

186. 10'-Apolycopin-10'-ol und 10'-Apolycopin-10'-säure aus Blüten der Rosenhybride 'Maréchal Niel'

6. Mitteilung über Farbstoffe aus Rosen¹⁾

von Edith Märki-Fischer, Peter Uebelhart und Conrad Hans Eugster*

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

(7. IX. 87)

10'-Apolycopin-10'-ol and 10'-Apolycopin-10'-oic Acid from the Petals of the Rose Hybrid 'Maréchal Niel'

The novel 10'-apolycopin-10'-ol (**1**) and 10'-apolycopin-10'-oic acid (**4**) were isolated from the yellow petals of the once world-renowned rose hybrid 'Maréchal Niel'. The relative amount of either **1** or **4** produced by the plant depends upon the climatic conditions. Both **1** and **4** together with related compounds were synthesized and characterized by spectral data.

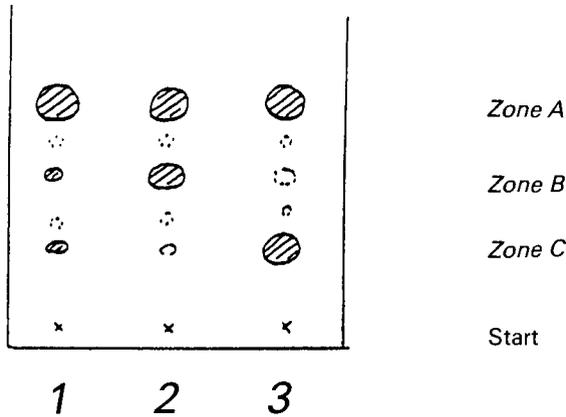
1. Einleitung. – Unsere Analyse der Carotinoide aus der mittelasiatischen Spezies *Rosa foetida* HERRM. [2] hatte gezeigt, dass von den sechs konsekutiven Hauptschritten, die Carotin-Moleküle in höheren Pflanzen während ihres Lebenszyklus durchlaufen können (nämlich *a*) Aufbau des C₄₀-Gerüsts, *b*) Dehydrierung, *c*) Cyclisation, *d*) Hydroxylierung, *e*) Epoxydierung und *f*) Katabolismus (dieser Schritt kann auch auf früheren Stufen eintreten)), die Epoxydierung (Schritt *e*) zu einer so starken Anreicherung der entsprechenden Produkte führt, dass diese mit ca. 87% Anteil am Gesamtcarotinoid-Gehalt ausschliesslich für die Farbqualität der gelben Petalen verantwortlich sind. Dies vor allem auch deswegen, weil *R. foetida* keine Spur von begleitenden Anthocyaninen aufweist. Die um 1900 erfolgte Einkreuzung von *R. foetida* in die damals vorhandenen europäischen Gartenrosen hat dann dieses Merkmal, d. h. die Aktivierung der Hauptschritte *c*), *d*) und *e*), auf alle modernen gelben Rosensorten übertragen²⁾.

Um die Carotinoid-Zusammensetzung einer allen Angaben zufolge von *R. foetida* unbeeinflussten Rosensorte zu untersuchen, haben wir die uns zugängliche 'Maréchal Niel' (PRADEL 1864; kletternde Tee- oder Noisette-Rose), eine der berühmtesten gelben Rosen im letzten Jahrhundert, analysiert. Die Farbe der hell- bis goldgelben Petalen variiert beträchtlich je nach Standort, Temperatur und Lichtverhältnissen³⁾. Sie ist nur

¹⁾ 5. Mitt., s. [1].

²⁾ Ein Bericht über diese Untersuchungen erfolgt später.

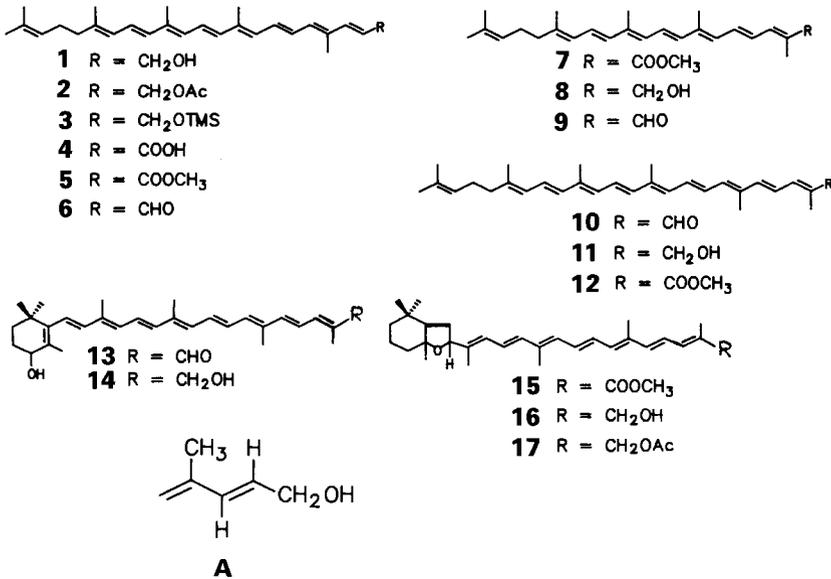
³⁾ Farbkoordinaten im CIELAB-Farbraum (Petalenoberseite, im Freien erblüht; Messwerte von *R. foetida* zum Vergleich in Klammern): L* 87–89, a* –6 bis 9, b* 37–48 (L* 83, a* –4, b* 100–109!).



Figur. DC von Carotinoiden aus 'Maréchal Niel'. 1: unverseifter Extrakt von Blüten von im Gewächshaus aufgezogenen Pflanzen; 3: von im Freien erblühten Pflanzen; 2: verseifter Extrakt 1 oder 3, Zone A enthält jetzt nur noch Phytoin bis Lycopin.

durch den Gehalt an Carotinoiden bedingt. Es ergaben sich charakteristische Unterschiede zwischen den Blüten einer im Gewächshaus oder im Freien aufgezogenen Pflanze⁴⁾; s. Figur.

2. Strukturen. – Aus der Zone A, die sich durch starke blaugrüne Fluoreszenz bei langwelligem UV-Einstrahlen auszeichnete, konnten nach dem Verseifen die folgenden Carotinoide (Gesamtcarotinoide = 100%) identifiziert werden⁵⁾: 64% (15Z)-/(all-E)-



⁴⁾ Untersuchungen an ein und denselben Pflanzen!

⁵⁾ Vergleiche unsere entsprechende Analyse der Kohlenwasserstoffe aus Hagebutten der *R. pomifera* [2].

Phytoin-Gemisch mit vorwiegend (15*Z*)-Isomer; 7% Gemisch von 2 isomeren Phytofluenen; 3% Gemisch von 3 isomeren ξ -Carotininen; 2% Gemisch von 3 isomeren Neurosporinginen; 0,4% Lycopin (vermutlich auch Stereoisomeregemisch).

Aus der *Zone B* (ca. 23% der Gesamtcarotinoide), die sich durch Verseifen wesentlich verstärken liess, erhielten wir nur genügend Material für eine Strukturaufklärung aus Blüten von Pflanzen, die im Gewächshaus aufgezogen wurden. Zur Verfügung standen schliesslich insgesamt ca. 2,3 mg gelbes Öl, das immer noch Verunreinigungen enthielt, welche vor allem die Interpretation der NMR- und Massen-Spektren sehr erschwerten. Folgende Argumente führten schliesslich zu Struktur **1** für die Hauptkomponente dieses Öls: Oktaen-Chromophor mit λ_{\max} bei (Et₂O) 391, 413 und 440 nm; Molekularion mit *m/z* 378 vorhanden; Monoacetat **2** mit Molekularion *m/z* 420 vorhanden; Monotrimethylsilyläther **3** mit *m/z* 450; keine Reduktion mit NaBH₄ oder LiAlH₄; Oxydationsversuche mit MnO₂ nicht interpretierbar; keine Epoxid-Umlagerung mit verdünnter Säure, Lycopin-Endgruppe aus ¹H-NMR wahrscheinlich und ferner als weitere Endgruppe das Fragment **A**.

Aus der *Zone C* wurde vor allem aus Pflanzen, die im Freien erblüht waren, ein gelbes Öl (ca. 1,5 mg) erhalten, welches aufgrund der folgenden Befunde die Carbonsäure **4** enthielt: bathochrom verschobenes λ_{\max} bei 430 nm mit geringerer Feinstruktur; Entfärbung mit KOH/MeOH; keine Reduktion mit NaBH₄; Reduktion mit LiAlH₄ zu einem Gemisch von Alkoholen mit λ_{\max} bei 390, 412 und 438 nm, deren Hauptkomponente im DC und HPLC mit **1** identisch war; Veresterung mit MeOH/4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)/DCC gab ein Gemisch von ca. 4 Substanzen, dessen Hauptpeak durch analytische HPLC isoliert wurde; er wies λ_{\max} bei 441 und 470 (sh) nm auf und zeigte im MS ein Fragmentation mit *m/z* 406 (58%); es handelt sich um den Ester **5**; Reduktion von **5** mit LiAlH₄ gab wieder **1** mit *m/z* 378 (100%) und identischer Retentionszeit im HPLC.

3. Synthesen. – Zur Sicherstellung der in *Kap. 2* hergeleiteten Strukturen und weil bisher erst wenige Apolycopinole und Apolycopinale bekannt sind, haben wir verschiedene neue Verbindungen synthetisiert und durch Spektren charakterisiert. Aus 12'-Apolycopin-12'-säure-methylester (**7**) [4] wurde das noch nicht charakterisierte 12'-Apolycopin-12'-ol (**8**) und daraus der Aldehyd **9** [5] hergestellt. Übliche C₂-Olefinierung ergab den C₂₇-Ester **5** und anschliessende Reduktion und Oxydation **1** bzw. **6**. Sowohl synthetisches **1** als auch **5** waren mit den aus 'Maréchal Niel' isolierten bzw. hergestellten Verbindungen identisch. Ferner wurden die C₃₀-Alkohole **11** (aus **10** [6]), **14** (aus **13** [7]) und **16** und **17**

Tab. 1. Physikalische Daten der Verbindungen **1** und **5–12**

Verbindung	Schmp. ^{a)}	λ_{\max} (Hexan)
7 (C ₂₅ -Methylester)	121 –123°	397 (88 000), 417 (118 000), 442 (100 000)
9 (C ₂₅ -Aldehyd)	81,5– 82°	246 (13 600), 406 (sh, 67 100), 427 (84 700), 453 (70 400)
8 (C ₂₅ -Alkohol)	144 –145°	354 (sh, 34 000), 370 (70 700), 391 (106 900), 415 (104 200)
5 (C ₂₇ -Methylester)	133 –135,2°	257 (19 900), 415 (85 600), 437 (110 000), 465 (91 800)
6 (C ₂₇ -Aldehyd)	104 –105°	260 (25 800), 430 (sh, 82 100), 449 (101 000), 477 (81 200)
1 (C ₂₇ -Alkohol)	145 –146°	248 (18 500), 372 (sh, 38 200), 392 (78 500), 414 (121 500), 441 (119 700)
10 (C ₃₀ -Aldehyd)	143 –143,5°	278 (34 100), 346 (9700), 440 (93 300), 468 (118 300), 498 (93 500)
11 (C ₃₀ -Alkohol)	174 –174,5°	264 (25 200), 327 (9100), 411 (88 200), 435 (137 300), 465 (137 300)
12 (C ₃₀ -Methylester)	149,5–150°	273 (29 300), 433 (sh, 93 700), 453 (122 100), 483 (103 200)

^{a)} Kristallisation aus Et₂O/Hexan.

(aus **15**; Stereoisomerenmischung; s. *Exper. Teil*) hergestellt und charakterisiert; s. *Tab. 1–3*. Diese Daten dürften zur Identifikation von weiteren natürlich vorkommenden Apocarotinoiden nützlich sein.

4. Bemerkungen. – Die aufgefundenen Verbindungen **1** und **4** sind neu. Ihr Zwischenprodukt **6** wurde in Blüten von ‘Maréchal Niel’ noch nicht nachgewiesen. Dass **1** sowohl frei wie auch als Ester auftritt ergibt sich aus der *Figur*. Die Säure **4** liegt frei vor. Ob auch Teile verestert sind, ist offen, da hier erneut einer der wenigen Fälle vorliegt, wo der klassische Aufarbeitungsschritt durch Verseifung zum Abbau der Molekel führt – mindestens in den Mengen, wie sie uns zur Verfügung gestanden haben; vergleiche unsere Angaben zum 3',*O*-Didehydrolutein (= (3*R*, 6'*R*)-3-Hydroxy- β,ϵ -carotin-3'-on), das wir erstmals im Eigelb und in Blüten von *Caltha palustris* entdeckt hatten [8].

Verbindungen **1** und **4** stammen zweifellos aus dem Abbau von Neurosporin oder Lycopin, wobei bei ersterem, das unsymmetrisch ist, die (C(9)–C(10))-Bindung, also eine der endständigen im Nonaen-Chromophor, gespalten werde. Die Spaltung der (C(9')–C(10'))-Bindung hätte eine C₂₇-Verbindung mit Hexaen-Chromophor ergeben. Sie wurde bisher noch nicht gefunden.

Auffällig ist der strukturelle Unterschied zwischen den Carotinoiden aus ‘Maréchal Niel’ und denen aus *R. foetida*: offensichtlich werden von den in *Kap. 1* erwähnten Hauptschritten nur *a*) und *b*) durchlaufen und letzterer zudem sehr unvollständig. Die Dehydrogenasen sind teilweise gehemmt und die Cyclasen fehlen oder sind inaktiv.

Da ‘Maréchal Niel’ die hellgelb blühende, 1824 aus China nach Europa gebrachte *R. x odorata ochroleuca* (LINDLEY) REHDER (= ‘Park’s Yellow Tea-scented China’) im Stammbaum hat, darf wohl vermutet werden, dass unser Befund über das Fehlen der Schritte *c*), *d*) und *e*) bei ‘Maréchal Niel’ auch für viele klassische gelbe Rosen, vor allem für Teerosen, zutrifft und dass der Durchbruch zu einem gesättigten, vollen Gelb, wie wir es von den modernen Beetrosen her gewohnt sind, erst nach dem Einkreuzen von *R. foetida* und Verwandten (*R. foetida bicolor* (JACQUIN) WILLMOTT und *R. foetida persiana* (LEMAIRE) REHDER) erfolgte, da nun das Durchlaufen der Schritte *c*), *d*) und *e*) möglich und somit der Weg zu den stabileren Violaxanthinen, Luteoxanthinen und Aurochromen mit ihren Absorptionsbanden im blauen Ende des Spektrums offen war.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Dipl. chem. Umberto Piantini aus der NMR-Gruppe von Prof. Dr. W. v. Philipsborn für die Aufnahme von vielen Spektren mit Entkopplungsexperimenten sowie für seine Hilfe bei der Interpretation.

Tab. 2. 400-MHz-¹H-NMR-Daten (CDCl₃)

	1 synth.	1 nat. ^a	8 ^b	11	6
H-C(2)	5,11 (m)	5,11 (m)	5,11 (m)	5,11 (m)	5,11 (m)
2 H-C(3)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)
2 H-C(4)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)
H-C(6)	5,96 (d, J = 11)	5,96 (d, J = 11)	5,95 (d, J = 11)	5,96 (d, J = 11)	5,95 (d, J = 11)
H-C(7)	6,50 (dd, J = 15, 11)	6,50 (dd, J = 15, 11)	6,50 (m)	6,49 (dd, J = 15, 11)	6,53 (dd, J = 15, 11)
H-C(8)	6,25 (d, J = 15)	6,26 (d, J = 15)	6,25 (d, J = 15)	6,25 (d, J = 15)	6,25 (d, J = 15)
H-C(8')				4,12 (d, J = 6)	
H-C(10)	6,18 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)
H-C(10')	4,25 (t, J = 6)	4,25 (d, J = 6)		6,18 (d, J = 11)	9,59 (d, J = 8)
H-C(11)	6,63 (m)	6,64 (m)	6,60 (m)	6,63 (m)	6,74 (dd, J = 15, 11)
H-C(11')	5,87 (dt, J = 15, 6)	5,87 (dt, J = 15, 6)		6,49 (dd, J = 15, 11)	6,23 (dd, J = 15, 8)
H-C(12)	6,36 (d, J = 15)	6,35 (d, J = 15)	6,35 (d, J = 15)	6,36 (d, J = 15)	6,36 (d, J = 15)
H-C(12')	6,34 (d, J = 15)	6,35 (d, J = 15)	4,06 (d, J = 6)	6,32 (d, J = 15)	7,16 (d, J = 15)
H-C(14)	6,24 (d, J = 11)	6,25 (d, J = 11)	6,27 (d, J = 11)	6,25 (d, J = 11)	6,28 (d, J = 11)
H-C(14')	6,24 (d, J = 11)	6,25 (d, J = 11)	6,27 (d, J = 11)	6,25 (d, J = 11)	6,62 (m)
H-C(15)	6,63 (m)	6,64 (m)	6,60 (m)	6,63 (m)	6,87 (d, J = 15, 11)
H-C(15')	6,63 (m)	6,64 (m)	6,60 (m)	6,63 (m)	6,62 (m)
CH ₃ (16)	1,69 (s)	1,69 (s)	1,69 (s)	1,69 (s)	1,69 (s)
CH ₃ (17)	1,62 (s)	1,62 (s)	1,62 (s)	1,62 (s)	1,62 (s)
CH ₃ (18)	1,83 (s)	1,82 (s)	1,82 (s)	1,82 (s)	1,83 (s)
CH ₃ (19)	1,98 (s)	1,97 (s)	1,96 (s)	1,97 (s)	1,98 (br. s)
CH ₃ (19')				1,86 (s)	
CH ₃ (20)	1,98 (s)	1,97 (s)	1,98 (s)	1,97 (s)	2,02 (br. s)
CH ₃ (20')	1,93 (s)	1,92 (s)	1,83 (s)	1,96 (s)	1,97 (s)
CH ₃ (Ester)					

Tab. 2. (Forts.)

	9	10	5	7	12	Lycopitin ^{a)}
	5,11 (m)					
	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,11 (m)	2,11 (m)
	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,12 (s)	2,11 (s)	2,11 (m)
	5,96 (d, J = 11)	5,95 (d, J = 11)	5,95 (d, J = 11)			
	6,57 (dd, J = 15, 11)	6,52 (dd, J = 15, 11)	6,52 (dd, J = 15, 11)	6,54 (dd, J = 15, 11)	6,51 (dd, J = 15, 11)	6,49 (dd, J = 15, 11)
	6,25 (d, J = 15)					
		9,45 (s)				6,25 (d, J = 15)
	6,19 (d, J = 11)	6,19 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,19 (d, J = 11)	6,19 (d, J = 11)
		6,95 (dd, J = 11, 1)			7,29 (dd, J = 11, 1)	6,19 (d, J = 11)
	6,81 (dd, J = 15, 11)	6,70 (dd, J = 15, 11)	6,71 (dd, J = 11, 15)	6,72 (dd, J = 15, 11)	6,67 (dd, J = 15, 11)	6,63 (m)
		6,66 (dd, J = 15, 11)	5,88 (d, J = 15, 5)		6,51 (dd, J = 15, 11)	6,63 (m)
	6,35 (d, J = 15)	6,36 (d, J = 15)	6,35 (d, J = 15)			
	9,45 (s)	6,74 (d, J = 15)	7,38 (d, J = 15, 5)		6,61 (d, J = 15)	6,36 (d, J = 15)
	6,29 (d, J = 11)	6,27 (d, J = 11)	6,27 (d, J = 11)	6,27 (d, J = 11)	6,26 (d, J = 11)	6,23 (m)
	6,97 (d, J = 11)	6,45 (d, J = 11)	6,52 (d, J = 11)	7,31 (d, J = 11)	6,36 (d, J = 11)	6,23 (m)
	7,06 (dd, J = 15, 11)	6,78 (dd, J = 15, 11)	6,79 (dd, J = 15, 11)	6,90 (dd, J = 15, 11)	6,71 (dd, J = 15, 11)	6,63 (m)
	6,68 (dd, J = 15, 11)	6,64 (dd, J = 15, 11)	6,60 (dd, J = 15, 11)	6,54 (dd, J = 15, 11)	6,62 (dd, J = 15, 11)	6,63 (m)
	1,69 (s)	1,69 (s)	1,69 (s)	1,69 (s)	1,68 (s)	1,69 (s)
	1,62 (s)	1,62 (s)	1,62 (s)	1,62 (s)	1,61 (s)	1,62 (s)
	1,82 (s)	1,83 (s)				
	1,99 (br. s)	1,98 (br. s)	1,98 (s)	1,98 (s)	1,97 (s)	1,97 (s)
		1,90 (br. s)			2,00 (d, J = 1)	1,97 (s)
	2,04 (br. s)	2,00 (br. s)	2,00 (s)	1,98 (s)	1,97 (s)	1,97 (s)
	1,88 (br. s)	2,00 (br. s)	1,93 (s)	2,00 (s)	1,99 (s)	1,97 (s)
			3,76 (s)	3,77 (s)	3,77 (s)	1,97 (s)

a) Ohne die Signale der Nebenprodukte.

b) 200-MHz-Spektren.

c) Zum Vergleich Daten aus [4].

Tab. 3. 400-MHz-¹H-NMR-Daten von weiteren C₃₀-Apocaroinoiden

	14	13 ^{a)}	15 ^{b)}	16 ^{b)}	17 ^{b)}
H-C(4)	4,02 (dd, J = 5, 1)	4,02 (dd, J = 5, 1)			
H-C(7)	6,12 (d, J = 15)	6,12 (d, J = 16)			
H-C(8)	6,17 (d, J = 15)	6,18 (d, J = 16)	5,18 (s) und 5,24 (d, J = 2)	5,17 (s) und 5,23 (d, J = 2)	5,17 (s) und 5,23 (d, J = 2)
H-C(8')	4,12 (d, J = 6)	9,46 (s)	5,16 (s) und 5,07 (br. s)	5,15 (s) und 5,06 (br. s)	5,15 (s) und 5,07 (br. s)
H-C(10)	6,17 (d, J = 11)	6,18 (d, J = 11)	6,20 (d, J = 11)	6,17 (d, J = 11)	6,17 (d, J = 11)
H-C(10')	6,15 (d, J = 11)	6,95 (dd, J = 10, 1)	7,29 (dd, J = 12, 1,5)	6,20 (m)	6,21 (m)
H-C(11)	6,65 (m)	6,71 (dd, J = 15, 11)	6,54 (dd, J = 15, 11)	6,49 (m)	6,49 (m)
H-C(11')	6,50 (dd, J = 15, 11)	6,67 (dd, J = 15, 11)	6,51 (dd, J = 15, 11)	6,51 (m)	6,51 (m)
H-C(12)	6,37 (d, J = 15)	6,38 (d, J = 15)	6,33 (d, J = 15)	6,31 (d, J = 15)	6,31 (d, J = 15)
H-C(12')	6,34 (d, J = 15)	6,74 (m)	6,62 (d, J = 15)	6,33 (d, J = 15)	6,33 (d, J = 15)
H-C(14)	6,26 (m)	6,29 (d, J = 11)	6,23 (d, J = 11)	6,22 (m)	6,21 (m)
H-C(14')	6,26 (m)	6,45 (d, J = 11)	6,36 (d, J = 12)	6,22 (m)	6,21 (m)
H-C(15)	6,65 (m)	6,78 (m)	6,71 (dd, J = 15, 11)	6,62 (m)	6,61 (m)
H-C(15')	6,62 (m)	6,64 (m)	6,61 (dd, J = 15, 11)	6,62 (m)	6,62 (m)
CH ₃ (16)	1,026 (s) und 1,054 (s)	1,028 (s) und 1,056 (s)	1,11 (s) und 1,12 (s)	1,10 (s) und 1,11 (s)	1,10 (s) und 1,11 (s)
CH ₃ (17)					
CH ₃ (18)	1,85 (s) ^{c)}	1,85 (s)	1,16 (s) und 1,18 (s)	1,15 (s) und 1,17 (s)	1,15 (s) und 1,17 (s)
CH ₃ (19)	1,98 (s)	1,98 (s)	1,43 (s) und 1,46 (s)	1,42 (s) und 1,45 (s)	1,42 (s) und 1,47 (s)
CH ₃ (19')	1,86 (s) ^{c)}	1,91 (s)	1,75 (s) und 1,80 (s)	1,74 (s) und 1,79 (s)	1,74 (s) und 1,79 (s)
CH ₃ (20)	1,98 (s)	2,01 (s)	1,97 (s)	1,85 (s)	1,84 (s)
CH ₃ (20')	1,98 (s)	2,01 (s)	1,97 (s)	1,95 (s)	1,94 (s)
OAc			2,00 (s)	1,95 (s)	1,94 (s)
OCH ₃			3,77 (s)		2,09 (s)

a) Zuordnung durch Einstrahlungsexperimente gesichert.

b) Racemat und Gemisch von C(8)-Epimeren: 1. Signal, CH₃-C(5) *trans* zu Seitenkette; 2. Signal, CH₃-C(5) und C(9) *cis*.

c) Signale vertauschbar.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [1][2]. HPLC: *Spherisorb S-5 μ CN* 4,6 \times 250 mm (*System 1*) und *Spherisorb ODS* 4,6 \times 250 mm (*System 2*); *System 1*: *A* (Hexan/0,1% Et(i-Pr)₂N) und *B* (CH₂Cl₂/MeOH); *System 2*: *A* (Acetonitril) und *B* (THF). Je eine Pflanze wurde Ende 1978 von *R. Huber*, Dottikon, und *V. Petersen*, Løve, Dänemark, gekauft. Die Blüten von 1981 und 1984 stammten von im Gewächshaus gehaltenen Pflanzen. 1984 wurden sie ins Freie ausgepflanzt; eine neue Ernte erfolgte 1986. Farbmessungen mit *Minolta*-Chromameter II, Reflektanz auf weisser Unterlage im oberen seitlichen Drittel der Petalen.

2. *Extraktion und Chromatographie*. Frische Blütenblätter wurden 1981, 1984 und 1986 mit Aceton/MeOH 85:15 erschöpfend extrahiert und aufgearbeitet. Die Extrakte der Jahre 1981 und 1984 (blass-gelbe Petalen) wurden nach Voruntersuchungen (DC, Verseifen kleiner Proben) mit 10% KOH/MeOH verseift. Die Rohcarotinoide der goldgelben Petalen von 1986 wurden unverseift weiter verarbeitet.

Erste Trennungen an desaktivierten Kieselgel-Fertigplatten (*Merck*, Schichtdicke 0,25 und 0,5 mm) ergaben folgende Zusammensetzung: aus 1981-Extrakt: Rohcarotinoide 11 mg, wovon 76% Kohlenwasserstoffe und 24% (2,6 mg) hypophasische Verbindungen; aus 1984-Extrakt: 3,5 mg, wovon 72% Kohlenwasserstoffe und 28% (1 mg) hypophasische Verbindungen; aus 1986-Extrakt: 10 mg, wovon 73% Kohlenwasserstoffe und Ester sowie 27% (2 mg) hypophasische Verbindungen. Die Kohlenwasserstoffe wurden an desakt. Alox-Fertigplatten (*Merck*, Schichtdicke 0,25 mm, Hexan/Et₂O 97:3) weitergetrennt. Die ungetrennte Kohlenwasserstoff-Fraktion sowie die einzelnen Zonen wurden einer HPLC-Analyse unterzogen (*System 2*, *A/B* 92:8, Fluss 0,81 ml/min) und die einzelnen Carotine identifiziert (s. *Text*). Die verseiften hypophasischen Komponenten (1981, 1984) enthielten neben einigen sehr schwachen polarereren Zonen, welche nicht weiter untersucht wurden, eine Hauptzone (*Zone B*, s. *Figur*), deren Polarität zwischen Kryptoxanthin und Lutein lag. Die Isolierung mit HPLC (*System 1*, *A/B* 75:25 mit 1% MeOH in *B*) führte zu **1**. Ausbeuten 1981-Extrakt, 1–1,5 mg; 1984-Extrakt, 0,8 mg. Der unverseifte Rohextrakt 1986 zeigte auf Kieselgel-Platten 2 Hauptzonen *A* und *C*. *Zone A* wurde verseift (KOH/MeOH) und ergab 4,3 mg Kohlenwasserstoffe ähnlicher Zusammensetzung wie der 1981- bzw. 1984-Extrakt und 0,4 mg **1**. *Zone B* bestand vorwiegend aus **1** (0,5 mg) und wurde ohne weitere Reinigung acetyliert und silyliert. *Zone C* (1,5 mg) erwies sich als Gemisch verschiedener Carbonsäuren, welche zu ca. 60% **4** enthielt und ohne weitere Reinigung für Reaktionen eingesetzt wurde.

3. *Charakterisierung*. *Natürliches 10'-Apo- ψ -carotin-10'-ol* (**1**): UV/VIS (Hexan): 441, 414, 392. UV/VIS (Hexan/25% CH₂Cl₂): 444, 417, 395. ¹H-NMR: *Tab. 2*. MS: 456 (15), 378 (51, *M*⁺).

10'-Apo- ψ -carotin-10'-yl-acetat (**2**): Acetylierung von natürlichem **1** mit Ac₂O/Pyridin bei RT. HPLC: *System 1*, *A/B* 93:7 mit 0,5% MeOH in *B*. UV/VIS (Hexan): 440, 413, 391. MS: 466 (9), 454 (6), 420 (3, *M*⁺).

(10'-Apo- ψ -carotin-10'-yl)(trimethylsilyl)ether (**3**): Silylierung von natürlichem **1** in CH₂Cl₂ mit DMAP/(*t*-Bu)Me₃SiCl. HPLC-System wie bei **2**. UV/VIS (Hexan): 441, 414, 392. MS: 450 (26, *M*⁺).

Natürliche 10'-Apo- ψ -carotin-10'-säure (**4**): UV/VIS (Hexan, qual.): 460 (sh), 430, 400 (sh). LiAlH₄-Reduktion in Et₂O ergab **1** (UV/VIS, DC, HPLC).

10'-Apo- ψ -carotin-10'-säure-methylester (**5**): Veresterung von natürlichem **4** in MeOH mit DMAP/DCC. UV/VIS (Hexan/10% CH₂Cl₂): 468, 440, 417. CI-MS: 485 (47), 407 (58, *M*⁺ + 1). Reduktion mit LiAlH₄ führte zu **1** (MS: 378 (100, *M*⁺)), s. oben.

8'-Apo- ψ -carotin-8'-al (**10**) [**6a**]: Reinigung an einer Kieselgelsäule (Hexan/10% Et₂O). UV/VIS und Schmp.: *Tab. 1*. ¹H-NMR: *Tab. 2*.

8'-Apo- ψ -carotin-8'-ol (**11**): NaBH₄-Reduktion von **10**. Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

12'-Apo- ψ -carotin-12'-säure-methylester (**7**): Synthese s. [4]. UV/VIS und Schmp.: *Tab. 1*. ¹H-NMR: *Tab. 2*.

12'-Apo- ψ -carotin-12'-ol (**8**): DIBAH-Reduktion von 60 mg **7** in 15 ml abs. THF [4]. Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

12'-Apo- ψ -carotin-12'-al (**9**): Nach [4] wurden 50 mg Alkohol **8** in 20 ml Et₂O mit 0,7 g MnO₂ (angefeuchtet mit 5% H₂O) 30 min bei RT. reagieren gelassen. Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

Synthese von 5: Zu 22 mg NaH (in Mineralöl) in 3 ml THF/DMF 2:1 bei 0° wurden 100 mg (Diethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester getropft und 15 min gerührt. Aldehyd **9** in 1 ml THF wurde dazugetropt. Nach 1 h bei 0° wurde mit Et₂O extrahiert, der Extraktionsrückstand an Alox(neutral, Akt.III) mit Hexan/Et₂O 3:7 chromatographiert und das Produkt aus Et₂O umkristallisiert: 33 mg (51% bzgl. **7**). Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

Synthese von 1: DIBAH-Reduktion von **7**, s. [4]. HPL-Cochromatographie mit nat. **1** (*System 1*, *A/B* 75:25 mit 1% MeOH in *B*). Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

10'-Apo- ψ -carotin-10'-al (**6**): Oxydation mit MnO₂ wie **9**, s. [4]. Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und **2**.

8'-Apo- ψ -carotin-8'-säure-methylester (**12**): zu 21 mg NaH (in Mineralöl) in 3 ml THF/DMF 2:1 wurden bei 0° 120 mg (*E*)-4-(Dimethoxyphosphoryl)-3-methyl-2-butensäure-methylester getropft und 15 min gerührt. Nach Zugabe von Aldehyd **9** in abs. THF wurde 2 h bei 0°, dann 1 h bei RT. gerührt. Aufarbeiten wie bei **5**. Schmp. und Spektraldaten: *Tab. 1* und *2*.

4-Hydroxy-8'-apo- β -carotin-8'-al (**13**) [7]: UV/VIS (Hexan): 470 (sh), 450. ¹H-NMR: *Tab. 3*.

8'-Apo- β -carotin-4,8'-diol (**14**): Reduktion von **13** mit NaBH₄ in 95% MeOH bei 0°. Kristalle aus Hexan/Et₂O. UV/VIS (Hexan): 449, 423, 400 (sh). ¹H-NMR: *Tab. 3*.

5,8-Epoxy-5,8-dihydro-8'-apo- β -carotin-8'-säure-methylester (**15**): Epoxydierung: zu 481 mg 3-Chloroperbenzoesäure in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 446 mg 8'-Apo- β -carotin-8'-säure-methylester in 15 ml CH₂Cl₂ bei 0° getropft. Nach 18 h rühren bei RT. mit N₂, Abbruch der Reaktion mit ges. NaHCO₃-Lsg. und üblicher Aufarbeitung, ergab Säulenchromatographie an Kieselgel (*Merck*, 40–63 μ) 105 mg (23%) **15**. UV/VIS (Hexan): 439, 415, 395 (sh). ¹H-NMR: *Tab. 3*. MS: 462 (*M*⁺), 205 (Oxepinium-Ion), 165 (Furylium-Ion).

5,8-Epoxy-5,8-dihydro-8'-apo- β -carotin-8'-ol (**16**): DIBAH-Reduktion von **15**. UV/VIS (Hexan): 421, 396, 376, 356 (sh). ¹H-NMR: *Tab. 3*.

5,8-Epoxy-5,8-dihydro-8'-apo- β -carotin-8'-yl-acetat (**17**): Acetylierung von **16** mit Ac₂O/Pyridin. UV/VIS: wie **16**. ¹H-NMR: *Tab. 3*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1988.
- [2] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2143.
- [3] E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 494.
- [4] A. Zumbrunn, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1519.
- [5] P. S. Manchand, R. Rüegg, U. Schwieter, P. T. Siddons, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2019.
- [6] a) P. Karrer, W. Jaffé, *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 69; b) A. Winterstein, A. Studer, R. Rüegg, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2951; c) R. Bonnett, A. A. Spark, B. C. L. Weedon, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1739; d) J. D. Surmatis, A. Ofner, J. Gibas, R. Thommen, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 186; e) H. Kjösen, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1969**, *8*, 483; f) A. Ben-Aziz, G. Britton, T. W. Goodwin, *Phytochemistry* **1973**, *12*, 2759.
- [7] R. Entschel, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 94.
- [8] R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2817.