	321 (0)
359 (+0,4)	346 (+1,1)		360 (-2,8)	358 (+0,5)	350 (+1,2)
368 (0)					376 (0)
212 (+9,4)	214 (0)	CD (EPA, -50°)	213 (0)	214 (0)	211 (0)
226 (+1,9)	227 (+45,3)		226 (+9,8)	227 (-14,5)	228 (+23,9)
248 (+12,5)	238 (0)		249 (0)	234 (0)	239 (0)
254 (+21,1)	249 (-13,1)		253 (-2,2)	254 (-11,7)	249 (-6,8)
275 (0)	256 (-34,3)		257 (0)	264 (0)	256 (-17,3)
286 (-9,0)	288 (-6,2)		260 (+1,6)	285 (+15,9)	272 (-1,6)
297 (-20,1)	298 (-10,4)		298 (-13,6)	296 (+25,6)	300 (-4,4)
308 (0)	368 (-4,2)		354 (+1,8)	322 (0)	
367 (+7,3)	380 (0)		390 (0)	368 (-6,5)	370 (-4,0)

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Carotine 1–9 (400 MHz, CDCl₃). Chem. Verschiebung δ_H in ppm; Kopplungskonstanten *J* in Hz.

	1 (= B)	2 (= C)	3 (= A)
CH ₃ (16), CH ₃ (17)	1,267(s), 1,306(s)	1,275(s), 1,293(s)	1,234(s), 1,310(s)
CH ₃ (16'), CH ₃ (17')		1,267(s), 1,306(s)	1,266(s), 1,306(s)
CH ₃ (18)			1,798(s)
CH ₃ (18')	1,836(s)	1,840(s)	1,830(s)
CH ₃ (19)		1,955(s)	2,080(s)
CH ₃ (19'), CH ₃ (20), CH ₃ (20')	1,968(s)	1,968(s)	1,965(s)
H–C(2)		2,743(<i>t</i> , <i>J</i> = 6,3)	2,74(<i>t</i> , <i>J</i> = 6,5)
H–C(2')	2,724(<i>t</i> , <i>J</i> = 6,3)	2,723(<i>t</i> , <i>J</i> = 6,3)	2,73(<i>t</i> , <i>J</i> = 6,5)
2 H–C(3,3')	1,61–1,75(<i>m</i>)	1,58–1,79(<i>m</i>)	1,56–1,77(<i>m</i>)
2 H–C(4,4')	2,16–2,33(<i>m</i>)	2,375(<i>dd</i> , <i>J</i> = 7,6)	2,16–2,37(<i>m</i>)
		2,16–2,33(<i>m</i>)	
H–C(6)			6,489(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)
H–C(6')	5,986(<i>δ</i> , <i>J</i> = 11)	5,985(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	5,981(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)
H–C(7)			6,147(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 12)
H–C(7')	6,476(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	6,479(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	6,469(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)
H–C(8)		6,240(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	5,879(<i>d</i> , <i>J</i> = 12)
H–C(8')	6,260(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,26(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,251(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)
H–C(10)			6,228(<i>d</i> , <i>J</i> = 12)
H–C(10')	6,191(<i>d</i> , <i>J</i> = 11,4)	6,189(<i>d</i> , <i>J</i> = 11,3)	6,191(<i>d</i> , <i>J</i> = 11,8)
H–C(11)			6,587(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11,8, 15)
H–C(11')	6,632(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11,4, 14,9)	6,632(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11,3, 15)	6,626(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11,8, 15)
H–C(12)			
H–C(12')	6,361(<i>d</i> , <i>J</i> = 14,9)	6,359(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,363(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)
H–C(14,14')	6,25(<i>m</i>)	6,26(<i>m</i>)	6,26(<i>m</i>)
H–C(15,15')	6,63(<i>m</i>)	6,63(<i>m</i>)	6,63(<i>m</i>)

	4 (= F)	5 (= E)	6 (= D)
CH ₃ (16), CH ₃ (17)	1,18(s)	1,18(s)	1,18(s)
CH ₃ (16'), CH ₃ (17')			
CH ₃ (18)		1,775(s)	1,775(s)
CH ₃ (18')	1,809(s)	1,810(s)	
CH ₃ (19)		2,106(s)	2,086(s)
CH ₃ (19'), CH ₃ (20), CH ₃ (20')	1,968(s)	1,967(s)	2,086(s), 1,972(s)
H–C(2)			
H–C(2')	4,769(<i>m</i>)	4,774(<i>m</i>)	4,776(<i>m</i>)
2 H–C(3,3')	1,53–1,66(<i>m</i>)	1,51–1,68(<i>m</i>)	1,50–1,68(<i>m</i>)
2 H–C(4,4')	2,02–2,11(<i>m</i>)	1,98–2,09(<i>m</i>)	2,01–2,14(<i>m</i>)
H–C(6)		6,465(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	
H–C(6')	5,94(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	5,930(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	6,453(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)
H–C(7)		6,150(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 12)	
H–C(7')	6,474(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	6,474(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	6,145(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 12)
H–C(8)		5,878(<i>d</i> , <i>J</i> = 12)	
H–C(8')	6,269(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,270(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	5,867(<i>d</i> , <i>J</i> = 12)
H–C(10)		6,238(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	
H–C(10')	6,190(<i>d</i> , <i>J</i> = 11,4)	6,191(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)	6,238(<i>d</i> , <i>J</i> = 11)
H–C(11)		6,603(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	
H–C(11')	6,631(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11,4, 15)	6,631(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)	6,598(<i>dd</i> , <i>J</i> = 11, 15)
H–C(12)		6,383(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	
H–C(12')	6,363(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,367(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)	6,373(<i>d</i> , <i>J</i> = 15)
H–C(14,14')	6,26(<i>m</i>)	6,27(<i>m</i>)	6,26(<i>m</i>)
H–C(15,15')	6,63(<i>m</i>)	6,63(<i>m</i>)	6,63(<i>m</i>)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	7	8	9
CH ₃ (16), CH ₃ (17)	1,179(s), 1,226(s)	1,180(s), 1,228(s)	1,180(s), 1,228(s)
CH ₃ (16'), CH ₃ (17')			
CH ₃ (18)	1,843(s)	1,831(s)	1,813(s)
CH ₃ (18')		1,844(s)	
CH ₃ (19)		2,082(s)	2,082(s)
CH ₃ (19'), CH ₃ (20), CH ₃ (20')	1,978(s)	1,982(s)	2,082(s), 1,984(s)
H-C(2)			
H-C(2')	3,378(m)	3,38(m)	3,391(m)
2 H-C(3,3')	1,42–1,54(m), 1,58–1,71(m)	1,42–1,55(m), 1,57–1,71(m)	1,43–1,57(m), 1,57–1,71(m)
2 H-C(4,4')	2,15–2,25(m), 2,34–2,44(m)	2,14–2,25(m), 2,33–2,44(m)	2,16–2,26(m), 2,35–2,45(m)
H-C(6)		6,507(d, J = 11)	
H-C(6')	6,019(d, J = 11)	6,020(d, J = 11)	6,508(d, J = 11)
H-C(7)		6,166(dd, J = 11, 12)	
H-C(7')	6,486(dd, J = 11, 15)	6,488(dd, J = 11, 15)	6,166(dd, J = 11, 12)
H-C(8)		5,888(d, J = 12)	
H-C(8')	6,267(m)	6,258(m)	5,888(d, J = 12)
H-C(10)		6,243(d, J = 11)	
H-C(10')	6,198(d, J = 11)	6,200(d, J = 11)	6,244(d, J = 11)
H-C(11)		6,603(dd, J = 11, 15)	
H-C(11')	6,641(dd, J = 11, 15)	6,63(dd, J = 11, 15)	6,600(dd, J = 11, 15)
H-C(12)		6,370(d, J = 15)	
H-C(12')	6,370(d, J = 15)	6,370(d, J = 15)	6,368(d, J = 15)
H-C(14,14')	6,267(m)	6,258(m)	6,26(m)
H-C(15,15')	6,64(m)	6,63(m)	6,64(m)

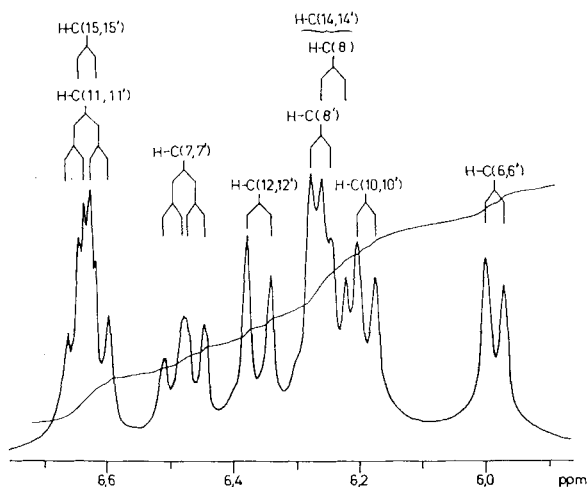


Fig. 6a. ¹H-NMR-Spektrum von **1** (= **B**), Olefinregion

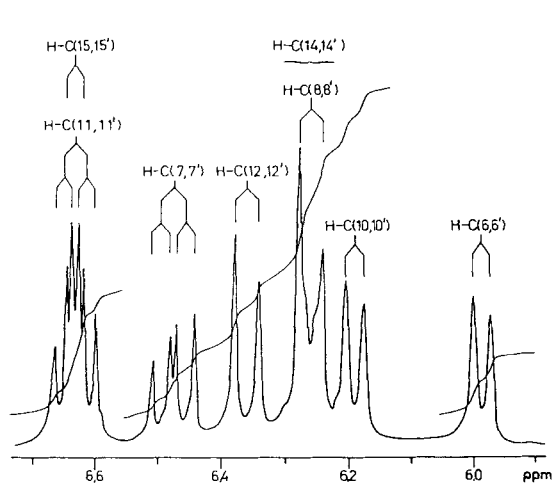
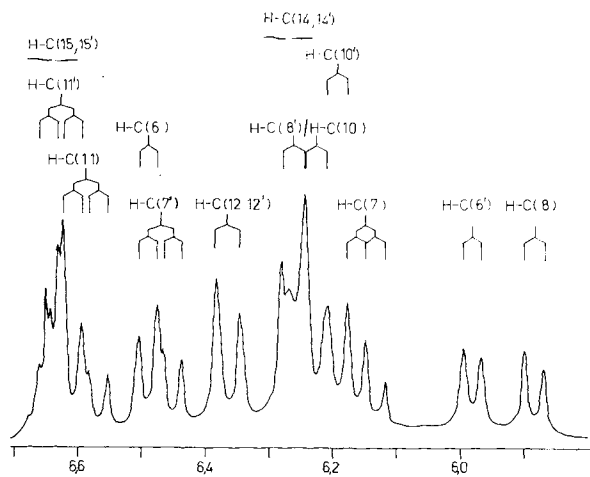
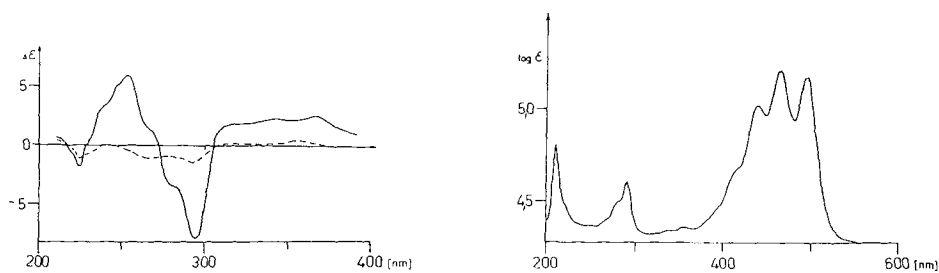
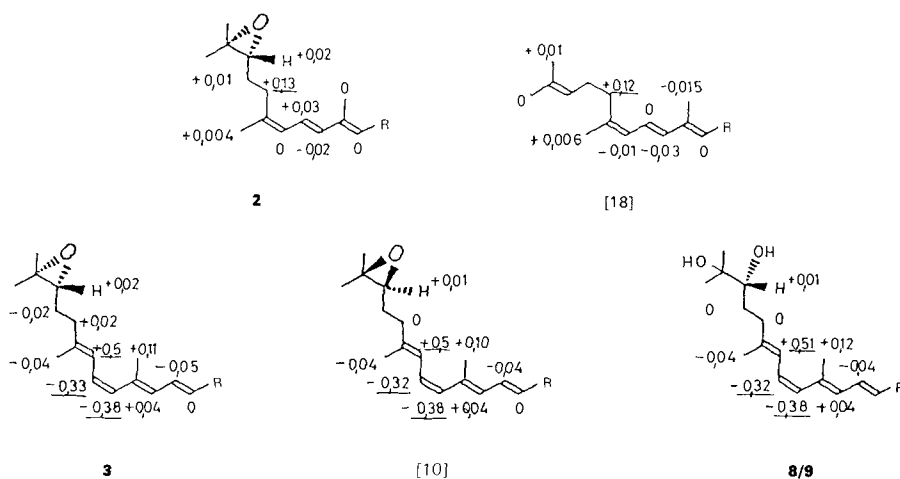


Fig. 6b. ¹H-NMR-Spektrum von **2** (= **C**), Olefinregion

Fig. 6c. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** ($= \mathbf{A}$), OlefinregionFig. 7. UV-VIS- und CD-Spektren von **2** ($= \mathbf{C}$) in Et_2O bzw. EPA, -180° : — und RT.: - - -.Fig. 8. Differenz der δ_{11} (400 MHz, CDCl_3 ; $\Delta\delta = [\delta(\text{Z}) - \delta(\text{E})]$ ppm) für die (Z)-Carotinoide **2**, **3** und **8/9** im Vergleich mit entsprechenden (all-E)-Carotinoiden

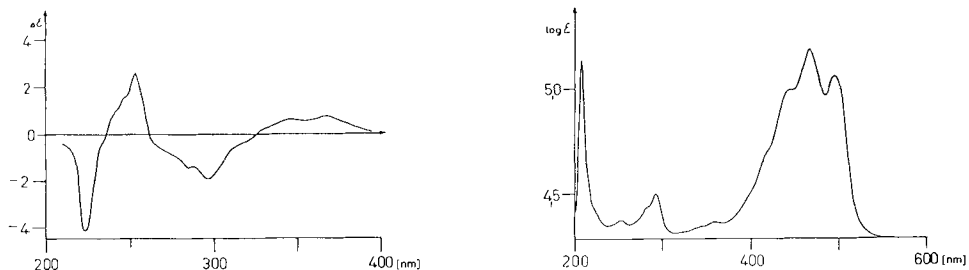


Fig. 9. UV/VIS- und CD-Spektren von **3** (= A) in Et_2O bzw. EPA (-180°)

Isomer A. Amorphe, rote Substanz, deren UV/VIS-Spektrum (Fig. 9, Tab. 1) verminderte Feinstruktur und reduzierte Extinktion aufweist. Da der *cis*-Pik äusserst schwach ist, kommt nur eine periphere Lage für die Isomerie in Frage. Dass es sich um die (*7Z*)-Verbindung **3** handelt, geht aus dem Vergleich mit den Daten von [18] [19] besonders klar hervor; s. Tab. 2 sowie Fig. 6c und 8. Gute Übereinstimmung besteht auch mit den Daten des in [10] beschriebenen (*2S,7Z*)-1,2-Epoxy-1,2-dihydrolycopins. Somit ist **A** (*2R,2'R,7Z*)-1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ,ψ -carotin (**3**).

Isomer F und Glycol 7. Die Silyloxyverbindung **F** wurde in roten Kristallen, das Glycol in dunkelroten feinen Nadelchen erhalten. Die 1H -NMR-Spektren (Tab. 2) weisen auf symmetrische Verbindungen hin. Aus den Kopplungskonstanten der Olefinprotonen, ihren chemischen Verschiebungen und aus dem Fehlen der charakteristischen Isomerisierungsverschiebungen, die bei Vorliegen (*Z/E*)-isomerer Verbindungen auftreten müssten, ergibt sich zudem die (*all-E*)-Konfiguration für **F** und **7**. Auch ist die weitgehende Übereinstimmung der 1H -NMR-Daten mit denjenigen der Aleuriaxanthin-Endgruppe [7] hervorzuheben. Folglich hat das Isomer **F** die Struktur eines Diessigsäure-[(*2R,2'R*)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyloxy)- ψ,ψ -carotin-2,2'-diyl]diesters (**4**), und das

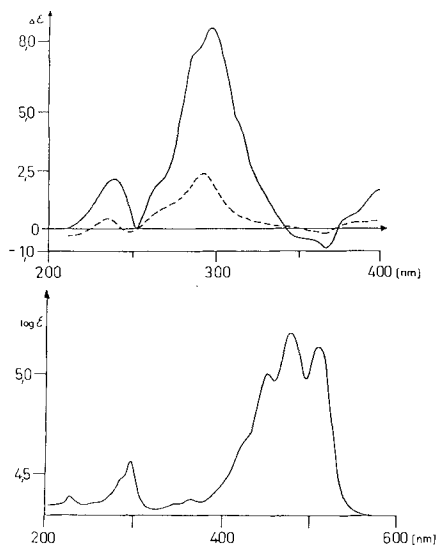


Fig. 10. UV/VIS- und CD-Spektren von **4** (= F) in CH_2Cl_2 bzw. EPA. RT.: - - - - -; -180° : ————.

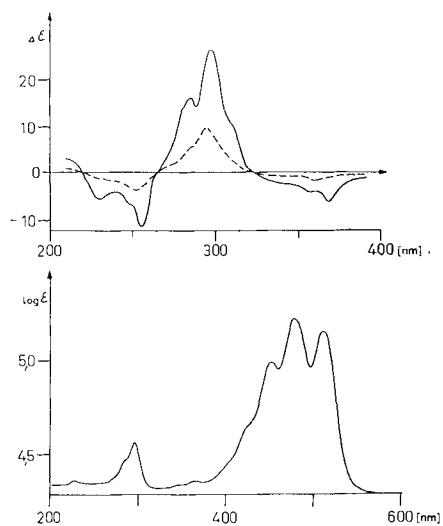


Fig. 11. UV/VIS- und CD-Spektren von **7** in CH_2Cl_2 bzw. EPA. RT.: - - - - -; -180° : ————.

aus **4** gebildete Glycol ist demnach (2*R*,2'*R*)-1,2,1',2'-Tetrahydro- ψ,ψ -carotin-1,2,1',2'-tetrol (**7**). Daten und Spektren s. *Tab. 1* und *2* sowie *Fig. 10* und *11*.

Isomer E und Glycol 8. Die Silyloxyverbindung **E** wurde als rotviolette, glänzende Kristalle, das Glycol **8** in schwärzlichroten, feinen Kriställchen erhalten. Ihre Spektren

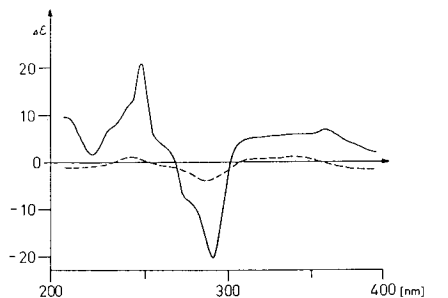


Fig. 12. UV/VIS- und CD-Spektren von **5** in CH_2Cl_2 bzw. EPA. -180° : ———, RT.: - - - - -.

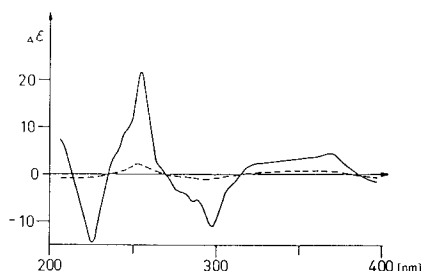


Fig. 13. UV/VIS- und CD-Spektren von **8** in CH_2Cl_2 bzw. EPA. -180° : ———, RT.: - - - - -.

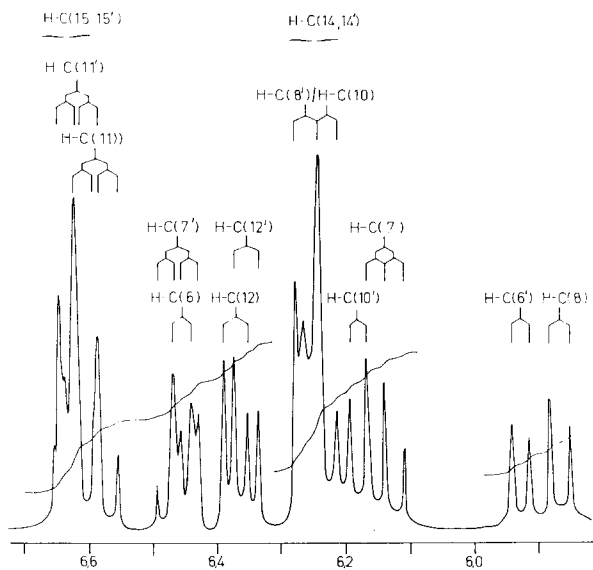


Fig. 14a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (= **E**), Olefinregion

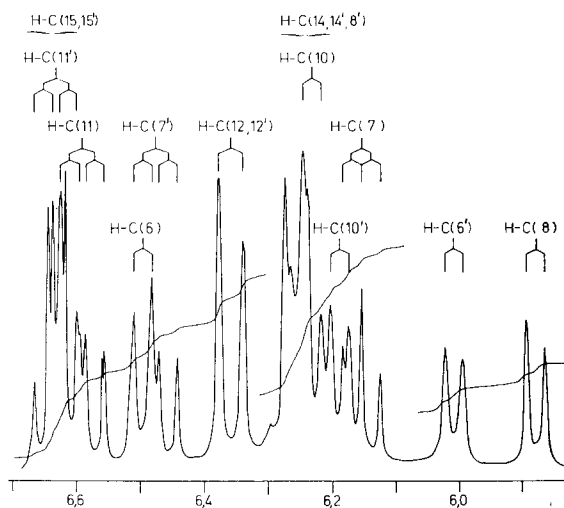


Fig. 14b. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8**, Olefinregion

(Fig. 12–14 sowie Tab. 1 und 2) und vor allem die Analyse der charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsdifferenzen (s. Fig. 8) weisen ganz klar auf das Vorliegen von (7Z)-Isomeren hin. Daraus folgen die Strukturen eines Diessigsäure-[(2R,2'R,7Z)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyloxy)- ψ,ψ -carotin-2,2'-diyl]diesters (5) bzw. eines (2R,2'R,7Z)-1,2,1',2'-Tetrahydro- ψ,ψ -carotin-1,2,1',2'-tetrols (8).

Isomer D und Glycol 9. Die Silyloxyverbindung **D** wurde in dunkelorange-roten, das Glycol **9** in dunkelroten Kristallen erhalten. Der Spektrenvergleich, (Tab. 1 und 2 sowie Fig. 15 und 16) ergibt mit Hilfe der mehrfach erwähnten Argumente, dass einerseits Diessigsäure-[(2R,2'R,7Z,7'Z)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyloxy)- ψ,ψ -carotin-2,2'-diyl]diester (6) und andererseits (2R,2'R,7Z,7'Z)-1,2,1',2'-Tetrahydro- ψ,ψ -carotin-1,2,1',2'-tetrol (9) vorliegt.

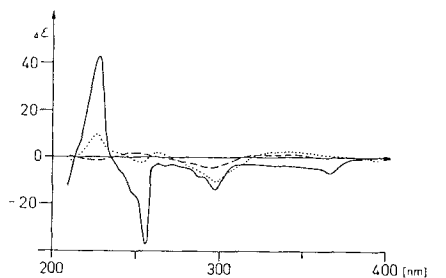


Fig. 15. UV/VIS- und CD-Spektren von **6** (= **D**) in CH_2Cl_2 bzw. EPA. -180° : ———, -50° : ······, RT.: - - - - -.

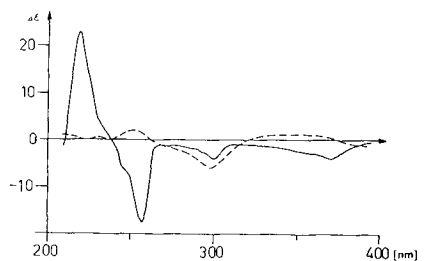


Fig. 16. UV/VIS- und CD-Spektren von **9** in CH_2Cl_2 bzw. EPA. -180° : ———, RT.: - - - - -.

4. CD-Spektren. – Die CD-Spektren der Verbindungen **1–9** bei RT. und -180° (-50°) (Fig. 5, 7, 9–13, 15 und 16; $\Delta\epsilon$ -Werte in Tab. 1) zeigen im Gegensatz zu [10] über 400 nm keine signifikanten Effekte. Obschon die Chiralitätszentren 3σ -Bindungen vom Ende der Polenkette entfernt sind, ist ihr Einfluss deutlicher als erwartet, mit Ausnahme von **2**, das besonders geringe $\Delta\epsilon$ -Werte aufweist. Bei RT. ist der CD im Bereich 290–300 nm am ausgeprägtesten.

Wir sind nicht in der Lage, eine modellmässige Deutung der CD-Kurven, z. B. im Sinn von 'konservativ' oder 'nicht konservativ' [22], zu bieten. Deskriptiv lassen sich folgende Regelmässigkeiten herausheben, wobei wir zur Vereinfachung die 3 Bandensysteme unterscheiden: I (210–260 nm), II (270–300 nm), und II (320–400 nm): a) Innerhalb der Reihe **1, 4, 7**, der Reihe **3, 5, 8** und der Reihe **6, 9** besteht jeweils analoger Kurvenverlauf bezüglich der Banden II und III. Unterschiede betreffen hauptsächlich die $\Delta\epsilon$ -Werte.

b) Die (5*Z*)-Verbindung **2** gleicht der (7*Z*)-Verbindung **3**, jedoch sind die $\Delta\epsilon$ -Werte der letzteren bei -180° viel geringer.

c) Sowohl die (5*Z*)- als auch die (7*Z*,7'*Z*)-Verbindungen weisen im Bereich der Banden I und III und im Vergleich mit den (all-*E*)-Verbindungen eindeutige *Vorzeichenumkehr* auf. Die Kurven sind jedoch wegen der unterschiedlichen Intensitäten nicht spiegelbildlich.

d) Kühlen auf -180° bringt eine Intensitätszunahme, am ausgeprägtesten bei den (*Z*)-Isomeren. Die stärksten *Cotton*-Effekte weisen die Glycole und die Silyloxyverbindungen auf.

e) Der Vergleich der Diepoxyverbindung **1** mit der entsprechenden Monoepoxyverbindung von [10] zeigt, abgesehen vom Vorzeichen und obschon letztere nicht kristallin erhalten wurde, relativ gute Übereinstimmung. Die $\Delta\epsilon$ -Werte von **1** betragen im Bereich der Bande II etwas mehr als das Doppelte. Der Befund ist wichtig als Bestätigung für die getroffenen Konfigurationszuweisungen.

f) Einzelne CD-Kurven verändern sich beim Abkühlen drastisch, so tritt bei den (7*Z*,7'*Z*)-Verbindungen **6** und **9** Vorzeichenumkehr im Bereich der Banden I und III ein. Das bei -50° aufgenommene CD-Spektrum zeigt eine Mittelstellung. Es darf deshalb angenommen werden, dass bei RT. andere helicale Konformationen vorherrschen als bei tiefer Temperatur. Assoziationseffekte können auch nicht ausgeschlossen werden.

Die vorliegenden Daten zeigen eindrücklich, wie schwierig es ist, aus CD-Daten allein gesicherte Schlüsse auf die Chiralität dieser offenkettigen Carotinoide zu ziehen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit, Herrn dipl. chem. M. Gmünder für die Mithilfe bei der Aufnahme der CD-Spektren und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Spektren und Verbrennungsanalysen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. HPLC: Spherisorb CN-5, $4,6 \times 250$ mm und $22,5 \times 250$ mm (K. Bischoff, Stuttgart), für **1–3** 92% A (Hexan/0,1% Et(i-Pr)₂N) und 8% B (CH₂Cl₂/0,5% MeOH), Fluss 2 ml/min; für **4–6** A/B 92:8, Fluss 1 ml/min; DuPont-Pumpen 850 oder 870 mit DuPont-Programmierreinheit 850 oder 8800. Aufnahme der Chromatogramme und der UV/VIS-Spektren mit Hewlett-Packard-1040A-Detektionssystem ('multisArray') mit Programmierereinheiten HP-85 bzw. HP-85 B. UV/VIS: Spektrometer Perkin-Elmer 552. Opt. Drehung: Polarimeter Perkin-Elmer 241. CD: Spectropolarimeter JASCO J-500A und Kryostat Oxford-Instruments DN-704. Auswertung auf einem Epson-QX-10-Computer. IR: Spektrometer Perkin-Elmer 297. ¹H-NMR: Varian FT-80A (80 MHz), Varian EM-360 (90 MHz) oder Bruker-Spectrospin WM-400-FT (400 MHz) mit Aspect-2000-Computer. EPA = Et₂O/Isopentan/EtOH 5:5:2, DIBAH = Diisobutylaluminiumhydrid, NBS = *N*-Bromsuccinimid, Py = Pyridin, PyTs = Pyridinium-(*p*-toluolsulfonat).

1. (2*S*)-Acetoxybernsteinsäure-monoäthylester (**14**). Die Lsg. von 50 g (0,37 mol) (–)-*L*-Äpfelsäure (Fluka; $[\alpha]_D^{20} = -26 \pm 2^\circ$ ($c = 5,5$, Pyridin)) in 150 ml (2,1 mol) AcCl wurde 3 h unter Rückfluss gekocht [23]. Das überschüssige AcCl wurde hierauf i. V. abdestilliert und der ölige Rückstand im Kragenkolben bei $115–120^\circ/0,01$ Torr destilliert: 71,5 g (95%) **14**. Kristallisation aus wenig AcOEt ergab 63% Kristalle, Schmp. $43,6–46^\circ$ ([23]: $50–51^\circ$). $[\alpha]_D^{25} = -27,1^\circ$ ($c = 0,722$, EtOH); [23]: $[\alpha]_D^{22} = -29,1^\circ$ ($c = 10,5$, EtOH). IR (CCl₄): 3400–2450 (br.), 1760s, 1722s, 1435w, 1402w, 1372w, 1350w, 1290m, 1215s, 1130w, 1095w, 1070m, 1025w, 945w. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,27 (t, $J = 7$, CH₃CH₂O); 2,13 (s, Ac); 2,93 (d, $J = 6$, CH₂(3)); 4,23 (q, $J = 7$, CH₃CH₂O); 5,43 (t, $J = 6$, H–C(2)); 10,0 (br. s, COOH). MS: kein M^+ , 159 (3), 117 (18), 71 (13), 43 (100), 31 (12). Anal. ber. für C₈H₁₂O₆ (204,18): C 47,06, H 5,92; gef.: C 47,07, H 6,11.

Die Spektren von öligem und kristallinem **14** zeigten keinen Unterschied.

2. (2*S*)-2-Acetoxy-4-hydroxybuttersäure-ethylester (15). Zu einer Lsg. von 20 g (98 mmol) **14** in 200 ml abs. Et₂O wurden unter N₂ bei –20° 100 ml (ca. 100 mmol) 1*M* Boran-Lsg. (frisch hergestellt nach [24]) getropft. Nach 15 h bei –20° waren laut DC weitere 20 ml Boran-Lsg. notwendig. Nach 5 h wurde auf Eis/H₂O gegossen, mit Et₂O/AcOEt 1:1 extrahiert, der Extrakt mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:1 ergab 12 g (64%) **15**, Sdp. 120°/0,01 Torr (Kugelrohr). $[\alpha]_D^{25} = -49,1^\circ$ (*c* = 1,15, EtOH). IR (CHCl₃): 3480 (br.), 3025*w*, 2985*m*, 2965*m*, 2890*w*, 1745*s*, 1600*w*, 1465*w*, 1440*m*, 1425*m*, 1375*s*, 1350*m*, 1300*s*, 1240*s* (br.), 1080*s*, 1060*s*, 1025*s*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,27 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,93–2,25 (*m*, CH₂(3)); 2,13 (*s*, Ac); 2,36 (*s*, OH); 3,72 (*t*, *J* = 6, CH₂(4)); 4,20 (*q*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 5,13 (*dd*, *J* = 6, 9, H–C(2)). MS: 190 (1, *M*⁺), 117 (26), 71 (8), 43 (100). Anal. ber. für C₈H₁₄O₅ (190,20): C 50,52, H 7,42; gef.: C 50,31, H 7,57.

3. (2*S*)-Acetoxy-4-(2'-tetrahydropyranloxy)buttersäure-ethylester (16). Zu einer Lsg. von 11 g (57,8 mmol) **15** und 8 ml (86,7 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in 150 ml abs. CH₂Cl₂ wurden 1,4 g (5,8 mmol) PyTs [25] gegeben und bei RT. 8 h gerührt. Danach wurde mit Et₂O verdünnt, mit halbges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Trocknen i. HV. 15,1 g (95%) **16**, leicht gelbliches Öl, Sdp. 130–135°/0,01 Torr (Kugelrohr). IR (CCl₄): 2940*m*, 2860*w*, 2830*w*, 1752*s*, 1475*w*, 1465*w*, 1452*w*, 1440*w*, 1375*m*, 1355*w*, 1322*w*, 1305*w*, 1277*s*, 1204*s*, 1160*w*, 1140*m*, 1125*m*, 1100*m*, 1075*m*, 1038*s*, 1025*m*, 975*w*. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,27 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,17–1,87 (*m*, CH₂(3'), CH₂(4'), CH₂(5')); 1,87–2,20 (*m*, CH₂(3)); 2,07 (*s*, Ac); 3,38 3,70 (2 *m*, *w*_{1/2} = 22, CH₂(4), CH₂(6')); 4,13 (*q*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 4,48 (br. *s*, H–C(2')); 4,97 (*dd*, *J* = 6, 7, H–C(2)). MS: 189 (2, *M*⁺ – 85), 173 (41), 145 (12), 103 (12), 101 (14), 85 (81), 57 (18), 43 (100). Anal. ber. für C₁₃H₂₂O₆ (274,32): C 56,92, H 8,08; gef.: C 57,19, H 8,86.

4. (3*S*)-2-Methyl-5-(2'-tetrahydropyranloxy)pentan-2,3-diol (17). Die Lsg. von 15 g (54,7 mmol) **16** in 100 ml abs. Et₂O wurde unter N₂ auf –15° abgekühlt und dann mit 205 ml (328 mmol) 1,6*M* CH₃Li-Lsg. in Et₂O tropfenweise versetzt. Nach 3 h wurden 20 ml H₂O langsam zugegeben. Dann wurde das Gemisch auf Eis gegossen, mit NH₄Cl gesättigt und mit Et₂O/AcOEt 1:1 extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde 3× mit ges. NH₄Cl-Lsg. und 1× mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:2 chromatographiert: 8,2 g (69%) **17**, Sdp. 125°/0,01 Torr (Kugelrohr). IR (CCl₄): 3510 (br.), 2950*s*, 2875*m*, 1468*w*, 1455*w*, 1442*w*, 1385*m*, 1370*m*, 1352*m*, 1325*w*, 1285*w*, 1275*w*, 1260*w*, 1203*m*, 1185*m*, 1162*m*, 1135*s*, 1122*s*, 1075*s*, 1070*s*, 1040*s*, 1025*m*, 980*m*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,17, 1,21 (2 *s*, CH₃(1), CH₃–C(2)); 1,3–2,0 (*m*, CH₂(4), CH₂(3'), CH₂(4'), CH₂(5')); 2,96 (*s*, 2 OH); 3,63, 3,85 (2 *m*, *w*_{1/2} = 18, 16, 2 CH₂(5), CH₂(6'), H–C(3)); 4,60 (br. *s*, H–C(2')). MS: 218 (1, *M*⁺), 99 (13), 85 (100), 84 (10), 71 (10), 59 (23), 57 (12), 43 (52), 41 (27). Anal. ber. für C₁₁H₂₂O₄ (218,30): C 60,52, H 10,16; gef.: C 60,43, H 10,36.

5. (3*S*)-2,3-Isopropylidendioxy-2-methyl-5-(2'-tetrahydropyranloxy)pentan (18). Mit 75 ml (0,6 mol) 2,2-Dimethoxypropan und 350 mg (1,85 mmol) TsOH wurden 7 g (32 mmol) **17** bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit Et₂O verdünnt, die Lsg. 2× mit halbges. NaHCO₃-Lsg. und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr bei 100–105°/0,01 Torr destilliert: 6,2 g (75%) **18**. IR (CHCl₃): 2990*s*, 2940*m*, 2860*m*, 2835*s*, 1465*w*, 1455*w*, 1443*w*, 1380*s*, 1371*s*, 1305*w*, 1272*m*, 1230*m*, 1190*m*, 1150*m*, 1115*s*, 1075*s*, 1050*m*, 1032*m*, 1017*m*, 1005*m*, 970*w*. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,10, 1,26, 1,32, 1,40 (4*s*, CH₃(1), CH₃–C(2), (CH₃)₂CO₂); 1,2–2,0 (*m*, CH₂(4), CH₂(3'), CH₂(4'), CH₂(5')); 3,37–4,07 (2*m*, CH₂(5), CH₂(6'), H–C(3)); 4,60 (br. *s*, H–C(2')). MS: 243 (1, *M*⁺ – 15), 99 (18), 85 (100), 67 (10), 59 (28), 58 (12), 55 (12), 43 (59), 41 (18). Anal. ber. für C₁₄H₂₆O₄ (258,36): C 65,09, H 10,14; gef.: C 64,94, H 9,89.

6. (3*S*)-3,4-Isopropylidendioxy-4-methylpentan-1-ol (19). Die Lsg. von 6 g (23,2 mmol) **18** in 50 ml abs. EtOH wurde mit 0,59 g (2,3 mmol) PyTs nach [25] versetzt und bei RT. über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde eingeeengt, der Rückstand in Et₂O aufgenommen, die Lsg. 2× mit halbges. NaHCO₃-Lsg. und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Nach dem Trocknen i. HV. wurden 3,54 g (88%) **19** erhalten, Sdp. 90–95°/0,02 Torr (Kugelrohr); $[\alpha]_D^{25} = -21,2^\circ$ (*c* = 0,98, EtOH). IR (CHCl₃): 3530 (br., OH), 2980*s*, 2935*m*, 2870*m*, 1463*w*, 1453*w*, 1420*w*, 1410*w*, 1380*s*, 1370*s*, 1315*w*, 1262*m*, 1230*m*, 1190*m*, 1135 (sh), 1115*s*, 1065*s*, 1030 (sh), 1005*s*, 948*w*, 935*w*, 910*w*. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1,10, 1,25, 1,33, 1,40 (4*s*, CH₃(5), CH₃–C(4), (CH₃)₂CO₂); 1,53–2,0 (*m*, CH₂(2)); 2,65 (br. *s*, OH); 3,70–3,97 (*m*, CH₂(1), H–C(3)). MS: 159 (23, *M*⁺ – 15), 116 (14), 99 (33), 85 (42), 71 (15), 59 (55), 58 (16), 43 (100), 41 (19). Anal. ber. für C₉H₁₈O₃ (174,24): C 62,04, H 10,41; gef.: C 61,75, H 10,21.

7. *p*-Toluolsulfonsäure-[(3*S*)-3,4-isopropylidendioxy-4-methylpentyl]ester (20). Die Lsg. von 3,4 g (19,5 mmol) **19** in 60 ml Pyridin wurde bei –10° portionenweise mit 4,7 g (48,8 mmol) TsCl versetzt und dann 24 h bei 0° aufbewahrt. Nach Einengen i. V. auf ½ wurde mit dem gleichen Volumen an halbges. NaCl-Lsg. versetzt, dann mit Et₂O mehrmals extrahiert und das vereinigte Et₂O-Extrakt mit wässriger CuSO₄-Lsg. Pyridin-frei gewaschen.

Dann wurde noch 2× mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde aus Petrolether (30–60°) umkristallisiert: 5,2 g (81%) **20**, farblose Kristalle, Schmp. 62,5–63° ([13]: 61,5–64,5° [14]: 68°). $[\alpha]_D^{22} = -17^\circ$ ($c = 0,860$, CHCl₃); [13]: $-17,6^\circ$ ($c = 0,99$, CHCl₃): 3030 (sh), 2985m, 2935m, 2870w, 1600m, 1495w, 1465m, 1455m, 1400w, 1380s, 1372s, 1362s, 1310m, 1270m, 1190s, 1178s, 1120s, 1100m, 1020m, 1005s, 985m, 958m, 938m, 930m, 924m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,05 1,21, 1,35 (3s, CH₃(5), CH₃-C(4), (CH₃)₂CO₂); 1,79 (*q*, $J = 6$, CH₂(2)); 2,45 (*s*, CH₃C₆H₄); 3,73 (*t*, $J = 6$, H-C(3)); 4,19 (*m*, CH₂(1)); 7,34 (*d*, $J_{AB} = 9$, 2 arom. H o zu SO₂); 7,80 (*d*, $J_{AB} = 9$, 2 arom. H m zu SO₂). MS: 313 (25, $M^+ - 15$), 155 (21), 141 (20), 99 (69), 98 (22), 91 (33), 85 (19), 83 (12), 81 (93), 71 (21), 59 (26), 58 (14), 43 (100), 41 (20). Anal. ber. für C₁₆H₂₄O₃S (328,43): C 58,51, H 7,37; gef.: C 58,26, H 7,48.

8. (3*S*)-5-Brom-2,3-isopropylidendioxy-2-methylpentan (**21**). Die Lsg. von 4,7 g (14,5 mmol) **20** in 50 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 2,3 g (52 mmol) H₂O-freiem LiBr versetzt und 15 h bei 50° gerührt. Nach Abkühlung auf RT. wurde mit Et₂O verdünnt, mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Et₂O 1:1 und Kugelrohrdestillation bei 115–120°/60 Torr lieferten 3,25 g (95%) **21** als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} = -39,7^\circ$ ($c = 0,844$, EtOH). IR (CHCl₃): 2985s, 2940m, 2870m, 1465m, 1455m, 1445m, 1420w, 1380s, 1372s, 1309m, 1270s, 1235s, 1190s, 1150m, 1115s, 1105s, 1050s, 1034m, 1000s, 965w, 940m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,10, 1,28, 1,34, 1,40 (4s, CH₃(1), CH₃-C(2), (CH₃)₂CO₂); 1,50–2,30 (*m*, CH₂(4)); 3,33–3,70 (*m*, CH₂(5)); 3,84 (*dd*, $J = 4, 10$, H-C(3)). MS: 223 (19, $M^+ - 15$), 221 (19), 181 (16), 179 (17), 99 (21), 85 (22), 81 (18), 59 (32), 58 (15), 43 (100), 42 (12), 41 (33). Anal. ber. für C₉H₁₇BrO₂: C 45,58, H 7,23; gef.: C 45,45, H 7,11.

9. (6*S*,2*E*)-6,7-Isopropylidendioxy-3,7-dimethyl-2-octensäure-methylester (**23**). In wenig abs. Et₂O wurden 506 mg (20,8 mmol) Mg-Griess (*Fluka*) unter N₂ über Nacht gerührt. Mit 3 Tropfen 1,2-Dibromethan wurde die Reaktion gestartet und das Gemisch erwärmt. Zur unter Rückfluss kochenden Lsg. wurden innert 2,5 h 2 g (8,4 mmol) **21** in 100 ml abs. Et₂O getropft und weitere 2 h gekocht. Nach Abkühlung wurde die Grignardlösung mit N₂-Überdruck durch einen Teflon-Schlauch mit eingeschobener Watte als Filter in einen Tropftrichter übergeführt (Titration nach [26] ergab 7,18 mmol Grignard-Reagens (85% bzgl. **21**)). Unter Ar und Feuchtigkeitsschluss wurden zuerst analog zu [27] zu einer Suspension von 2,73 g (14,4 mmol) reinem CuI [28] und 35 ml abs. Et₂O 1,75 ml (21,17 mmol) frisch dest. Pyrrolidin gegeben und 15 min bei RT. gerührt. Nach Abkühlen auf –90° bis –95° wurden dazu langsam 100 ml Grignard-Lsg. getropft. Nach 1,5 h kräftigem Rühren bei –90° war der Gilman-I-Test [29] negativ. Hierauf wurden 703 mg (7,2 mmol) 2-Butensäure-methylester in 20 ml abs. Et₂O zugetropft. Nach 3 h bei –90° wurde das ockergelbe, trübe Gemisch schnell mit 15 ml halbfrorenem MeOH hydrolysiert und auf eiskalte, ges. NH₄Cl-Lsg. gegossen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase noch 4× mit Et₂O extrahiert, die vereinigte Et₂O-Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 1,75 g Öl. In einem analogen Ansatz wurden 1,1 g (4,6 mmol) **21** umgesetzt. Die vereinigten Rohprodukte wurden an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1 chromatographiert: 2,15 g (64% bzgl. **21**) **23** und 0,57 g (14% bzgl. **21**) Dimeres (weniger polar). **23**: Sdp. 105°/10⁻² Torr (Kugelrohr). GC (135°–190°): 0,6, 4,27 (98,7%, (*E*)-Isomer), 3,31 min (0,4%, (*Z*)-Isomer). $[\alpha]_D^{22} = -7,9^\circ$ ($c = 0,782$ EtOH). IR (CHCl₃): 2985s, 2950m, 2940m, 2870w, 1710s, 1655 (sh), 1650s, 1450 (sh), 1435m, 1380s, 1372s, 1360m, 1330w, 1275m, 1235m, 1190m, 1155s, 1115s, 1078w, 1020m, 1000m, 910m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,09, 1,24, 1,32, 1,41 (4s, CH₃-C(7), CH₃(8), (CH₃)₂CO₂); 1,4–2,5 (*m*, CH₂(5), CH₂(4)); 2,18 (*d*, $J = 2$, CH₃-C(3)); 3,5–3,8 (*m*, H-C(6)); 3,69 (*s*, CH₃O); 5,71 (*m*, H-C(2)). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 18,84 (*q*, CH₃-C(3)); 23,00, 26,12 (2*q*, 2 CH₃-C(7)); 26,94, 28,62 (2*q*, (CH₃)₂CO₂); 27,47 (*t*, C(5)); 38,13 (*t*, C(4)); 50,71 (*q*, CH₃O); 80,09 (*s*, C(7)); 82,70 (*d*, C(6)); 106,81 (*s*, (CH₃)₂CO₂); 115,72 (*d*, C(2)); 159,14 (*s*, C(3)); 167,05 (*s*, C(1)). MS: 241 (45, $M^+ - 15$), 167 (58), 149 (21), 142 (11), 140 (24), 139 (11), 127 (11), 125 (17), 121 (71), 114 (10), 108 (10), 95 (28), 85 (49), 84 (11), 82 (14), 81 (75), 71 (39), 69 (13), 67 (12), 59 (63), 58 (31), 55 (10), 43 (100). Anal. ber. für C₁₄H₂₄O₄ (256,35): C 65,59, H 9,44; gef.: C 65,48, H 9,29.

10. (6*S*,2*E*)-6,7-Isopropylidendioxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-ol (**24**). Unter N₂ und Kühlung auf 0° wurden zu 2,0 g (7,8 mmol) **23** in 60 ml abs. Et₂O 15 ml (15 mmol) 1*M* DIBAL in Hexan getropft und dann 30 min bei 0° gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lsg. in eiskalte, ges. Seignette salz-Lsg. gegossen, 2 h bei RT. gerührt und dann mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen wurden mit ges. NH₄Cl-Lsg., H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Trocknen i. HV. wurden 1,69 g (95%) **24** als Öl erhalten, Sdp. 105°/0,05 Torr (Kugelrohr), $[\alpha]_D^{22} = -1,9^\circ$ ($c = 0,864$, EtOH). Entgegen den Angaben von [12] konnte die Verbindung nicht kristallisiert werden. IR (CHCl₃): 3600m, 2975s, 2930m, 2860m, 1660w, 1450m, 1375s, 1365s, 1270m, 1255m, 1230m, 1185m, 1110s, 1050w, 995s, 945w, 908w. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,10, 1,24, 1,33, 1,42 (4s, CH₃-C(7), CH₃(8), (CH₃)₂CO₂); 1,70 (*s*, CH₃-C(3)); 1,3–2,5 (*m*, CH₂(4), CH₂(5), OH); 3,66 (*dd*, $J = 6, 9$, H-C(6)); 4,15 (*d*, $J = 7$, CH₂(1)); 5,46 (*br. t*, $J = 7$, H-C(2)). MS: 213 (19, $M^+ - 15$), 142 (21), 135 (21), 97 (23), 95 (23), 85 (48), 84 (44), 81 (85), 71 (85), 69 (31), 59 (62), 43 (100), 41 (60). Anal. ber. für C₁₃H₂₄O₃ (228,33): C 68,38, H 10,59; gef.: C 68,46, H 10,54.

11. *Essigsäure-[(6S,2E)-6,7-isopropylidendioxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]ester (25)*. Nach üblicher Methode wurden 1,56 g (13,7 mmol) **24** mit Ac₂O/Pyridin acetyliert. Kugelrohrdestillation bei 90°/10⁻² Torr ergab 1,73 g (93%) **25** [$\alpha_D^{25} = -2,8^\circ$ ($c = 0,958$, MeOH); [12]: [$\alpha_D^{25} = -1,2^\circ$ ($c = 3,18$, MeOH)]. IR (CHCl₃): 2950s, 2940m, 2875m, 1730s, 1720w, 1605w, 1455m, 1380s, 1373s, 1240s, 1115m, 1065w, 1025m, 1000m, 955w, 915w. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,10, 1,24, 1,32, 1,41 (4s, CH₃-C(7), CH₃(8), (CH₃)₂CO₂); 1,4–2,5 (m, CH₂(4), CH₂(5)); 1,73 (s, CH₃-C(3)); 2,04 (s, Ac); 3,62 (dd, $J = 6, 9$, H-C(6)); 4,60 (d, $J = 7$, CH₂(1)); 5,38 (m, H-C(2)). MS: 255 (5, $M^+ - 15$), 135 (18), 85 (21), 84 (16), 81 (41), 79 (29), 71 (57), 67 (19), 59 (44), 58 (18), 43 (100), 41 (38). Anal. ber. für C₁₃H₂₆O₄ (270,37): C 66,64, H 9,69; gef.: C 66,35, H 9,52.

12. *Essigsäure-[(6S,2E)-6,7-dihydroxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]ester (26)*. Eine Lsg. von 1,55 g (5,8 mmol) **25** in 20 ml HOAc/H₂O 9:1 wurde 15 h bei 60° gerührt. Nach Verdünnen mit H₂O wurde mehrmals mit Et₂O/AcOEt extrahiert, der vereinigte Extrakt mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O ergab 1,08 g (82%) **26** als farbloses Öl, Sdp. 135°/0,01 Torr (Kugelrohr); [$\alpha_D^{25} = -25,7^\circ$ ($c = 0,736$, EtOH)]. IR (CHCl₃): 3575 (br.), 2980m, 2930m, 2880w, 1730s, 1670w, 1445m, 1385m, 1365m, 1235s, 1160w, 1120w, 1075m, 1060m, 1022m, 957m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,16, 1,20 (2s, CH₃-C(7), CH₃(8)); 1,3–2,5 (m, CH₂(4), CH₂(5)); 1,72 (s, CH₃-C(3)); 2,05 (s, Ac); 2,58 (s, 2 OH); 3,33 (dd, $J = 4, 9$, H-C(6)); 4,59 (d, $J = 7$, CH₂(1)); 5,34 (m, H-C(2)). Anal. ber. für C₁₂H₂₂O₄ (230,31): C 62,58, H 9,63; gef.: C 62,38, H 9,87.

13. *Essigsäure-[(6S,2E)-6-acetoxy-7-hydroxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]ester (27)*. Die Lsg. von 1,01 g (4,4 mmol) **26** wurde wie unter 11 acetyliert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O wurden 0,98 g (82%) **27** als farbloses Öl erhalten. [$\alpha_D^{25} = -4,5^\circ$ ($c = 1,080$, EtOH); [7]: [$\alpha_D^{20} = +4,13^\circ$ ($c = 1,066$, EtOH) für Enantiomeres]. IR (CHCl₃): 3490 (br.), 3020w, 2980m, 2835w, 1730s, 1670w, 1445w, 1372m, 1240 (br.), 1160w, 1125w, 1080w, 1045m, 1020m, 950m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,19 (s, CH₃-C(7), CH₃(8)); 1,5–2,2 (m, CH₂(4), CH₂(5)); 1,70 (s, CH₃-C(3)); 1,77 (s, OH); 2,05, 2,10 (2s, 2Ac); 4,58 (d, $J = 7$, CH₂(1)); 4,75 (dd, $J = 4, 8$, H-C(6)); 5,30 (m, H-C(2)). Anal. ber. für C₁₄H₂₄O₅ (272,34): C 61,74, H 8,88; gef.: C 61,45, H 8,85.

14. *Essigsäure-[(3S,6E)-2,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-6-octen-3-yl]ester (28)*. Die Lsg. von 0,93 g (3,4 mmol) **27** in 20 ml MeOH wurde mit 3 g KHCO₃ 45 ml H₂O versetzt und 6 Tage bei RT. gerührt. Nach Einengen wurden H₂O und Et₂O zugegeben, die wässr. Phase mit Et₂O extrahiert, die vereinigte Et₂O-Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Aceton 1:1 und Trocknen i. HV. wurden 530 mg (68%) **28** erhalten. [$\alpha_D^{25} = -5,5^\circ$ ($c = 0,678$, EtOH)]. IR (CHCl₃): 3600m, 3440m, 3030w, 2980m, 2935m, 2880m, 1725s, 1670w, 1440w, 1375s, 1245s, 1160w, 1125w, 1068w, 1040m, 1020m, 985m, 950m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,19 (s CH₃(1), CH₃-C(2)); 1,5–2,2 (m, CH₂(4), CH₂(5), 2 OH); 1,66 (s, CH₃-C(6)); 2,10 (s, Ac); 4,12 (d, $J = 7$, CH₂(8)); 4,80 (dd, $J = 4, 8$, H-C(3)); 5,43 (m, H-C(7)). Anal. ber. für C₁₂H₂₂O₄ (230,31): C 62,58, H 9,63; gef.: C 62,32, H 9,90.

15. *[(6S,2E)-6-Acetoxy-7-hydroxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]triphenylphosphonium-bromid (29)*. Die Lsg. von 490 mg (2,13 mmol) **28** in 15 ml abs. Et₂O wurde bei -25° mit 0,07 ml (0,78 mmol) PBr₃ versetzt, darauf 30 min gerührt und mit 10 ml eisgekühlter, ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt. Die wässr. Phase wurde mit Et₂O extrahiert, die Et₂O-Phase mit ges. NaHCO₃-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 575 mg (92%) Bromid. Ohne weitere Reinigung wurde zu 575 mg (1,9 mmol) Bromid in 7 ml Benzol die Lsg. von 514 mg (1,9 mmol) Ph₃P in 5 ml Benzol getropft. Nach 48 h wurde der weisse Niederschlag abgenutscht und aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert: 567 mg (52%) **29** als farblose Kristalle, Schmp. 190,5–191,5°. [$\alpha_D = -2,4^\circ$ ($c = 0,822$, EtOH)]. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,13 (s, CH₃-C(7), CH₃(8)); 1,35 (d, $J = 4$, CH₃-C(3)); 1,5–2,2 (m, CH₂(4), CH₂(5)); 2,05 (s, Ac); 2,47 (s, OH); 4,55–4,75 (m, CH₂(1), H-C(6)); 5,13 (m, H-C(2)); 7,5–8,1 (m, 15 arom. H).

16. *Diessigsäure-[(2S,2'S)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-dihydroxy- ψ,ψ -carotin-2,2'-diyl]diester (30)*. Zur Lsg. von 350 mg (0,63 mmol) **29** und 62 mg (0,21 mmol) Crocetin-dialdehyd in 5 ml CH₂Cl₂ wurden bei 0° 0,35 ml 50% wässr. KOH-Lsg. gegeben. Nach 2 h Rühren unter N₂ bei RT. wurde die rote Lsg. auf eisgekühlten Phosphatpuffer (pH 6) gegossen, mit Et₂O extrahiert, die vereinigte org. Phase mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Eindampfen anfallende rote Lack (375 mg) wurde durch Säulenchromatographie an desaktiviertem Kieselgel (10% H₂O) mit CH₂Cl₂/AcOEt 3:1 gereinigt. Das Eluat der tiefroten, exakt abgegrenzten Hauptzone wurde in 9 Fraktionen aufgefangen. In den Fraktionen 4–6 (32 mg, 22%) war der (all-*E*)-Isomerengehalt am grössten. Aus Hexan/Et₂O und sehr wenig CH₂Cl₂ wurden nach 2maliger Umkristallisation 8 mg Kristalle erhalten, Schmp. 143–145°. HPLC (A/B 65:35, Fluss 1,5 ml/min): Gemisch von (all-*E*)-**30** und einem (*Z*)-Isomer, das strukturell nicht aufgeklärt wurde. UV/VIS (Et₂O): 498 (128 300), 468 (151 500), 444 (108 900). MS: 689 (10, $M^+ + 1$).

17. *Essigsäure-[(6R,2E)-6,7-epoxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]ester (34) und (6R,2E)-6,7-Epoxy-3,7-dimethyl-2-octenol (31)* wurden nach [7] hergestellt; **31**: $[\alpha]_D^{25} = +8,5^\circ$ ($c = 0,970$, MeOH; [7]: $[\alpha]_D^{25} = +7,5^\circ$ ($c = 1,66$, MeOH); [10]: $[\alpha]_D^{25} = -9,1^\circ$ ($c = 0,7$, MeOH) für das Enantiomere).

18. *[(6R,2E)-6,7-Epoxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]triphenylphosphonium-bromid (32)*. Zu einer Lsg. von 1,22 g (6,83 mmol) NBS in 25 ml CH_2Cl_2 wurden nach [29] bei 0° 0,6 ml (8,19 mmol) Me_2S zugetropft. Dann wurde das Gemisch auf -20° gekühlt und mit 775 mg (4,55 mmol) **31** in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Danach wurde bei 0° 2 h gerührt, mit Pentan verdünnt und auf Eis/ H_2O gegossen. Die org. Phase wurde abgetrennt, die H_2O -Phase mit Pentan extrahiert, die vereinigte org. Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft: 855 mg (3,66 mmol, 81%) Bromid. Ohne weitere Reinigung wurde letzteres in 3 ml abs. Benzol zu einer Lsg. von 961 mg (3,67 mmol) Ph_3P in 4 ml abs. Benzol getropft. Nach 48 h bei RT. wurde das Gemisch mit Et_2O verdünnt, der weisse Niederschlag abgenutscht und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert: 1,34 g (60%) **32**, weisse Kristalle, Schmp. 178–185°. $[\alpha]_D^{25} = +8,1^\circ$ ($c = 0,886$, EtOH). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,20, 1,25 (2s, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$, $\text{CH}_3(8)$); 1,42 (d, $J = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,85–2,3 (m, $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(5)$); 2,55 (dd, $J = 3, 4$, $\text{H-C}(6)$); 4,4–4,8 (m, $\text{CH}_2(1)$); 5,0–5,35 (m, $\text{H-C}(2)$); 7,5–8,03 (m, 15 arom. H).

19. *(2R,2'R)-1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ , ψ -carotin (33) und HPLC-Trennung in das (2R,2'R,all-E)- (1), (2R,2'R,5Z)- (2) und (2R,2'R,7Z)-Isomere 3*. Die Lsg. von 789 mg (1,59 mmol) **32** in 6 ml abs. Et_2O wurde mit 3,12 ml (1,91 mmol) 0,61M NaOCH_3 -Lsg. versetzt. Nach 45 min Rühren wurden 157 mg (0,53 mmol) Crocetin-dialdehyd in 5 ml abs. CH_2Cl_2 zugegeben und 24 h bei RT. gerührt, mit Et_2O verdünnt, auf halbges. NaCl-Lsg. gegossen und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Phasen wurden 2× mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der tiefrote Rückstand wurde an desaktiviertem Kieselgel (10% H_2O) mit Hexan/ Et_2O 1:4 chromatographiert und aus Hexan/ Et_2O und wenig CH_2Cl_2 kristallisiert: 158 mg (52%) dunkelrotes Gemisch **33**. Auftrennung von 15 mg **33** mittels präp. HPLC (A/B 92:8, Fluss 20 ml/min, Detektion 460 nm): 3,2 mg **B** (= **1**), 2 mg **C** (= **2**) und 0,9 mg **A** (= **3**); Kristalle aus Hexan/ Et_2O . Schmp., UV/VIS, CD und $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1 und 2. MS von **2**: 570 (4, $M^+ + 2$), 569 (7, $M^+ + 1$), 568 (19, M^+).

20. *Essigsäure-[(3R,6E)-2,8-dihydroxy-2,6-dimethyl-6-octen-3-yl]ester (37)*. Analog *Exper. 14* wurden aus 2,2 g **36** (hergestellt aus **34** nach [7]) 1,25 g (68%) **37** erhalten. $[\alpha]_D^{25} = +4,7^\circ$ ($c = 0,78$, EtOH). Die übrigen spektroskopischen Daten stimmen mit denjenigen des Enantiomeren **28** (s. *Exper. 14*) überein.

21. *[(6R,2E)-6-Acetoxy-7-hydroxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-yl]triphenylphosphonium-bromid (38)*. Die Lsg. von 1,27 g (5,51 mmol) **37** in 30 ml abs. Et_2O wurde bei -30° mit 3 ml Lsg. von 0,25 ml PBr_3 in Et_2O versetzt. Nach 30 min bei 0° wurde analog *Exper. 15* aufgearbeitet und dann das erhaltene Bromid mit 1,45 g (5,51 mmol) Ph_3P versetzt. Nach 48 h Rühren bei RT. wurde das ausgefallene **38** analog *Exper. 15* aufgearbeitet: 1,72 g (61%) weisse Kristalle, Schmp. 165–180°. $[\alpha]_D^{25} = +2,32^\circ$ ($c = 0,904$, EtOH, *Exper. 15*: $[\alpha]_D^{25} = -2,4^\circ$ ($c = 0,822$, EtOH) für Enantiomeres).

22. *Diessigsäure-[(2R,2'R)-1,2,1',2'-tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyloxy)- ψ , ψ -carotin-2,2'-diyl]diester (40) und HPLC-Trennung in das (2R,2'R,all-E)- (4), (2R,2'R,7Z)- (5) und (2R,2'R,7Z,7'Z)-Isomere 6*. Es wurden 360 mg (8,25 mmol) einer 55 proz. Suspension von NaH in Mineralöl mit Pentan gewaschen, dann unter N_2 mit 10 ml CH_2Cl_2 überschichtet und bei 0° mit 560 mg (1 mmol) **38** in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde eine Lsg. von 110 mg (0,371 mmol) Crocetin-dialdehyd in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Darauf wurde 18 h bei RT. und 7 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lsg. und Extraktion mit Et_2O und üblicher Aufarbeitung wurde an desakt. Kieselgel (10%) mit Hexan/ AcOEt 1:9 chromatographiert. Das aus der Hauptzone erhaltene Isomergemisch **39** wurde kurz i. HV. getrocknet, und dann in 30 ml Pyridin gelöst und mit 1,5 ml Hexamethyldisilazan und 1 ml Me_3SiCl umgesetzt. Nach 30 min Rühren wurde das Gemisch mit Et_2O verdünnt und auf H_2O gegossen. Die Et_2O -Phase wurde abgetrennt, die H_2O -Phase mit Et_2O extrahiert, die vereinigte Et_2O -Phase 3× mit H_2O und 1× mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an desakt. Kieselgel mit Hexan/ Et_2O 3:2 und Umkristallisation aus Hexan wurden 174 mg (56%) **40** als orangefarbene Kristalle erhalten. Auftrennung von 55 mg **40** mittels präp. HPLC (A/B 92:8, Fluss 20 ml/min, Detektion 460 nm): 7,4 mg **F** (= **4**), 15,7 mg **E** (= **5**) und 9,2 mg **D** (= **6**); Kristalle aus Hexan/ Et_2O . Schmp., UV/VIS, CD und $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1 und 2. MS von **5**: 833 (2, M^+), 131 (100).

23. *(2R,2'R,all-E)- (7), (2R,2'R,7Z)- (8) und (2R,2'R,7Z)-1,2,1',2',-Tetrahydro- ψ , ψ -carotin-1,2,1',2'-tetrol (9)*. In 9 ml Et_2O und 9 ml 10% KOH/MeOH wurden 5,2 mg 4 3/4 h unter N_2 und Lichtausschluss bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde auf H_2O gegossen und 3× mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Chromatographie an desakt. Kieselgel (10%) H_2O mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1 und Umkristallisation aus CHCl_3 ergeben 2,6 mg (69%) **7** als Kristalle. Analog

wurden 7,5 mg **5** umgesetzt und chromatographiert. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ergab 4,1 mg (73,4%) **8**. Ebenso wurden aus 4,9 mg **6** 2,5 mg (70,3%) kristallines **9**, umkristallisiert aus CHCl_3 , gewonnen. Schmp., UV/VIS, CD und $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1 und 2. MS von **8**: 604 (4, M^+).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Liaaen-Jensen, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *47*, 129.
 [2] a) J. E. Johansen, Diss. Univ. Trondheim, 1977; b) J. E. Johansen, S. Liaaen-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 955.
 [3] H. Rønneberg, P. Foss, Th. Ramdahl, G. Borch, O. M. Skulberg, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 2167.
 [4] a) H. Rønneberg, Diss. Univ. Trondheim, 1980; b) S. Liaaen-Jensen, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 649.
 [5] C. H. Eugster, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Proc. 6th Internat. Symp. Carotenoids, Liverpool, 1981, Ed. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, 1982, S. 1–26.
 [6] H. Meier, 'Synthese von optisch-aktiven Carotinoiden mit nichtcyclischen Endgruppen', Dissertation, Univ. Zürich, 1983.
 [7] W. Eschenmoser, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 82.
 [8] H. Cadosch, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1466.
 [9] W. Eschenmoser, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1722.
 [10] M. Kamber, H. Pfander, K. Noack, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 968.
 [11] Ch. Arm, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1540.
 [12] S. Yamada, N. Oh-hashii, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2557, 2561.
 [13] S. Terashima, M. Hayashi, Ch. Ch. Tseng, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1763; S. Terashima, Ch. Ch. Tseng, M. Hayashi, K. Koga, *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, *27*, 758.
 [14] M. A. Abdallah, J. N. Shah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 888.
 [15] L. J. Altman, Ch. Y. Han, A. Bertolino, G. Handy, D. Laungani, W. Müller, St. Schwartz, D. Shanker, W. H. de Wolf, F. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3235.
 [16] K. Imai, S. Marumo, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1211.
 [17] T. Reichstein, J. v. Euw, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1181; C. Jusén, W. Wehrli, T. Reichstein, *ibid.* **1962**, *45*, 2285.
 [18] A. Zumburn, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1519.
 [19] A. Hofer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 365.
 [20] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter, in 'Carotenoids', Eds. O. Isler, H. Gutmann und U. Solms, Birkhäuser, Basel, 1971; G. Englert, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. T. W. Goodwin und G. Britton, Pergamon Press, Oxford, 1982.
 [21] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 507.
 [22] V. Sturzenegger, R. Buchecker, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1074.
 [23] D. H. S. Horn, Y. Y. Pretorius, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1460.
 [24] G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **1963**, *13*, 32.
 [25] M. Miyashita, A. Yoshikoski, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772.
 [26] K. Mützel, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', G. Thieme, Stuttgart, 1973, Vol. 13/2a, S. 75.
 [27] R. J. Anderson, V. L. Corbin, G. Cotterell, G. R. Cox, C. A. Henrick, F. Schaub, J. B. Siddall, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1197.
 [28] G. H. Posner, C. E. Whitten, J. J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7788.
 [29] a) E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339; b) M. S. Kharasch, O. Reinmuth, 'Grignard Reactions of Nonmetallic Substances', Constable, London, 1954, S. 95ff.