

210. Synthesen von enantiomerenreinen Apoviola-xanthin-säuren, -olen und -alen (Persicaxanthin, Sinensia-xanthin und β -Citaurin-epoxid) und ihrer furanoiden Umlagerungsprodukte

von Peter Uebelhart und Conrad Hans Eugster*

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

(17.X.88)

Synthesis of Enantiomerically Pure Apoviola-xanthinoic Acids, Apoviola-xanthinols, and Apoviola-xanthinals (Including Persicaxanthin, Sinensia-xanthin, and β -Citaurin Epoxide) and of their Furanoid Rearrangement Products

Starting from (1'S,2'R,4'S,2E,4E)-5-(1',2'-epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-3-methyl-2,4-pentadienal (**3**), a recently described synthon [6], a full range of C₂₀-, C₂₅-, C₂₇-, and C₃₀-polyenic acids, alcohols, and aldehydes and their (8R)- and (8S)-diastereoisomeric furanoid rearrangement products was prepared. The synthetic C₂₅-alcohols proved to be identical with persicaxanthin (= 12'-apoviola-xanthin-12'-ol) and persicachromes (= 12'-apoaurioxanthin-12'-ols) and the C₂₇-alcohols analogously with sinensia-xanthin and sinensia-chromes. A correlation between the sign of the Cotton effects in the CD spectra of 5,6- and 5,8-epoxides and their configuration at C(6) and C(8), respectively, was established.

1. Einleitung. – Unsere neueren Untersuchungen an den sehr polaren Carotinoiden aus Blüten und Früchten haben eine Fülle von neuen Apocarotinolen zu Tage gebracht, allerdings meist nur in sehr geringen Mengen [1–5]. Um die aus Spektren und einigen Mikroreaktionen gezogenen Schlüsse auf die Struktur der isolierten Verbindungen zu stützen, haben wir parallel zu den Isolierungsarbeiten auch eindeutige Synthesen ausgeführt. Sie sind in der Zwischenzeit weit über den Bereich der bisher isolierten Apocarotinoide ausgedehnt worden, damit bei einer eventuellen späteren Identifikation Vergleichsdaten auch für diese potentiellen Naturprodukte vorliegen.

Im folgenden beschreiben wir die Herstellung der Carbonsäureester, Alkohole und Aldehyde der C₂₀-, C₂₅-, C₂₇- und C₃₀-Apocarotinoide sowohl in der 5,6-Epoxy- als auch in der (8R)- und (8S)-5,8-Epoxy-Reihe, d. h. von Apoviola-xanthinen und von Apoaurioxanthinen. In einer vorangehenden Arbeit sind die Synthesen der enantiomerenreinen C₁₅-Verbindungen 1–3 beschrieben worden [6]. Wir benutzten diese als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der gesuchten Polyene.

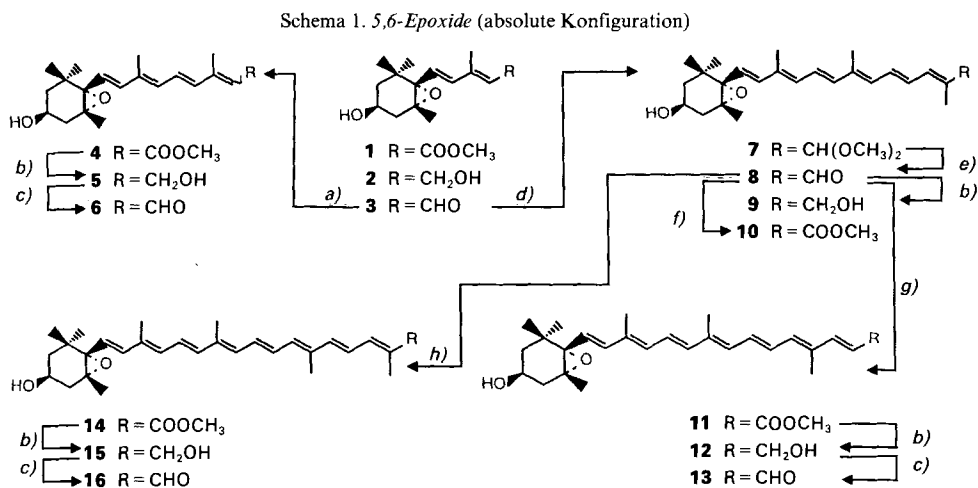
2. 15-Apoviola-xanthine (Schema 1). – Olefinierung von **3** mit dem C₅-Phosphonium-Salz [7] ergab das (Z/E)-Gemisch **4**, das nach Diisobutylaluminiumhydrid-(DIBALH)-Reduktion den blassgelben C₂₀-Alkohol **5** lieferte, der sich durch Umkristallisation leicht isomerenfrei gewinnen liess. Milde Oxidation (MnO₂/AcOEt) führte zum schön kristallisierten zitronengelben Aldehyd **6**. Sein Absorptionsmaximum liegt bei um ca. 30 nm kürzeren Wellenlängen als dasjenige von Retinal.

Die C₂₀-Verbindungen **4–6** sind neu und wurden in der Natur bisher nicht nachgewiesen. Als Produkte einer möglichen zentralen Spaltung von Viola-xanthin verdienen sie

Aufmerksamkeit. Es ist zu erwarten, dass sie aus natürlichen Quellen isoliert werden können.

3. 12'-Apoviolaxanthine (Schema 1). – Die C_{25} -Verbindungen **8–10** wären an sich aus **6** und C_5 -Phosphonat leicht zu gewinnen. Um der voraussehbaren Bildung von (13Z)-Isomeren aus dem Weg zu gehen, wählten wir den Aufbau aus **3** und dem bekannten [8], leicht zugänglichen und sterisch einheitlichen Triphenylphosphonium-Salz des C_{10} -Monoacetals. Die Reaktion führte unter Standardbedingungen in guter Ausbeute zum recht empfindlichen und in einzelnen Ansätzen auch kristallisierenden C_{25} -Acetal **7**. Milde Acetal-Spaltung gab den kristallinen sehr labilen Aldehyd **8**, aus dem durch DIBAH-Reduktion der für unsere Zielsetzung wichtige C_{25} -Alkohol **9** hergestellt wurde. Schliesslich wurde aus **8** durch eine leicht verlaufende oxidative Veresterung nach *Corey et al.* [9] der gelbe kristalline C_{25} -Ester **10** hergestellt. Für die chiroptischen Daten von **8–10** s. *Kap. 10*.

Von den genannten C_{25} -Verbindungen ist **8** mehrfach in Früchten als Spurenkomponente nachgewiesen worden, jedoch weder in reinem Zustand erhalten noch in der absoluten Konfiguration aufgeklärt worden [10] [11] (s.a. [12b]). Diese wurde erst von *Szabolcs et al.* [12] [13] durch kontrollierte Oxidation von Violaxanthin mit $KMnO_4$ zu **8** sichergestellt. Bei Verbindung **9** handelt es sich um (all-*E*)-Persicaxanthin. Es erwies sich als identisch mit der aus Pfirsichen isolierten Verbindung [1] [13']).



- a) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOCH}_3]\text{Br}$, NaOMe, MeOH/DMF; b) DIBAH; c) MnO_2 , AcOEt;
d) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]\text{Br}$, NaOMe, MeOH; e) TsOH, Et_2O /Aceton;
f) KCN, MnO_2 , MeOH, AcOH; g) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, NaH, THF/DMF;
h) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, NaH; THF/DMF.

4. 10'-Apoviolaxanthine (Schema 1). – Der Ester **11** wurde durch *Wittig-Horner-Reaktion* aus **8** hergestellt. Daraus entstand durch Reduktion der C_{27} -Alkohol **12** und aus diesem durch milde Oxidation der C_{27} -Aldehyd **13**. Alle C_{27} -Verbindungen waren rein und kristallin.

1) Literatur zu früheren Arbeiten über 'Persicaxanthin' s. [1].

Der Aldehyd **13** ist früher in Spuren in Orangenschalen nachgewiesen [14] [12b] [15] und durch oxidativen Abbau von Violaxanthin, allerdings amorph, erhalten worden [12b]. Der Alkohol **12** besitzt viel weitere Verbreitung²⁾ und ist als Sinensiaxanthin bekannt geworden. Das synthetische **12** erwies sich in spektroskopischer, chiroptischer und chromatographischer Hinsicht als identisch mit dem beschriebenen [3] (all-*E*)-Sinensiaxanthin.

5. 8'-Apoviolaxanthine (*Schema 1*). – Der Ester **14** wurde durch C₅-Verlängerung von **8** in orangen Kristallen gewonnen, der hellbraune (!) Alkohol **15** daraus durch DIBAH-Reduktion und der braunviolette Aldehyd **16** durch MnO₂-Oxidation von **15**.

Von diesen Verbindungen ist das natürliche Vorkommen von **16** in Orangenschalen bekannt geworden [12b]. Der Aldehyd **16** ist auch durch Epoxidation von β-Citraurin mit Perphthalsäure erhalten worden, allerdings in sehr geringer Ausbeute [12b]³⁾. Von **14** und **15** sind unseres Wissens noch keine natürlichen Vorkommen bekannt.

6. 15-Apoauroxanthine (*Schema 2*). – In der leicht verlaufenden, BF₃-katalysierten Umlagerung des Diacetats von **2** entstand, wie vorauszusehen war, ein Gemisch der furanoiden C₁₅-Stereoisomeren. Daraus liess sich nach Verseifung ein einheitliches Isomeres kristallisieren (59% Ausbeute bzgl. **2**). Zur Bestimmung der Konfiguration an C(8⁴) dieser C₁₅-Verbindung wurden daraus der C₂₀-Ester, der C₂₀-Alkohol und der C₂₅-Ester hergestellt. Aus deren ¹H-NMR-Daten und der Anwendung unserer Regeln für die Konfigurationszuordnung am Dihydrofuran-Ring [16] folgt für den C₁₅-Alkohol die (8*R*)-Konfiguration **17** (reine C₂₅-, C₂₇- und C₃₀-Verbindungen mit (8*S*)-Konfiguration, s. unten). Milde Oxydation von **17** gab den Aldehyd **18**, der mit dem C₅-Phosphonium-Salz zum Ester **19** verlängert wurde. Das erhaltene (13*Z/E*)-Isomerengemisch liess sich nach Acetylierung an OH–C(3) kristallisieren, wobei **20** schon nach einer Kristallisation fast isomerenfrei vorlag. Der sehr empfindliche Alkohol **21** wurde nur in kleiner Menge und der zu **20** diastereoisomere (8*S*)-Ester nicht rein erhalten. Beim Versuch, den (8*S*)-Ester durch Umlagerung des 5,6-Epoxyesters **4** zu gewinnen, wurde neben **20** sein (13*Z*)-Isomeres **23** erhalten. Die ¹H-NMR-Daten von **19–23** beweisen die *trans*-Stellung der Me-Gruppe und Seitenkette am Dihydrofuran-Ring.

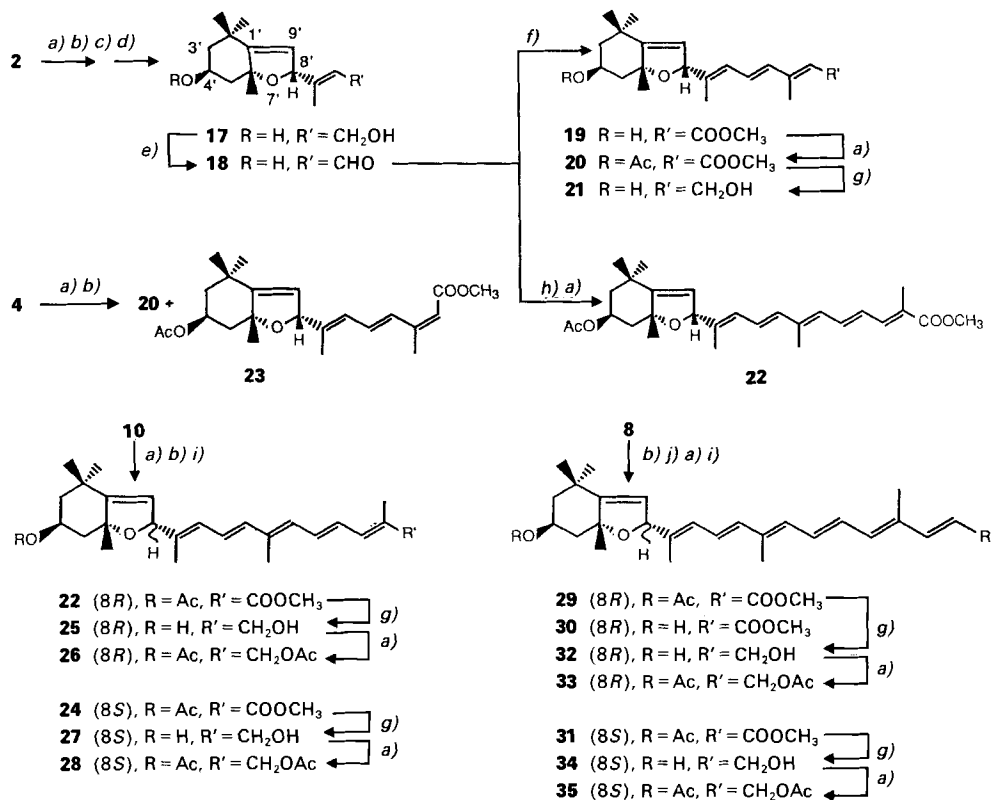
7. 12'-Apoauroxanthine (*Schema 2*). – Verlängerung des C₁₅-Aldehyds **18** mit dem methoxycarbonyl-substituierten C₁₀-Phosphonium-Salz [17] lieferte zunächst ein Öl, aus dem nach Acetylierung der kristalline Ester **22** in guter Ausbeute erhalten wurde. Diese Verbindung wurde auch bei der Herstellung ihres kristallinen (8*S*)-Diastereoisomeren **24** durch Umlagerung des Esters **10** mit nachfolgender präparativer HPLC-Trennung gewonnen. Wiederum zeigen die ¹H-NMR-Spektren die für die *cis*-Stellung von CH₃ und Seitenkette am Dihydrofuran-Ring charakteristischen Verschiebungen. Reduktion der Ester **22** und **24** mittels DIBAH ergab die äussert empfindlichen Alkohole **25** und **27**, welche sich im chromatographischen Verhalten und in Spektren als identisch mit den von uns beschriebenen (8*R*, all-*E*) und (8*S*, all-*E*)-Persicachromen aus Pflirsichen erwiesen.

²⁾ Literatur dazu, s. [3].

³⁾ Molnár und Szabolcs [12b] haben auch ein quantitatives CD-Spektrum des (5*S*,6*R*)-Diastereoisomeren von **16** beschrieben, das erwartungsgemäss einen zu unserem **16** nahezu spiegelbildlichen Verlauf zeigt. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Szabolcs, Universität Pécs, Ungarn, für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

⁴⁾ Carotinoid-Bezifferung.

Schema 2. 5,8-Epoxyde (absolute Konfiguration)

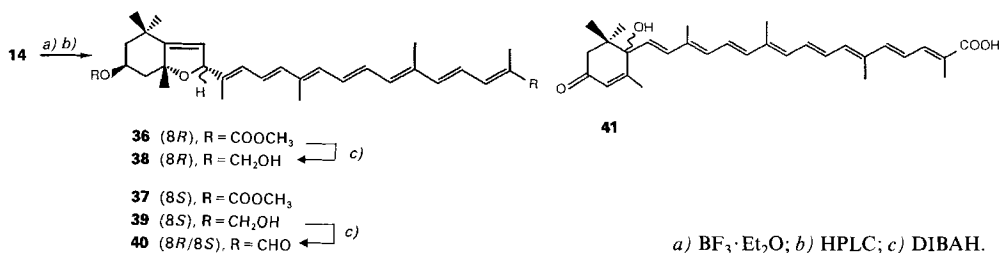


a) Ac₂O/Pyridin; b) BF₃·Et₂O; c) KOH, MeOH; d) Kristallisation; e) MnO₂, AcOEt;
 f) [Ph₃PCH₂C(CH₃)=CHCOOCH₃]Br, NaH, THF/DMF; g) DIBALH; h) [Ph₃PCH₂C(CH₃)=CHCH=CHCH=C(CH₃)COOCH₃]Br; i) HPLC; j) (CH₃O)₂P(O)CH₂COOCH₃, NaH, THF.

Etwas stabiler und für Vergleichszwecke ebenfalls geeigneter sind die Di-O-Acetyl-Verbindungen **26** und **28**.

8. 10'-Apoauroxanthine (Schema 2). – Der C₂₅-Aldehyd **8** wurde mit BF₃·Et₂O in das Gemisch der diastereisomeren 12'-Auroxanthin-12'-ale umgelagert und dann mit Phosphorylessigester verlängert (\rightarrow **30**/(8S)-Diastereoisomeres) und acetyliert (\rightarrow **29**/**31**). Mittels HPLC wurden die reinen Diastereoisomeren **29** und **31** erhalten. Der rote Ester **30** kristallisierte aus dem Gemisch mit seinem (8S)-Isomeren schon vor der Trennung weitgehend rein aus. Auch die Acetyl-Verbindung **29** zeigte grössere Kristallisationsneigung als **31**. Beide Stereoisomere **29** und **31** wurden zu den Alkoholen **32** bzw. **34** reduziert. Diese erwiesen sich erwartungsgemäss als mit den C(8)-epimeren Sinensiachromen identisch; vgl. [3]. Etwas stabiler waren auch hier die Acetyl-Verbindungen **33** und **35**. Ein Gemisch **33**/**35** wurde schon durch Schichtchromatographie an Kieselgel weitgehend getrennt.

9. 8'-Apoauroxanthine (Schema 3). – Das 5,6-Epoxid **14** wurde wie üblich mit BF₃·Et₂O umgelagert und das erhaltene Gemisch durch HPLC in die kristallinen (8R)-

Schema 3. C_{30} -Verbindungen (absolute Konfiguration)

und (8*S*)-Isomeren **36** bzw. **37** getrennt. Die quantitativen UV/VIS-Daten von **37** (s. *Exper. Teil*) sind verglichen mit denen von **11** und **30** etwas niedriger und lassen vermuten, dass unsere Verbindungen nicht ganz rein sind. Die Reduktion zu den Alkoholen **38** und **39** liess sich nur im Mikromaßstab ausführen. Die erhaltenen Produkte zeigten die zu erwartenden UV/VIS- und CD-Daten.

In der Natur sind die hier beschriebenen 8'-Apoauroxanthine noch nicht aufgefunden worden. Hingegen gibt es gute Hinweise auf das Vorkommen der C_{30} -Aldehyde **40** im Saft von Valencia-Orangen [18].

Das aus dem Rhizom von *Cochlospermum tinctorium* isolierte Cochloxanthin (**41**) [19] dürfte biogenetisch aus **16** durch Oxidation an C(3) und C(8') und einer β -Elimination am Oxiran entstanden sein und müsste als Violaxanthin-Derivat die (bisher unerwähnte) (6*S*)-Chiralität aufweisen; man vergleiche in diesem Zusammenhang unsere Synthese des Violadiendions [6].

10. CD-Spektren (Fig. 1–6). – In einer empirischen Betrachtungsweise kann man von den 5,6-Epoxiden **4–16** erwarten, dass ihre CD-Spektren dem Violaxanthin-Typus ähnlich sind, da die Chiralität an C(6) übereinstimmt und die Verdrehung um die (C(6)–C(7))-Bindung [20] [21] ebenfalls gleich sein dürfte. Verschieden vom Violaxanthin ist die Länge des konjugierten Systems in **4–16** und damit die Lage der Cotton-Effekte im langwelligen Teil ihrer CD-Spektren. Verschieden ist auch die Anwesenheit von polaren Endgruppen anstelle der zweiten Epoxy-Endgruppe. Die CD-Spektren von **4–16** zeigen tatsächlich eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung mit der CD-Kurve von (all-*E*)-Violaxanthin [22] (Fig. 1). Der CD von Violaxanthin gehört wie derjenige von Zeaxanthin zum konservativen Typus [21]. Dies gilt auch für die CD-Kurven der Verbindungen **4–16** (s. Fig. 2–4). Im langwelligen Bereich sind die multiplen CD-Effekte *positiv*, von geringer Intensität und entsprechen in ihrer Lage den langwelligen Absorptionsmaxima. Feinstruktur zeigen nur die Alkohole **5**, **9**, **12** und **15** (Fig. 3). Zu starken Cotton-Effekten führen, wie bekannt, die Elektronenübergänge unterhalb 320 nm [23]. Sie sind in Übereinstimmung mit denjenigen von Violaxanthin stets *negativ*. Der Einfluss der polaren Gruppen am Polyen wirkt sich offensichtlich in diesem Bereich am stärksten aus; zu erkennen an Lage, Intensität und Feinstruktur. Zusammengefasst ergibt sich bei Apocarotinoiden mit 5,6-Epoxy-Funktion ein klarer Zusammenhang zwischen CD und absoluter Konfiguration an C(5) und C(6). Das Chiralitätszentrum an C(3) hat kaum einen Einfluss auf den CD (vgl. die CD-Kurven von Diepoxy- β,β -Carotin [24] und (3*R*,3'*R*)-Violaxanthin [6]).

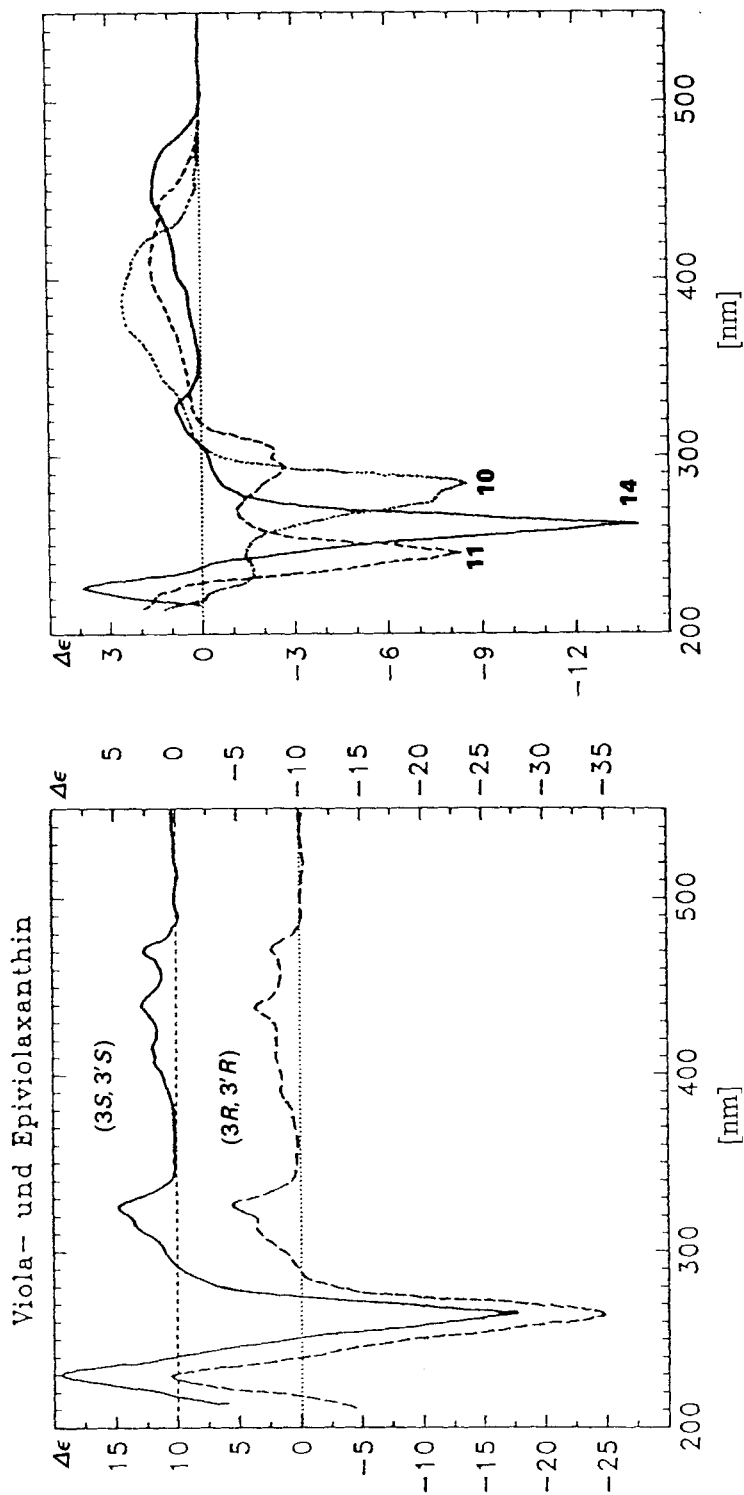


Fig. 2. CD-Spektren von **10** (.....), **11** (-·-·-·) und **14** (—)

Fig. 1. CD-Spektren (RT., EPA) von (3S,3'R,6S,3'S,5'R,6'S, all-E)-Viola-anthin (—; Skala rechts) und von (3R,5R,6S,3'R,5'R,6'S, all-E)-Viola-anthin (---; Skala links). Numerische Werte, s. [6].

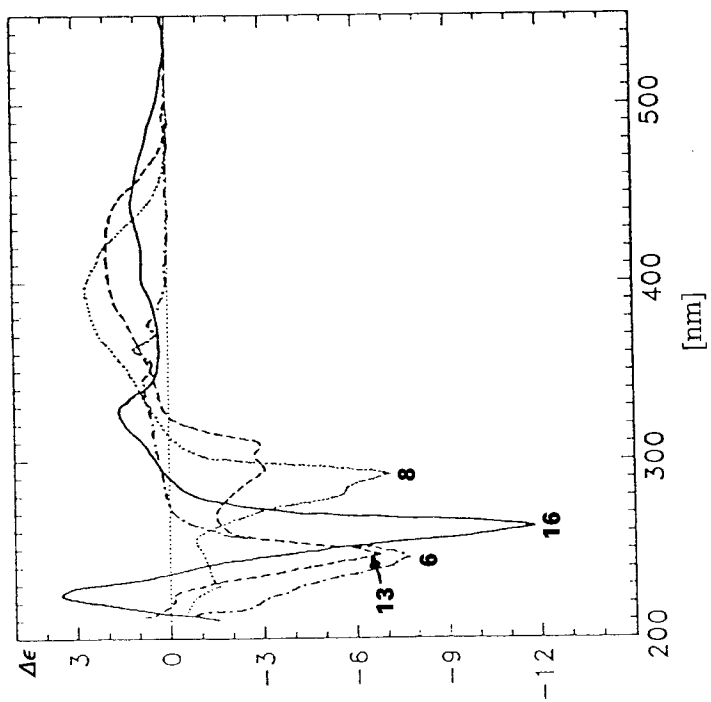


Fig. 4. CD-Spektren von **6** (---), **8** (.....), **13** (-·-·-·-) und **16** (—)

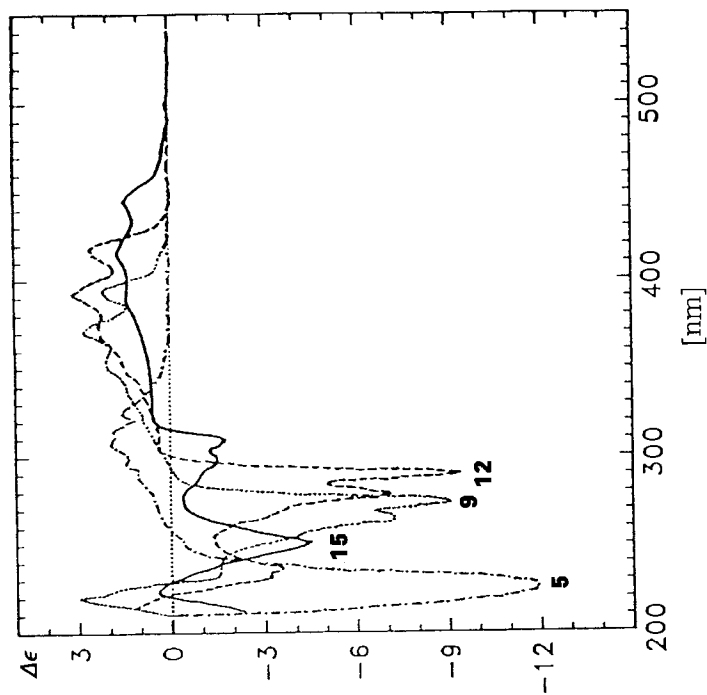


Fig. 3. CD-Spektren von **5** (---), **9** (.....), **12** (-·-·-·-) und **15** (—)

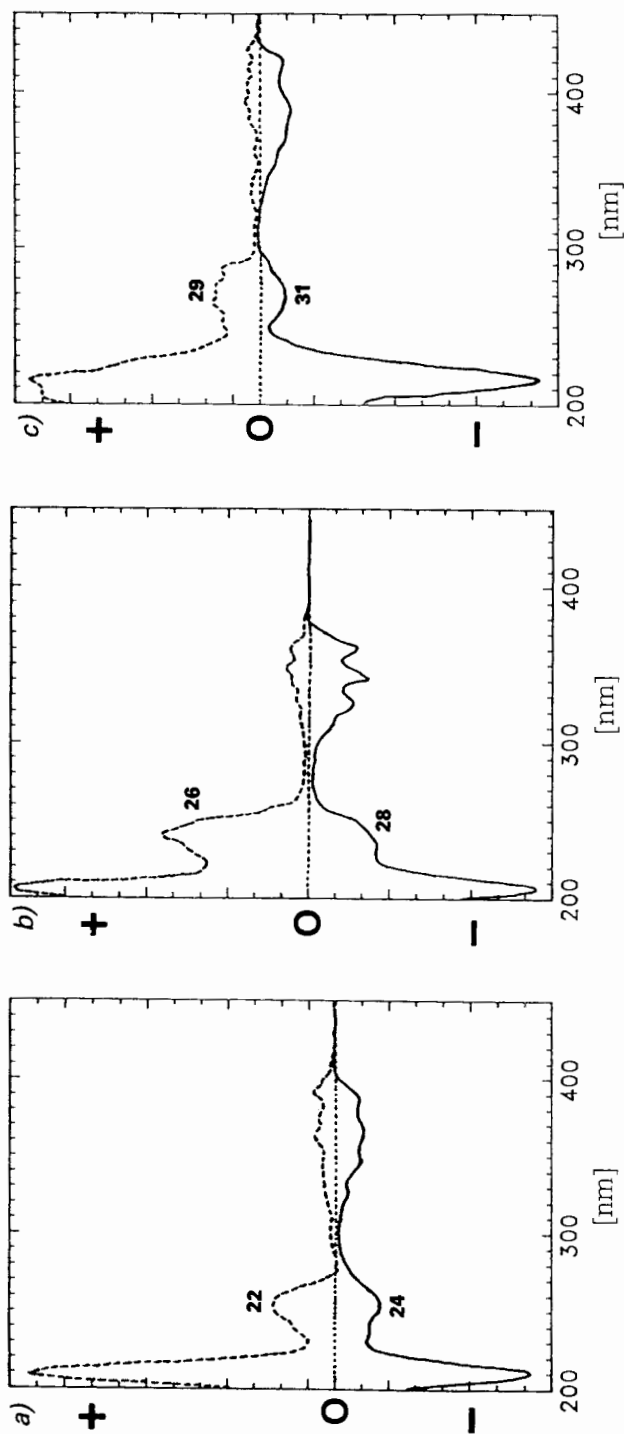


Fig. 5. CD-Spektren (qual.) von a) 22 (-----) und 24 (—) b) 26 (-----) und 28 (—) sowie c) 29 (-----) und 31 (—)

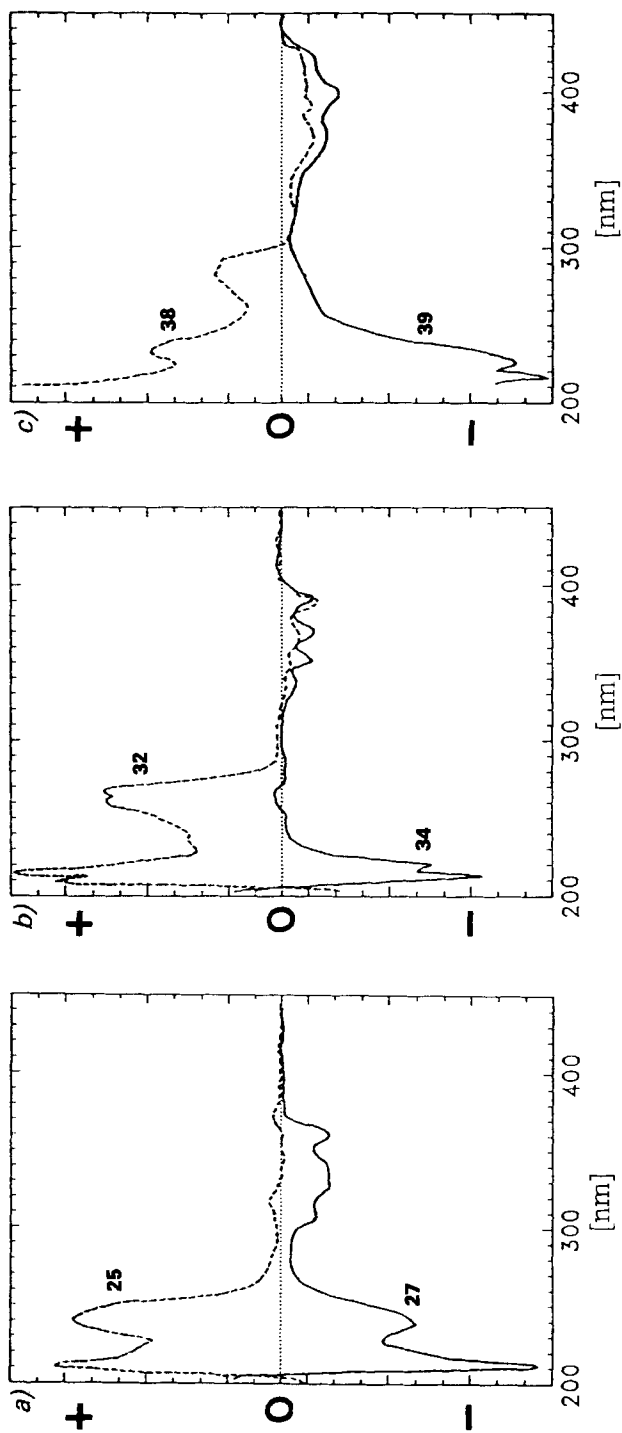


Fig. 6. CD-Spektren (qual.) von a) 25 (---) und 27 (—), b) 32 (---) und 34 (—) sowie c) 38 (---) und 39 (—)

Die CD-Spektren der furanoiden Verbindungen **19–39** (Fig. 5 und 6) können dem Aurochrom- [25] bzw. dem Auroxanthin-Typus [26] zugerechnet werden. Sie besitzen einen durch das Zentrum C(8) asymmetrisch gestörten Chromophor. Weder ist eine wesentliche Rotationsbehinderung um die Bindung C(8)–C(9) zu erwarten, noch beeinflussen Chiralitätszentren an C(3) [25] und C(5) [27] die Vorzeichen der Extrema. Inwieweit Beeinflussungen durch die Doppelbindung (in β,γ zum Polyen) und das Ring-O-Atom des Dihydrofuran-Ringes vorhanden sind, ist noch unbekannt. Aus dem Gesagten folgt, dass entsprechend der Chiralität von C(8) zwei nahezu spiegelbildliche CD-Kurven bei furanoiden Carotin-epoxiden existieren. Über die Konfigurationsbestimmung an C(8) haben wir in zahlreichen Arbeiten berichtet. Die Di-O-acetyl-Verbindungen **26, 28, 33** und **35** zeigen bessere Feinstruktur als die freien Alkohole **25, 27, 32** bzw. **34** (vgl. Fig. 5 und 6 sowie [1] und [3]). Zusammenfassend folgt: Liegt (8*R*)-Chiralität vor, so sind die Cotton-Effekte im UV positiv, bei (8*S*)-Chiralität sind die Verhältnisse umgekehrt (Fig. 5 und 6).

Wir danken Frau dipl. chem. E. Märki-Fischer für ihre Hilfe bei HPLC-Trennungen, Herrn Dr. M. Gmünder für Beratung bei der Aufnahme von CD-Spektren und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren sowie den Firmen F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, und BASF, Ludwigshafen a. Rh., für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* HPLC-Systeme: *Spherisorb S-5 μ CN* 4,6 \times 250 mm und 20 \times 250 mm mit Hexan/(i-Pr)₂NH 99,9:0,1 (= A) und CH₂Cl₂/MeOH 99:1 (= B) in verschiedenen Verhältnissen mit Pumpen *Kontron LC-410* mit Programmierereinheit Modell 200 oder *DuPont-Pumpen 850* oder *870* mit Programmierer 8800. Aufnahme der Chromatogramme und der UV/VIS mit einem *Hewlett-Packard-1040-A*-Detektionssystem ('multi-array') mit Programmierereinheiten *HP-85* oder *HP-85 B*. UV/VIS-Spektren: quantitative Spektren mit *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer Modell 552 oder 555; λ_{\max} in nm (log ϵ bei quantitativen Angaben); bei qualitativen Spektren ist das Hauptmaximum hervorgehoben. CD-Spektren: meist in EPA (Et₂O/Isopentan/EtOH 5:5:2) an einem *JASCO-J-500-A*-Spektropolarimeter mit Programmierereinheit *Epson QX10*. λ der Extrema und der Nulldurchgänge in nm ($\Delta\epsilon$). ¹H-NMR: δ (ppm), TMS = 0 ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz, Positionsangaben stets nach Carotinoid-Numerierung; besternte Signale: Zuordnungen austauschbar.

2. (1'*S*,2'*R*,4'*S*,2*Z*/E,4E,6E,8E)-9-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-3,7-dimethylnona-2,4,6,8-tetraensäure-methylester (**4**). Die Lsg. von 133 mg (0,527 mmol **2** in 7,5 ml AcOEt wurde mit 1,3 g MnO₂ (basisch, *Merck*) bei RT. 1 h geschüttelt. Nach Filtration durch *Celite*, Eindampfen und Trocknen des Rückstands i.HV. wurde er in 50 ml MeOH/DMF 1:1 gelöst und darauf nach Ar mit 720 mg (1,58 mmol) C₅-Phosphonium-Salz versetzt. Hierauf wurden 1,6 ml 1M NaOMe in MeOH bei RT. tropfenweise zugegeben. Nach 7 h Rühren gossen wir auf halb-konz. NaCl-Lsg., extrahierten mit Et₂O und arbeiteten wie üblich auf. Zur Abtrennung des Ph₃PO wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Et₂O/MeOH 99:1 chromatographiert: blassgelbes Öl (100%; 55% bzgl. **2**). HPLC: E/Z = 2:1; keine weitere Reinigung. UV (EtOH, qual.): 338.

3. (1'*S*,2'*R*,4'*S*,2*E*,4E,6E,8E)-9-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-3,7-dimethylnona-2,4,6,8-tetraenol (**5**). Zur Lsg. von 47,5 mg (0,137 mmol) **4** in 7 ml THF wurden bei -78° 0,5 ml 1M DIBAH in Hexan gegeben. Nach 45 min wurde durch Zugabe von etwas MeOH/H₂O 1:2 überschüssiges Reagens zerstört, darauf das Gemisch durch *Celite* filtriert und mit H₂O und CH₂Cl₂ versetzt und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Umkristallisationen aus AcOEt/Hexan und Et₂O/Hexan gaben blassgelbliches **5** in langen Spieszen. Schmp. 133,5–134,5°. HPLC: einheitlicher Hauptpeak mit Spuren eines (Z)-Isomeren von **5**, das in den Mutterlauge angereichert war. UV (EPA): 297 (39900), 309 (54600), 324 (46300). UV (EtOH, qual.): 297, 310, 324. CD (EPA, 20°): 210 (0), 215 (-9,0), 224 (-12,1), 258 (0), 305 (1,9), 312 (1,7), 345 (0). ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 0,981 (s, CH₃(16)); 1,152 (s, CH₃(17)); 1,190 (s, CH₃(18)); 1,86 (br. s, CH₃(20)); 1,92 (s, CH₃(19)); 2,39 (ddd, ²J = 15, ³J = 5, ⁴J = 1,8, H_{eq}-C(4)); 3,92 (m, H-C(3)); 4,32 (t, J = 6, CH₂(15)); 5,72 (t mit Feinaufspaltung, ³J = 6, H-C(14)); 5,88, 6,29 (AB, J_{AB} = 15,5, H-C(7), H-C(8)); 6,15 (d mit Feinaufspaltung, ³J = 11, H-C(10)); 6,31 (d, ³J = 15, H-C(12)); 6,58 (dd, ³J = 15, 11, H-C(11)). EI-MS: 318 (53, M⁺), 300 (29), 287 (24).

4. (*1'S,2'R,4'S,2E,4E,6E,8E*)-9-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-3,7-dimethylnona-2,4,6,8-tetraenal (**6**). Das aus *Exper. 3* erhaltene **5** wurde wie üblich mit MnO_2 (basisch) oxidiert und der erhaltene, rohe Aldehyd **6** zuerst mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 97:3 an Kieselgel chromatographisch gereinigt und schliesslich aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ umkristallisiert: leuchtend zitronengelbe Prismen, Schmp. 136,4–138°. UV (EPA): 353 (42900). CD (EPA, RT.): 215 (0), 222 (–3,0), 246 (–7,7), 276 (0), 346 (0,9), 361 (1,1), 414 (0). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,986 (s, $\text{CH}_3(16)$); 1,169 (s, $\text{CH}_3(17)$); 1,194 (s, $\text{CH}_3(18)$); 2,000 (s, $\text{CH}_3(19)$); 2,326 (br. s, $\text{CH}_3(20)$); 2,395 (ddd, $^2J = 15$, $^3J = 5$, $^4J = 1,6$, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 3,91 (m, $\text{H-C}(3)$); 5,989 (d, $^3J = 8,1$, $\text{H-C}(14)$); 6,066, 6,334 (AB, $J_{AB} = 15,7$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8)$); 6,233 (d, $^3J = 11,6$, $\text{H-C}(10)$); 6,393 (d, $^3J = 15,1$, $\text{H-C}(12)$); 7,090 (dd, $^3J = 15,1$, 11,4, $\text{H-C}(11)$); 10,116 (d, $^3J = 8,1$, $\text{H-C}(15)$). EI-MS: 316 (10, M^+), 242 (19).

5. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-13-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,7,11-trimethyltrideca-2,4,6,8,10,12-hexaenol-dimethyl-acetal (**7**)⁵⁾. Das aus 120 mg **2** nach *Exper. 2* gewonnene **3** wurde ohne weitere Reinigung mit 420 mg Phosphonium-Salz des C_{10} -Acetals (hergestellt aus 420 mg Phosphonium-Salz des C_{10} -Aldehyds, 170 μl Orthoameisensäure-methylester und 1 mg TsOH) nach [28] in MeOH/NaOMe bei RT. umgesetzt. Nach üblicher Isolierung, Chromatographie an desaktiviertem Al_2O_3 mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 49:1 und Kristallisation aus $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$ wurden 66% **7** erhalten. UV (EtOH, qual.): 351, 369, 371.

6. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-13-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,7,11-trimethyltrideca-2,4,6,8,10,12-hexaenol (**8**)⁶⁾. Die Lsg. von 270 mg **7** in 50 ml Et_2O wurde mit 1,2 ml 1% Lsg. von TsOH in Aceton versetzt und 1 h in geschüttelt. Darauf wurde 3× mit ges. NaHCO_3 - und 1× mit ges. NaCl -Lsg. gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Hellrötliche, sehr empfindliche Kristallblättchen aus $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$. Schmp. 65–75° (Zers.). UV (EtOH, qual.): 411. UV (Hexan, qual.): 383 (sh), 400, 423. UV (EPA): 292 (17900), 401 (57400), 414 (sh, 54700) ([12b]; UV (Hexan, qual.): 383, 401, 425. UV (Benzol, qual.): 415, 439 (sh)). CD (EPA, RT.): 256 (–1,3), 283 (–8), 292 (–9,8), 315 (0), 399 (2,7), 477 (0). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) 0,984 (s, $\text{CH}_3(16)$); 1,161 (s, $\text{CH}_3(17)$); 1,194 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,890 (s, $\text{CH}_3(20')$); 1,956 (s, $\text{CH}_3(20'')$); 2,038 (s, $\text{CH}_3(19)$); 2,39 (ddd, $^2J = 15$, $^3J = 5,0$, $^4J = 1,8$, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 3,91 (m, $\text{H-C}(3)$); 5,95, 6,31 (AB, $J_{AB} = 15,5$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8)$); 6,21 (d, $^3J = 11,5$, $\text{H-C}(10)$); 6,32 (d, $^3J \approx 12$, $\text{H-C}(14)$); 6,39 (d, $^3J = 15$, $\text{H-C}(12)$); 6,70 (dd, $^3J = 14,5$, 11,5, $\text{H-C}(15')$); 6,75 (dd, $^3J = 15,2$, 11,5, $\text{H-C}(11)$); 6,96 (d, $^3J = 11,4$, $\text{H-C}(14')$); 7,01 (dd, $^3J = 14,5$, 11,6, $\text{H-C}(15)$); 9,459 (s, $\text{H-C}(12')$). EI-MS: 382 (21, M^+), 308 (8), 302 (7).

7. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-13-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,7,11-trimethyltrideca-2,4,6,8,10,12-hexaensäure-methylester (**10**)⁷⁾. Die Lsg. von 125 mg **8** in 8 ml MeOH wurde nach [9] nacheinander mit 130 mg KCN, 45 μl AcOH und 1,8 g MnO_2 versetzt und hierauf 1,5 h bei RT. gerührt. Nach Verdünnen mit 16 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 1:1 wurde über *Celite* filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}/(\text{i-Pr})_2\text{NH}$ 97:3:0,003 chromatographiert. Sattgelbe Kristalle aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ und $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$. Schmp. 136–137,5°. UV/VIS (EPA): 227 (13900), 285 (9280), 374 (60100), 391 (81300), 411 (72800). CD (RT., EPA): 219 (0), 234 (–1,8), 277 (–7,6), 285 (–8,5), 309 (0), ca. 392 (2,9), 452 (0). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,983 (s, $\text{CH}_3(16)$); 1,158 (s, $\text{CH}_3(17)$); 1,192 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,943 (s, $\text{CH}_3(19)$); 1,985 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,996 (s, $\text{CH}_3(20')$); 2,391 (ddd, $^3J = 14,2$, 5,0, 1,7, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 3,769 (s, CH_3O); 3,90 (m, $\text{H-C}(3)$); 5,943, 6,304 (AB, $J_{AB} = 15,5$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8)$); 6,202 (d, $^3J = 11,4$, $\text{H-C}(10)$); 6,270 (d, $^3J = 11,3$, $\text{H-C}(14)$); 6,374 (d, $^3J = 15,0$, $\text{H-C}(12)$); 6,538 (dd, $^3J = 14,4$, 11,9, $\text{H-C}(15')$); 6,692 (dd, $^3J = 15,0$, 11,4, $\text{H-C}(11)$); 6,895 (dd, $^3J = 14,4$, 11,9, $\text{H-C}(15)$); 7,311 (d, $^3J = 11,9$, $\text{H-C}(14')$).

8. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-13-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,7,11-trimethyltrideca-2,4,6,8,10,12-hexaenol (**9**)⁸⁾. Das aus 66 mg **7** hergestellte **8** (s. *Exper. 6*) wurde in 12 ml THF bei –25° gelöst und mit 0,4 ml 1M DIBAH reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an Al_2O_3 (Akt. IV) mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 24:1 wurde die erhaltene gelbe Fraktion aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ kristallisiert. Ockergelbe Kristalle. Schmp. 84–86° ([13]: 92°). HPLC: identisch mit aus Pfirsichen isoliertem Persicaxanthin [1]. UV (EPA): 217 (10900), 273 (9300), 337 (sh, 27400), 352 (48900), 369 (72300), 391 (64600) ([13]; UV (Benzol): 358 (45700), 378 (70800), 401 (69200). UV (Petroleumäther): 351, 369, 392. UV (EtOH): 353, 371, 392. CD (EPA, 20°): 218 (2,9), 226 (0), 230 (–1,9), 263 (–7,5), 272 (–9,3), 299 (0), 354 (2,0), 369 (2,8), 391 (2,0), 413 (0)⁹⁾. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)¹⁰⁾: 0,981 (s,

⁵⁾ Persicaxanthal-dimethyl-acetal.

⁶⁾ Persicaxanthal oder 12'-Apoviolaxanthin-12'-al.

⁷⁾ Persicaxanthinsäure-methylester oder 12'-Apoviolaxanthin-12'-säure-methylester.

⁸⁾ Persicaxanthin oder 12'-Apoviolaxanthin-12'-ol.

⁹⁾ Kurve in MeOH : [13].

¹⁰⁾ Zuordnungen in der komplexen Vinyl-Region nach Entkopplungsexperimenten getroffen.

CH₃(16)); 1,152 (s, CH₃(17)); 1,190 (s, CH₃(18)); 1,835 (s, CH₃(20')); 1,927 (s, CH₃(19)); 1,947 (s, CH₃(20)); 2,389 (ddd, ²J = 14,2, ³J = 5,1, ⁴J = 1,8, H_{eq}-C(4)); 3,91 (m, H-C(3)); 4,11 (d, ³J = 6,0, CH₂(12')); 5,87, 6,29 (AB, J_{AB} = 15,6, H-C(7), H-C(8)); ca. 6,2 (m, H-C(10), H-C(14), H-C(14')); 6,36 (d, ³J = 15, H-C(12)); 6,48–6,62 (m, H-C(11), H-C(15), H-C(15')). EI-MS: 384 (9, M⁺), 304 (14), 277 (12).

9. (1'S,2'R,4'S,all-E)-15-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-4,9,13-trimethylpentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaensäure-methylester (11)¹¹). Der aus 92 mg 7 hergestellte Aldehyd 8 (Exper. 6) wurde mit 136 mg Phosphonoessigsäure-methylester und 30 mg NaH in 4,5 ml THF/DMF 2:1 auf übliche Weise verlängert. Aufarbeitung und Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. IV) mit Et₂O/MeOH 97:3 ergaben 74 mg (79%) 11, bräunlichorange Kristalle. Schmp. 93–95°. UV/VIS (EPA): 240 (15 100), 394 (sh, 62 300), 414 (81 200), 434 (69 000). CD (EPA, 20°): 228 (0), 245 (–9,6), 268 (–1,2), 294 (–3,2), 300 (–2,5), 304 (–2,8), 319 (0), 414 (0,7), 441 (0,6), 478 (0,14). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,981 (s, CH₃(16)); 1,156 (s, CH₃(17)); 1,191 (s, CH₃(18)); 1,926*, 1,941*, 1,995* (3s, CH₃(19), CH₃(20), CH₃(20')); 3,763 (CH₃O); 2,39 (ddd, ³J = 14,2, 5,1, 1,7, H_{eq}-C(3)); 5,885 (d, ³J = 15,4, H-C(11')); 5,915, 6,304 (AB, J_{AB} = 15,4, H-C(7), H-C(8)); 6,20 (d, ³J = 11,6, H-C(10)); 6,28 (d, ³J = 11,2, H-C(14)); 6,375 (d, ³J = 15,1, H-C(12)); 6,51 (d, ³J = 11,6, H-C(14')); 6,61 (dd, ³J = 14,0, 11,9, H-C(15')*); 6,67 (dd, ³J = 14,9, 12,0, H-C(11)); 6,78 (dd, ³J = 13,9, 11,8, H-C(15)*); 7,381 (d, J = 15,5, H-C(12')). EI-MS: 438 (26, M⁺).

10. (1'S,2'R,4'S,all-E)-15-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-4,9,13-trimethylpentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenol (12)¹²). Reduktion von 22 mg 11 mit DIBAH bei –35° und übliche Aufarbeitung ergaben 12, das durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. IV) mit Et₂O/MeOH 97:3 und Kristallisation aus Et₂O in bräunlichgelben Kristallen erhalten wurde, identisch mit Sinensiaxanthin aus Rosen [3]. Schmp. 169–170°. UV/VIS (EPA): 229 (19 900), 355 (35 500), 372 (73 300), 393 (118 500), 418 (117 200). CD (EPA, RT.): 222 (0), 235 (–3,8), 252 (–1,4), 280 (–7,3), 285 (–5,2), 290 (–9,7), 303 (0), 373 (2,2), 378 (2,0), 393 (3,0), 406 (1,6), 417 (2,4), 436 (0)¹³). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,981 (s, CH₃(16)); 1,152 (s, CH₃(17)); 1,190 (s, CH₃(18)); 1,916 (s, CH₃(20')); 1,930 (s, CH₃(19)); 1,963 (s, CH₃(20)); 2,39 (ddd, ²J = 14,2, ³J = 6,0, ⁴J = 1,9, H_{eq}-C(4)); 3,91 (m, H-C(3)); 4,257 (t, J = 5,5, CH₂(10')); 5,876 (ddd, ³J = 15,5, 7, ⁴J = 6, H-C(11')); 5,883, 6,294 (AB, J_{AB} = 15,5, H-C(7), H-C(8)); 6,19 (m, H-C(14), H-C(14')); 6,342 (d, ³J = 15,5, H-C(12')); 6,368 (d, ³J = 15,0, H-C(12)); ca. 6,6 (m, H-C(11), H-C(15), H-C(15')). EI-MS: 410 (13, M⁺), 392 (10).

11. (1'S,2'R,4'S,all-E)-15-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-4,9,13-trimethylpentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenal (13)¹⁴). Die Oxidation von 12 in AcOEt mit MnO₂ auf übliche Weise gab 13, hellrote Kristalle aus Et₂O/Hexan. Schmp. 92–93,4°. UV/VIS (EPA): 246 (13 100), 308 (13 900), 423 (69 900), 438 (sh, 64 800) ([12b]; UV/VIS (qual., Hexan): 405, 427, 453. UV/VIS (qual., Benzol): 441, 468 (sh)). CD (EPA, RT.): 224 (0), 247 (–6,7), 271 (–1,4), 296 (–3,1), 303 (–2,7), 310 (–2,9), 326 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,985 (CH₃(16)); 1,161 (CH₃(17)); 1,195 (CH₃(18)); 1,951*, 1,972*, 2,016* (3s, CH₃(19), CH₃(20), CH₃(20')); 2,395 (ddd, ³J = 14,0, 5,0, 1,8, H_{eq}-C(3)); 5,935, 6,31 (AB, J_{AB} = 15,5, H-C(7), H-C(8)); 6,197 (dd, ³J = 15,5, 7,9, H-C(11')); 6,21 (d, J = 10,8, H-C(10)); 6,31 (d, J = 11,3, H-C(14)); 6,38 (d, J = 15,0, H-C(12)); 6,6–6,9 (m, H-C(11), H-C(15), H-C(15'), H-C(14')); 7,165 (d, J = 15,3, H-C(12')); 9,596 (d, J = 7,8, H-C(10')).

12. (1'S,2'R,4'S,all-E)-17-(1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)-2,6,11,15-tetramethylhepta-deca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaensäure-methylester (14)¹⁵). Wittig-Horner-Reaktion von 240 mg 8 mit 450 mg C₅-Phosphonat in 10 ml THF/DMF 2:1 und 66 mg NaH (55%) bei 0° in der üblichen Weise ergab nach Chromatographie des Rohproduktes an Al₂O₃ (Akt. IV) mit Et₂O/MeOH 49:1 eine rote Hauptzone, aus der durch Umkristallisation aus Et₂O/Hexan 230 mg orange Kristalle erhalten wurden. Schmp. 149,3–150,6°. UV/VIS (EPA): 259 (22 400), 415 (sh, 83 600), 435 (113 100), 460 (99 700). CD (EPA, RT.): 217 (0), 226 (4,5), 238 (0), 261 (–14,0), 291 (0), 327 (1,2), 345 (0,1), 405 (0,9), 447 (1,6), 515 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,984 (s, CH₃(16)); 1,157 (s, CH₃(17)); 1,194 (s, CH₃(18)); 1,939 (br. s, CH₃(19)*); 1,983 (br. s, CH₃(20)*, CH₃(20')*); 2,002 (d, ⁴J = 1,2, CH₃(19')); 2,392 (ddd, ³J = 14,2, 5,0, 1,8, H_{eq}-C(3)); 3,772 (s, CH₃O); 5,921, 6,301 (AB, J_{AB} = 15,5, H-C(7), H-C(8)); 6,204 (d, ³J = 11,3, H-C(10)); 6,28 (d, ³J = 10,8, H-C(14)); 6,37 (d, ³J = 11,3, H-C(14')); 6,378 (d, ³J = 15,0, H-C(12)); 6,52 (dd, ³J = 15,0, 11,2, H-C(11')); 6,6–6,7 (m, H-C(11), H-C(15'), H-C(12')); 6,72 (dd, ³J = 14,3, 11,3, H-C(15)); 7,298 (dd, ³J = 11,2, 1,4, H-C(10')). EI-MS: 478 (47, M⁺), 398 (26).

¹¹) Sinensiasäure-methylester oder 10'-Apoviolaxanthin-10'-säure-methylester.

¹²) Sinensiaxanthin oder 10'-Apoviolaxanthin-10'-ol.

¹³) Gegenüber [3] verbesserte Daten von Sinensiaxanthin aus Rosen sind in [1] publiziert.

¹⁴) Sinensiaxanthin oder 10'-Apoviolaxanthin-10'-al.

¹⁵) 8'-Apoviolaxanthin-8'-säure-methylester.

13. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-17-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,6,11,15-tetramethylhepta-deca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaenal (**15**)¹⁶. Aus 75 mg **14** wurden durch Reduktion mit DIBAH (0°, THF), Säulen-chromatographie an Al₂O₃ (Akt. IV, Et₂O/MeOH 24:1) und Kristallisation aus Et₂O/Hexan hellbraune Kristalle von **15** gewonnen. Schmp. 154–157°. UV/VIS (EPA): 248 (15500), 376 (41100), 396 (76300), 418 (105600), 444 (92000). CD (EPA, RT.): 215 (–2,6), 223 (0), 252 (–5,1), 274 (–0,8), 298 (–2,1), 304 (–1,6), 310 (–2,3), 320 (0), 394 (1,0), 415 (1,3), 432 (0,7), 446 (1,1), 460 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,982 (s, CH₃(16)); 1,153 (s, CH₃(17)); 1,191 (s, CH₃(18)); 1,855 (s, CH₃(19)*); 1,929 (d, ⁴J = 0,4, CH₃(19)*); 1,962 (s, CH₃(20)*, CH₃(20')*); 2,389 (ddd, ³J = 14,2, 5,0, 1,7, H_{eq}-C(4)); 3,92 (m, H-C(3)); 4,117 (d, ²J = 6,0, CH₂(8')); 5,881, 6,314 (AB, J_{AB} = 15,4, H-C(7), H-C(8)); ca. 6,2 (m, H-C(10), H-C(14), H-C(14')); 6,371 (d, ³J = 15,8, H-C(12)); 6,502 (dd, ³J = 15,0, 11,0, H-C(11)); ca. 6,6 (m, übrige olef. H). EI-MS: 450 (32,6, M⁺), 370 (62,7).

14. (*1'S,2'R,4'S,all-E*)-17-(*1',2'-Epoxy-4'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl*)-2,6,11,15-tetramethylhepta-deca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaenal (**16**)¹⁷. Die Oxidation von 35 mg **15** mit MnO₂ in AcOEt erfolgte auf übliche Weise. Nach der chromatographischen Reinigung an Al₂O₃ (Et₂O/MeOH 97:3) und Umkristallisation aus Et₂O/Hexan wurden bräunlichviolette Kristalle erhalten. Schmp. 151–151,5°. UV/VIS (EPA): 262 (20100), 444 (92900), 463 (83600). UV/VIS (Hexan): 261 (20100), 423 (71600), 445 (96900), 472 (82800) ([12b]: UV/VIS (Hexan, nichtkristalline Probe): 424 (84500), 448 (119400), 477 (104900)). CD (EPA, RT.): 214 (0), 225 (3,6), 236 (0), 236 (–11,8), 292 (0), 328 (1,6), 359 (0,2), 441 (1,1), 460 (1,2), 517 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,985 (s, CH₃(16)); 1,160 (s, CH₃(17)); 1,195 (s, CH₃(18)); 1,908 (d, ⁴J = 0,5, CH₃(19)); 1,944 (s, CH₃(20)*); 1,998 (s, CH₃(19)*); 2,011 (s, CH₃(20)*); 2,393 (ddd, J = 14,2, 5,0, 1,7, H_{eq}-C(3)); 3,92 (m, H-C(3)); 5,916, 6,306 (AB, J_{AB} = 15,5, H-C(7), H-C(8)); 6,210 (d, ³J = 11,4, H-C(10)); 6,292 (d, ³J = 11,3, H-C(14)); 6,385 (d, ³J = 15,0, H-C(12)); 6,450 (d, ³J = 11,4, H-C(14')); 6,77 (dd, ³J = 14,5, H-C(15)); 6,6–6,73 (m, H-C(11), H-C(15'), H-C(12'), H-C(11'))); 6,945 (dd, ³J = 10,4, ⁴J = 1,0, H-C(10')); 9,458 (s, H-C(8')).

15. (*4'S,6'R,8'R,2E,4E,6E*)-7-(*4'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl*)-2-butenol (**17**). Die Lsg. von 790 mg **2** [6] in 60 ml Pyridin wurde mit 3 ml Ac₂O versetzt und nach 12 h Stehen bei RT. wie üblich aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Et₂O gab 790 mg (89%) farbloses Di-*O*-acetyl-Derivat von **2** (UV (Et₂O): 234), das ohne weitere Reinigung umgelagert wurde: Nach Lösen in 25 ml Et₂O und Entgasen mit Ar bei 0° wurde mit 250 µl Et₂O·BF₃ versetzt und 1 h bei RT. gerührt. Dann wurde gepulvertes NaHCO₃ zugegeben, mit Et₂O verdünnt, mit NaHCO₃- und NaCl-Lsg. gewaschen, die org. Phase eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (Et₂O/MeOH 9:1) chromatographiert. Das erhaltene Diacetat wurde mit 10% KOH in MeOH verseift. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation, zuerst aus Et₂O/Hexan, dann aus AcOEt/Hexan, wurden 465 mg reines **17** erhalten, farblose Kristalle. Schmp. 112,2–113,7°. UV (EtOH): 205. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,174 (s, CH₃(16)); 1,328 (s, CH₃(17)); 1,59 (s (nach Austausch mit D₂O), CH₃(18)); 1,61 (d, ⁴J = 0,6, CH₃(19)); 4,24 (d, ²J = 5,8, H-C(3), CH₂(11)); 5,11 (s, H-C(7)); 5,25 (s, H-C(8)); 5,71 (t mit Feinstruktur, J = ca. 1, H-C(10)).

16. (*4'S,6'R,8'R,2E,4E,6E*)-7-(*4'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl*)-3-methyl-octa-2,4,6-triensäure-methylester (**19**) und Acetat **20**. Aus 137 mg **17** in 10 ml AcOEt wurde mit 1,4 g MnO₂ (basisch) durch 2 h Schütteln bei RT. der Aldehyd **18** hergestellt und dieser ohne weitere Reinigung mit C₅-Phosphonium-Salz wie folgt umgesetzt: 250 mg C₅-Phosphonium-Salz in 8 ml THF/DMF 3:1 wurden mit 40 mg NaH (55%) während 15 h bei RT. deprotoniert und hierauf mit dem frisch hergestellten **18**, gelöst in 2 ml THF, versetzt. Nach 60 min bei 0° wurde wie üblich aufgearbeitet und das erhaltene **19** an Kieselgel (Et₂O/MeOH/(i-Pr)₂NH 99,4:0,5:0,1) chromatographiert: 125 mg **19**, blassgelbes Öl. Zur weiteren Reinigung wurde zu **20** acetyliert, das aus Et₂O/Hexan als farblose Prismen kristallisierte. Schmp. 127–136° (Zers.). UV (Hexan): 292 (sh, 35200), 304 (45300), 315 (sh, 35900). UV (EPA): 305 (45000), 316 (sh, 39600). CD (EPA, RT.): 211 (0), 214 (5,7), 228 (0,9), 245 (1,9), 270 (1,1), 304 (2,6), 350 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,182 (s, CH₃(16)); 1,277 (s, CH₃(17)); 1,583 (s, CH₃(18)); 1,761 (d, J = 1,1, CH₃(19)); 2,074 (s, Ac); 2,331 (d, J = 1,1, CH₃(20)); 3,711 (s, CH₃O); 5,182 (br. s, H-C(8)); 5,215 (quint., H-C(3)); 5,302 (d, J = 1,0, H-C(7)); 5,780 (br. s, H-C(4)); 6,212 (dd, J = 11,2, 0,9, H-C(10)); 6,270 (d, ³J = 15,2, H-C(12)); 6,845 (dd, ³J = 15,2, 11,0, H-C(11)).

17. (*4'S,6'R,8'R,2E,4E,6E*)-7-(*4'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl*)-3-methyl-octa-2,4,6-trienol (**21**). Eine kleine Probe von **20** wurde mit DIBAH in THF bei –20° zum instabilen **21** reduziert. UV (Et₂O): 267 (sh), 277, 287.

¹⁶) 8'-Apoviolaxanthin-8'-ol oder β-Citraurinol-epoxid.

¹⁷) 8'-Apoviolaxanthin-8'-al oder β-Citraurin-epoxid.

18. (4'S,6'R,8'R,2Z,4E,6E)-7-(4'-Acetoxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-3-methylocta-2,4,6-triensäure-methylester (**23**). Acetylierung von 64 mg **4** in Pyridin/Ac₂O während 6 h bei RT. gab 65 mg O-Acetyl-Derivat von **4** (UV (Hexan): 335), das gelöst in 10 ml Et₂O mit 50 µl Et₂O·BF₃ umgelagert wurde. Aufarbeitung wie in *Exper. 15* gab 59 mg Stereoisomerengemisch. Präp. HPLC (A/B 19:1): 2 einheitliche Hauptkomponenten. Aus der weniger polaren Hauptzone wurde reines, kristallisiertes **20** erhalten, in allen Eigenschaften identisch mit dem in *Exper. 16* erhaltenen Produkt. Die polarere Hauptzone ergab **23** als fast farbloses Öl. UV (Hexan): 297 (sh), 306, 319 (sh). CD (Hexan, RT.): 208 (2,2,1), 230 (0,9), 244 (2,2), 249 (2,3), 271 (0,3), 309 (1,5), 344 (0). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,171 (s, CH₃(16)); 1,268 (s, CH₃(17)); 1,577 (s, CH₃(18)); 1,746 (d, J = 1,2, CH₃(19)); 2,044 (d, J = 1,1, CH₃(20)); 2,068 (s, Ac); 3,697 (s, CH₃O); 5,186 (s, H-C(8)); 5,21 (m, H-C(3)); 5,282 (s, H-C(7)); 5,652 (br. s, H-C(14)); 6,294 (d mit Feinstruktur, ³J = 11, H-C(10)); 6,825 (dd, ³J = 15, 11, H-C(11)); 7,733 (d, ³J = 15,5, H-C(12)).

Die in den Mutterlaugen verbliebenen (8S)-Isomeren wurden nicht isoliert.

19. (4'S,6'R,8'R,all-E)-11-(4'-Acetoxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2,7-dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaensäure-methylester (**22**)¹⁸. Die Lsg. von 330 mg methoxycarbonyl-substituierten C₁₀-Monophosphonium-Salz in 9 mg MeOH/DMF 2:1 wurde bei RT. und unter Rühren und Schutzgas gleichzeitig mit 75 mg **18** in 1 ml MeOH und 0,63 ml 1M NaOMe/MeOH-Lsg. tropfenweise versetzt. Nach 3 h bei RT. wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel mit Et₂O/Hexan 19:1 und 0,1% (i-Pr)₂NH chromatographiert. Die polarere gelbe Hauptzone ergab 91 mg (71%) Ester, der zu **22** acetyliert wurde. Chromatographie von **22** an Kieselgel (s.o.) und Kristallisation aus Et₂O/Hexan lieferten hellgelbe Kristalle. Schmp. 119–121°. UV (Hexan): 353 (69000), 369 (947000), 389 (78000). CD (Hexan, RT.): 209 (19,7), 228 (1,7), 255 (4,0), 277 (–0,2), 364 (1,4), 374 (1,1), 391 (1,5). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,183 (s, CH₃(16)); 1,278 (s, CH₃(17)); 1,582 (s, CH₃(18)); 1,737 (d, J = 0,7, CH₃(19)); 1,979 (s, CH₃(20), CH₃(20')); 2,073 (s, Ac); 3,768 (s, CH₃O); 5,186 (s, H-C(8)); 5,22 (ddd, J = 7, 3,5, 3,5); 5,301 (d, J = 1, H-C(7)); 6,21 (dd, J = 11, 1, H-C(10)); 6,238 (d, ³J = 12,5, H-C(14)); 6,328 (d, ³J = 15, H-C(12)); 6,523 (dd, ³J = 14, 12, H-C(15')); 6,580 (dd, ³J = 15, 11, H-C(11)); 6,889 (dd, ³J = 14,5, 12, H-C(15)); 7,306 (dd, J = 10,1, H-C(14')).

20. (4'S,6'R,8'R,all-E)-11-(4'-Acetoxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2,7-dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaensäure-methylester (**24**)¹⁹. Der nach *Exper. 7* erhaltene Ester **10** (55 mg) wurde mit Pyridin/Ac₂O acetyliert und dann analog *Exper. 15* mit Et₂O·BF₃ umgelagert und durch HPLC (A/B 23:2) in die Diastereoisomeren **22** und **24** getrennt (s. *Exper. 18*). Das unpolare (8'R)-Isomere **22** kristallisierte aus Et₂O/Hexan (Schmp. 119,4–120,8°) und war identisch mit dem aus *Exper. 19* gewonnenen Produkt. Kristallisation aus Et₂O/Hexan des polareren **24** ergab hellgelbe Kristalle. Schmp. 171,7–172,5°. UV (Hexan): 353 (51600), 368 (68800), 388 (55900). CD (Hexan, RT.): 211 (–7,3), 233 (–1,2), 240 (–1,4), 256 (–1,7), 303 (–0,1), 327 (–0,6), 349 (–1,0), 366 (–1,1), 391 (–0,8), 403 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,208 (s, CH₃(16)); 1,285 (s, CH₃(17)); 1,626 (s, CH₃(18)); 1,822 (s, CH₃(19)); 1,983 (s, CH₃(20), CH₃(20')); 2,076 (s, Ac); 3,769 (s, CH₃O); 5,081 (br. s, H-C(8)); 5,20 (m, H-C(3)); 5,353 (d, J = 2, H-C(7)); 6,205 (d, ³J = 11, H-C(10)); 6,240 (d, ³J = 13, H-C(14)); 6,330 (d, ³J = 15, H-C(12)); 6,519 (dd, ³J = 14,5, 12, H-C(15')); 5,593 (dd, ³J = 15, 11, H-C(11)); 6,893 (dd, ³J = 14,4, 12, H-C(15)); 7,309 (dd, J = 13, 1, H-C(14')).

21. (4'S,6'R,8'R,all-E)-11-(4'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2,7-dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaenol (**25**)²⁰ und Diacetat **26**. Das sehr empfindliche **25** wurde aus **22** durch DIBAH-Reduktion nur in kleinen Mengen zu Vergleichszwecken hergestellt: blaugelbes Öl. UV (EPA, qual.): 328, 344, 363. CD (EPA, RT., qual.): *Fig. 6*. ¹H-NMR und HPLC: identisch mit Naturprodukt, s. [1].

Diacyl-Verbindung **26**: UV (Hexan, qual.): 328, 345, 362. CD (Hexan, RT., qual.): *Fig. 5*.

22. (4'S,6'R,8'R,all-E)-11-(4'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2,7-dimethyldodeca-2,4,6,8,10-pentaenol (**27**)²¹ und Diacetat **28**. DIBAH-Reduktion von **24** in THF bei 0° ergab das sehr empfindliche, ölige, blaugelbe **27**. UV (EPA): 328, 344, 363. CD (EPA, RT., qual.): *Fig. 6*. ¹H-NMR und HPLC: identisch mit Naturprodukt, s. [1].

Diacyl-Verbindung **28**: UV (Hexan, qual.): 328, 345, 362. CD (Hexan, RT., qual.): *Fig. 5*.

¹⁸) (8R)-3-Acetylpersicachromsäure-methylester oder (8R)-3-Acetyl-12'-apoauraxanthin-12'-säure-methylester.

¹⁹) (8S)-3-Acetylpersicachromsäure-methylester oder (8S)-3-Acetyl-12'-apoauraxanthin-12'-säure-methylester.

²⁰) (8R)-Persicachrom oder (8R)-12'-Apoauraxanthin-12'-ol.

²¹) (8S)-Persicachrom oder (8S)-12'-Apoauraxanthin-12'-ol.

23. (4'S,6'R,8'R,*all-E*)- und (4'S,6'R,8'S,*all-E*)-13-(4'-Acetyl-2',6',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-4,9-dimethyltetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaensäure-methylester (**29** bzw. **31**)²² und (8'R)-Ester **30**. Die Lsg. von 62 mg **8** in 15 ml Et₂O wurde bei 0° mit 3 Tropfen Et₂O·BF₃ versetzt und nach 20 min Stehen bei 0° wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene C₂₂-Aldehyd, ein C(8)-Diastereoisomerengemisch, wurde in 1 ml THF gelöst und bei 0° und unter Schutzgas zu deprotoniertem C₂-Phosphonat in 5 ml THF/DMF 3:1 (hergestellt aus 90 µl (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester und 30 mg NaH (55%)) getropft. Nach 1 h Rühren bei RT. wurde wie üblich aufgearbeitet und das Diastereoisomerengemisch der C₂₂-Ester an Al₂O₃ (Akt. IV) mit Et₂O/MeOH 49:1 chromatographiert. Aus der roten Hauptzone ((8'R)/(8'S)-Diastereoisomere) liessen sich 5 mg **30** direkt kristallisieren. UV/VIS (Et₂O): 377 (sh), 394, 414. UV/VIS (EPA): 219 (19800), 283 (12700), 377 (sh, 59400), 394 (74100), 410 (66400). CD (EPA, RT.): 218 (11,8), 246 (1,3), 278 (2,0), 309 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,178 (s, CH₃(16)); 1,338 (s, CH₃(17)); 1,625 (s, CH₃(18)); 1,732 (s, CH₃(19)); 1,923 (s, CH₃(20')); 1,979 (s, CH₃(20)); 3,764 (s, CH₃O); 5,174 (br. s, H-C(8)); 5,261 (d, *J* = 1, H-C(7)); 5,882 (d, ³*J* = 15,5, H-C(11')); 6,204 (d, ³*J* = 11, H-C(10)); 6,240 (d, ³*J* = 12, H-C(14)); 6,326 (d, ³*J* = 15, H-C(12)); 6,49–6,61 (*m*, H-C(11), H-C(14'), H-C(15')); 6,775 (*dd*, ³*J* = 14, 12, H-C(15)); 7,382 (d, ³*J* = 15,5, H-C(12')).

Die Mutterlaugen von **30** wurden wie gewohnt zu **29/31** acetyliert. Durch direkte Kristallisation aus Hexan liess sich **29** weitgehend anreichern. Bräunlichrote Kristalle. Schmp. 61–71° (Zers.). Präp. HPLC (vgl. *Exper. 18*) ergab die reinen Stereoisomeren **29** und **31**.

Daten von **29**: UV/VIS (Hexan): 374, 393, 416. CD (Hexan, RT., qual.): *Fig. 5*. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,184 (s, CH₃(16)); 1,277 (s, CH₃(17)); 1,583 (s, CH₃(18)); 1,735 (d, *J* = 1,0, CH₃(19)); 1,923 (s, CH₃(20')); 1,978 (s, CH₃(20)); 2,074 (s, Ac); 3,763 (s, CH₃O); 5,185 (s, H-C(8)); 5,21 (*m*, H-C(3)); 5,300 (d, *J* = 1, H-C(7)); 5,883 (d, ³*J* = 15,5, H-C(11')); 6,205 (d, ³*J* = 11, H-C(10)); 6,242 (d, ³*J* = 12, H-C(14)); 6,329 (d, ³*J* = 15, H-C(12)); 6,5–6,65 (*m*, H-C(11), H-C(14'), H-C(15')); 6,774 (*dd*, ³*J* = 12, 14, H-C(15)); 7,381 (d, ³*J* = 15,5, H-C(12')).

Daten von **31**: UV/VIS (Hexan): 374, 394, 417. CD (Hexan, RT., qual.): *Fig. 5*. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,208 (s, CH₃(16)); 1,285 (s, CH₃(17)); 1,626 (s, CH₃(18)); 1,822 (d, *J* = 0,9, CH₃(19)); 1,924 (s, CH₃(20')); 1,986 (s, CH₃(20)); 2,077 (s, Ac); 3,765 (s, CH₃O); 5,082 (br. s, H-C(8)); 5,201 (*m*, H-C(3)); 5,352 (d, *J* = 2, H-C(7)); 5,884 (d, ³*J* = 15,5, H-C(11')); 6,204 (d, ³*J* = 11, H-C(10)); 6,224 (d, ³*J* = 11,5, H-C(14)); 6,332 (d, ³*J* = 15, H-C(12)); 6,5–6,62 (*m*, H-C(11), H-C(15'), H-C(14')); 7,383 (d, ³*J* = 15,5, H-C(12')).

24. (4'S,6'R,8'R,*all-E*)- und (4'S,6'R,8'S,*all-E*)-13-(4'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-4,9-dimethyltetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaenol (**32** bzw. **34**) und Acetate **33** bzw. **35**²³. Wie üblich wurden 21 mg Diastereoisomerengemisch **29/31** mit DIBAH in THF rduziert. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung wurden die Diastereoisomeren **33/35** an Al₂O₃ mit Et₂O/Hexan 9:1 gereinigt und darauf an Kieselgel mit Hexan/Et₂O/MeOH 29:20:1 und 0,1% (i-Pr)₂NH getrennt und schliesslich durch HPLC weiter gereinigt, vgl. [3].

32: UV (EPA, qual.): 268, 336 (sh), 350, 369. CD (EPA): *Fig. 6*²⁴.

33: UV (Et₂O): 350, 369, 391. HPLC. Cochromatographie und ¹H-NMR: identisch mit Daten des Naturproduktes [3].

34: UV (EPA, qual.): 267, 335, 351, 369, 390. CD (EPA): *Fig. 6*²⁴.

35: UV (Et₂O): 351, 370, 392. HPLC. Cochromatographie und ¹H-NMR: identisch mit Daten des Naturproduktes [3].

25. (4'S,6'R,8'R,*all-E*)- und (4'S,6'R,8'S,*all-E*)-15-(4'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2,6,11-trimethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaensäure-methylester (**36** bzw. **37**). Die Lsg. von 9,3 mg **14** in 4 ml Et₂O wurde bei 0° mit 1 Tropfen Et₂O·BF₃ versetzt und nach 3 min wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie ergab rote Kristalle. Schmp. 144,3–146,9°. UV/VIS (Et₂O): 243, 303, 395, 414, 438. HPLC (*A/B* = 3:2): **36/37** als (1,1:1)-Gemisch. Präp. HPLC-Trennung lieferte **36** und **37** als rote Kristalle.

Daten von **36**: UV/VIS (EPA, qual.): 243, 304, 396 (sh), 414, 438. CD (EPA, RT.): 216 (3,5), 227 (2,3); 234 (3,2), 240 (3,8), 244 (4,1), 265 (0,5), 345 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,178 (s, CH₃(16)); 1,337 (s, CH₃(17)); 1,624 (s, CH₃(18)); 1,727 (s, CH₃(19)); 1,967, 1,974 (2s, CH₃(20), CH₃(20')); 2,000 (s?, CH₃(19')); 3,697 (s, CH₃O); 4,25 (*m*, H-C(3)); 5,173 (s, H-C(8)); 5,260 (br. s, H-C(7)); 6,201 (d, ³*J* = 11, H-C(10)); 6,240 (d, ³*J* = 11, H-C(14)); 6,327 (d, ³*J* = 15, H-C(12)); 6,359 (d, ³*J* = 10, H-C(14)); 6,512 (*dd*, ³*J* = 14,5, 11, H-C(11')); 6,532 (*dd*, ³*J* = 14,5, 11, H-C(11)); 6,613 (*dd*, ³*J* = 14, 11, H-C(15')); 6,616 (d, ³*J* = 15, H-C(12')); 6,709 (*dd*, ³*J* = 14, 11, H-C(15)); 7,300 (*dd*, *J* = 11,5, 1,5, H-C(10')).

²²) (8R)- und (8S)-3-Acetyl-10'-apoauraxanthin-10'-säure-methylester oder (8R)-3-Acetylsinensiachromsäure-methylester.

²³) (8R)- bzw. (8S)-Sinensiachrom oder (8R)- bzw. (8S)-10'-Auroxanthin-10'-ol bzw. deren Diacetate.

²⁴) In den Einzelheiten bestehen immer noch Unterschiede zum CD des Naturproduktes.

Daten von **37**: UV/VIS (EPA): 243 (12 200), 396 (sh, 45 500), 414 (63 700), 439 (56 600). CD (EPA, RT.): 323 (-3,3), 237 (-3,8), 243 (-4,4), 274 (0), 307 (0,8), 364 (0), 418 (-1,0), 463 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,200 (s, CH₃(16)); 1,349 (s, CH₃(17)); 1,687 (s, CH₃(18)); 1,816 (s, CH₃(19)); 1,974 (s, CH₃(20), CH₃(20')); 2,000 (d, J = 1,1, CH₃(19')); 3,772 (s, CH₃O); 4,26 (m, H-C(3)); 5,076 (s, H-C(8)); 5,312 (d, J = 2, H-C(7)); 6,202 (d, ³J = 11, H-C(10)); 6,240 (d, ³J = 11,5, H-C(14)); 6,329 (d, ³J = 15, H-C(12)); 6,361 (d, ³J = 10,5, H-C(14')); 6,514 (dd, ³J = 14,5, 11, H-C(11')); 6,547 (dd, ³J = 14,5, 11, H-C(11)); 6,610 (dd, ³J = 14, 11, H-C(15')); 6,618 (d, ³J = 15, H-C(12')); 6,714 (dd, ³J = 14, 11,5, H-C(15)); ca. 7,30 (H-C(10')).

26. (4'S,6'R,8'R,all-E)- und (4'S,6'R,8'S, all-E)-15-(4'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]-non-9'-en-8'-yl)-2,6,11-trimethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenol (**38** und **39**)²⁵). Im mg-Maßstab wurden **36** und **37** mit DIBAH/Hexan/THF bei 0° reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde durch DC an Al₂O₃ gereinigt: gelbe Festkörper.

38: UV/VIS (EPA, RT.): 233 (15 000), 356 (sh, 41 700), 375 (76 900), 396 (111 200), 421 (106 100). CD (EPA, RT.). Fig. 6.

39: UV/VIS (EPA, qual.): 231, 357 (sh), 375, 396, 421. CD (EPA, RT.). Fig. 6.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1689.
- [2] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1491.
- [3] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 24.
- [4] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1994.
- [5] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1988.
- [6] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 931.
- [7] E. Buchta, F. Andree, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1349; W. Guex, O. Isler, R. Rüegg, G. Ryser, U. S. Pat. 3113961, 1963.
- [8] a) A. Haag, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1897; b) U. Schwieter, H. Gutmann, H. Lindlar, R. Marbet, N. Rigassi, R. Rüegg, S. F. Schaeren, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 369.
- [9] E. J. Corey, N. W. Gilman, B. E. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5616.
- [10] A. L. Curl, *J. Food Sci.* **1965**, *30*, 13.
- [11] J. Gross, G. Eckhardt, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2267.
- [12] a) P. Molnár, J. Szabolcs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1973**, *79*, 465; b) P. Molnár, J. Szabolcs, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 633.
- [13] P. Molnár, J. Szabolcs, L. Radics, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 1493.
- [14] A. L. Curl, *J. Food Sci.* **1967**, *32*, 141.
- [15] S. E. Kudritskaya, B. G. Savinov, G. M. Fishman, *Chem. Abstr.* **1973**, *80*, 105861.
- [16] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 783; C. H. Eugster, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 639.
- [17] A. Zumbrunn, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1519.
- [18] J. Gross, M. Carmon, A. Lifshitz, B. Sklarz, *Phytochemistry* **1975**, *14*, 249.
- [19] B. Diallo, M. Vanhaelen, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 1491.
- [20] K. Noack, A. H. Thomson, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1902.
- [21] V. Sturzenegger, R. Buchecker, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1074.
- [22] G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth, B. C. L. Weedon, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1975**, *81*, 301.
- [23] L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs, G. Tóth, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2527.
- [24] M. Acemoglu, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 471.
- [25] M. Acemoglu, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 471.
- [26] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2143.
- [27] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1511.
- [28] a) A. Haag, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1897; b) U. Schwieter, H. Gutmann, H. Lindlar, R. Marbet, N. Rigassi, R. Rüegg, S. F. Schaeren, O. Isler, *ibid.* **1966**, *49*, 369; c) G. Pattenden, J. E. Way, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 235.

²⁵) (8R)- und (8S)-8'-Apoauroxanthin-8'-ol.