

## 202. Carotinoide mit 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppen

Teil II

### Synthese von (2*S*,5*R*,6*S*,2'*S*,5'*R*,6'*S*)-2,5:2',5'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin

von Michael Roman Gmünder<sup>1)</sup> und Conrad Hans Eugster\*

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

(4.X.90)

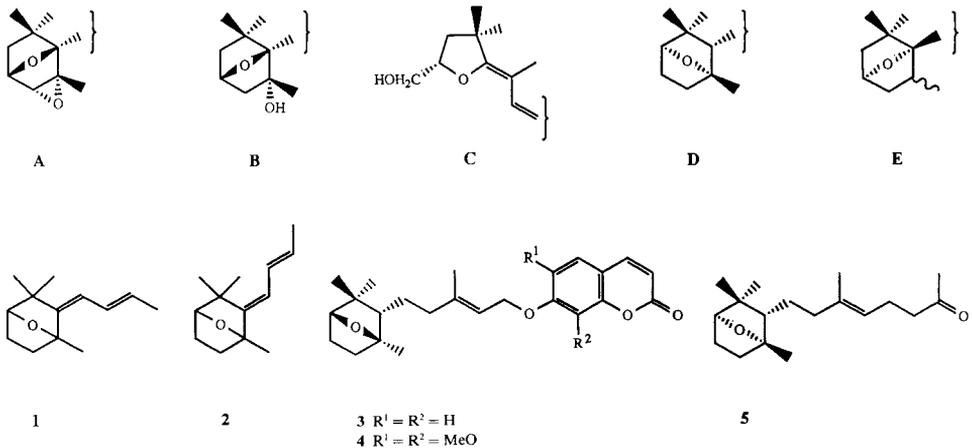
#### Carotenoids with 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl End Groups.

#### Synthesis of (2*S*,5*R*,6*S*,2'*S*,5'*R*,6'*S*)-2,5:2',5'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene

*Mukayama's* ester **6** (methyl (1*S*,2*R*,5*S*)-2,5-epoxy-2,6,6-trimethylcyclohexane-1-carboxylate) was transformed in a few conventional steps into the title compound **14**. Its CD curve was found to be significantly different from that of the analogous 3,6-epoxide, a fact we tentatively take as an indication of a (weak) electronic interaction between the ring O-atom and the  $\pi$ -orbitals of the polyene chain.

In der vorangehenden Veröffentlichung haben wir die Synthese eines Carotinoids mit der End-Gruppe **A** beschrieben [2], bei welcher anstelle der angestrebten reduktiven Öffnung des Oxiran-Rings zu **B** eine Umlagerung zu **C** eintrat. In der vorliegenden Arbeit wird nun die Synthese eines Carotinoids mit der End-Gruppe **D** beschrieben.

Zwar sind bis heute noch keine natürlich vorkommenden Carotinoide mit der End-Gruppe **D** bekannt geworden. Dennoch weisen die aus *Osmanthus fragrans* isolierten

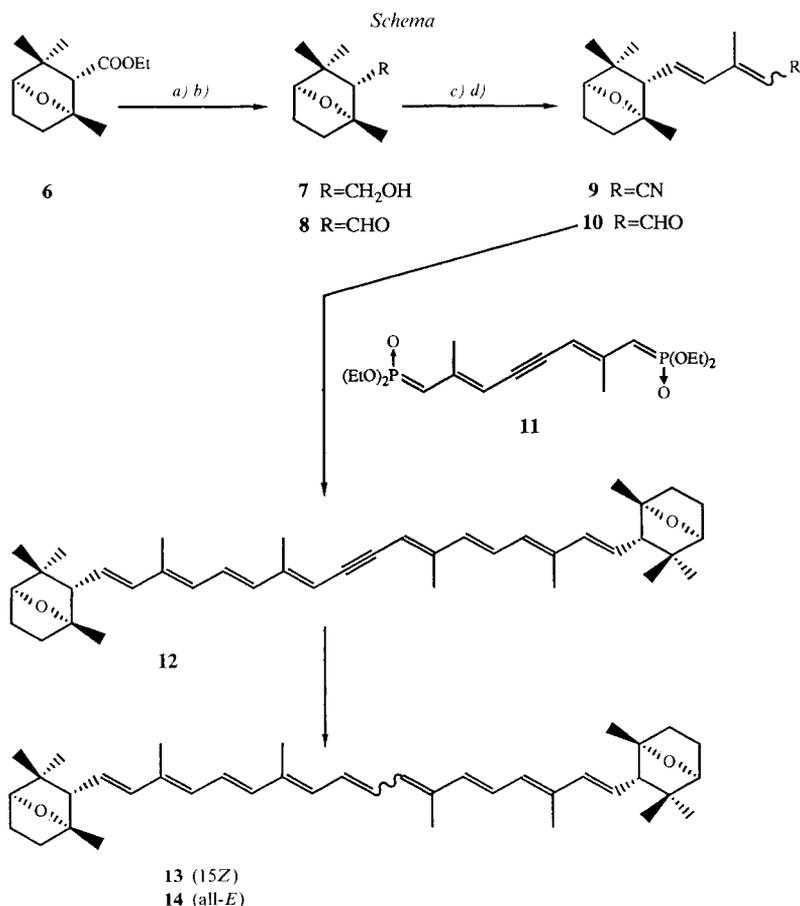


<sup>1)</sup> Aus der Dissertation [1].

C<sub>13</sub>-Verbindungen **1** und **2** [3] auf eine mögliche Herkunft aus einem entsprechenden, allerdings noch nicht nachgewiesenen Carotinoid hin. Dem formalen Spalt-Typus C<sub>40</sub>→C<sub>13</sub> (+C<sub>27</sub>) entspricht zudem ein von uns in der letzten Zeit oft gefundener Abbau von Carotinoiden in Blüten und Früchten<sup>2)</sup>. Die End-Gruppe **D** ist ferner auch in Farnesiferol C (**3**) [5], Creticacumarin (**4**) [6] und in der Verbindung **5** aus *Cystophora moniliformis* [7] enthalten. Sie ist aber mindestens bei **3** und **4** nicht aus Carotinoiden entstanden.

An der Synthese von Carotinoiden mit End-Gruppen **A**, **B**, **D** und **E** war uns aber auch gelegen, um ihre CD-Spektren in bezug auf einen von uns angenommenen Einfluss der Epoxid-Funktion auf das π-System der Polyen-Kette zu prüfen.

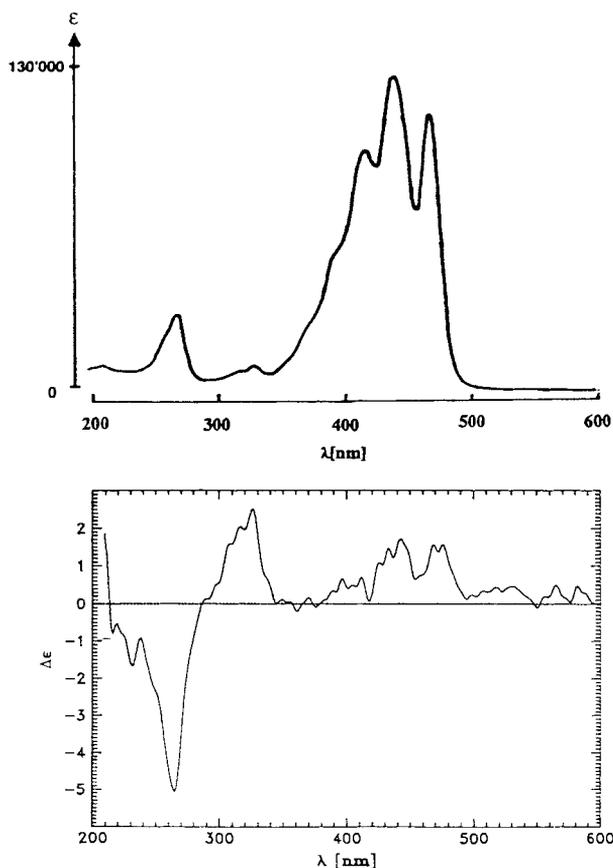
Die Synthese des im Titel genannten Carotinoide **14** liess sich durch Verwendung des bereits von *Mukayama* und *Iwasa* beschriebenen C<sub>10</sub>-Esters **6** [8] in wenigen Schritten



a) LiAlH<sub>4</sub>. b) Pyridinium-dichromat/Molekularsieb. c) Wittig-Horner-Reaktion mit C<sub>5</sub>-Nitrilphosphonat. d) DIBAH, -78°, Hydrolyse.

<sup>2)</sup> Vgl. [4] und darin zit. Arbeiten.

durchführen (s. *Schema 1*)<sup>3)</sup>. Nach Reduktion von **6** zu **7** und Oxidation wurde der erhaltene Aldehyd **8** mit dem C<sub>5</sub>-Nitrilphosphonat nach [9] zum C<sub>15</sub>-Nitril **9** verlängert. Milde Reduktion zum Imin und Hydrolyse nach [9] ergaben den sehr empfindlichen Aldehyd **10**. Er wurde, wie auch die Verbindung **12**, als (9*E*/9*Z*)-Isomerengemisch erhalten. Auf eine Trennung wurde verzichtet. Nach Kondensation des Aldehyds **9** mit dem symmetrischen acetylenischen C<sub>10</sub>-Diphosphonat **11**, Chromatographie und Kristallisation wurde das acetylenische Carotinoid **12** isomerenfrei als (all-*E*)-Verbindung (22%) erhalten. Unerwartete Schwierigkeiten traten hingegen bei der katalytischen Reduktion der Dreifachbindung von **12** auf. Erst nach Einsatz eines grossen Überschusses an *Lindlar*-Katalysator gelang es, die (15*Z*)-Verbindung **13** zu erhalten. Nach Isomerisation wurde das gesuchte Carotinoid **14** in feinen, ziegelroten Nadelchen erhalten (61% bzgl. **12**).



Figur. UV/VIS- (Et<sub>2</sub>O) und CD-Spektrum (Et<sub>2</sub>O, RT.) von **14**

<sup>3)</sup> Unseres Wissens ist die Synthese von **6** bisher nur in der zitierten, vorläufigen Mitteilung beschrieben worden. Wir bringen deshalb im *Exper. Teil* dieser Arbeit nähere Angaben zur Durchführung der teilweise nicht trivialen Reaktionsfolge.

Die UV/VIS-Daten von **12** und **14** entsprechen nahezu vollkommen den entsprechenden Befunden an den in [2] beschriebenen 3,6-Epoxiden mit End-Gruppe A. Hingegen sind die Cotton-Effekte von **12** und **14** im ganzen Bereich viel stärker und kehren im Bereich über 400 nm sogar ihr Vorzeichen um (s. *Figur*).

Stellt man die publizierten CD-Daten von symmetrischen Carotinoiden mit Nonaen-Chromophor und identischer Konfiguration an C(6), jedoch verschiedenartiger O-Substitution in den End-Gruppen (Epoxide, Alkohole), zusammen, so erkennt man unerwartet grosse Unterschiede im Verlauf ihrer CD-Spektren. Wir vermuten, dass, abgesehen von Änderungen der Molekül-Geometrie und der damit verbundenen physikalischen Eigenschaften, auch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen am O-Atom und den  $\pi$ -Orbitalen der Polyen-Kette im Spiele sind; möglicherweise mit Beeinflussung der Rotamerenpopulation der (C(6)–C(7))-Bindung, welcher nach *Noack* und *Thomson* [10] eine grosse Bedeutung für den resultierenden CD zukommt. In diesem Zusammenhang wäre die Synthese eines symmetrischen Carotinoids mit der End-Gruppe E willkommen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Fa. *Sandoz AG*, Basel, für ein Doktorandenstipendium an *M. R. G.*, Frau dipl. chem. *Edith Märki-Fischer* und Herrn *Beat Aeschlimann* für experimentelle Mithilfe, den Herren Dr. *A. Hafner*, Dr. *U. Piantini*, Dr. *C. Tüschler* und *M. Vöhler* für NMR-Spektren und Diskussionen, Frau Dr. *A.-L. Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren sowie Herrn *H. Frohofer* für IR-Spektren und Verbrennungsanalysen.

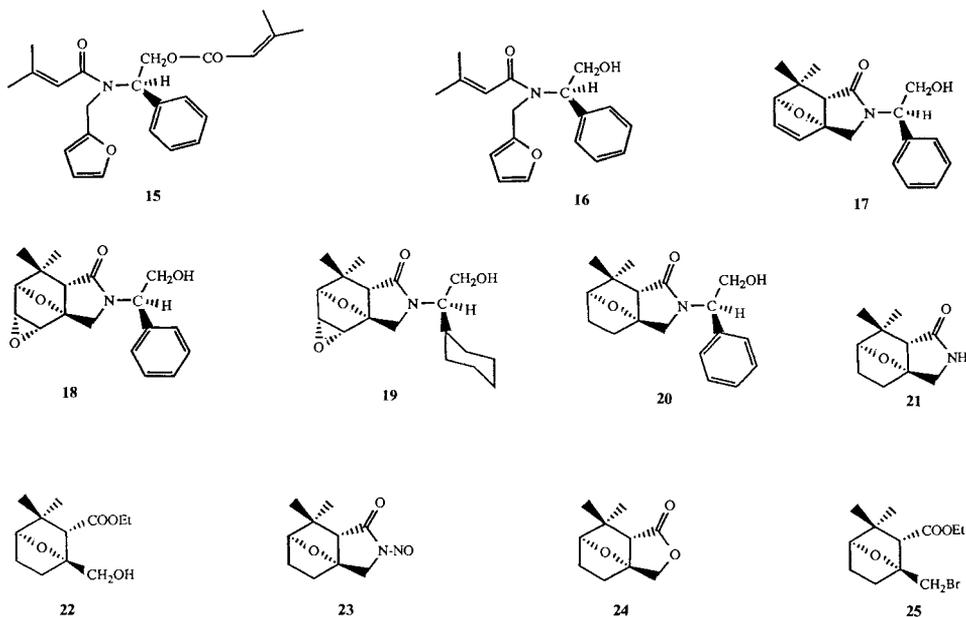
### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [11] [12].

2. (–)-(R)-2-{[*Furan-2-yl*]methyl}amino}-2-phenylethanol. Eine Mischung von 15 g (–)-(R)-2-Phenylglycinol und 100 ml Toluol wurde bis zur vollständigen Entfernung von H<sub>2</sub>O unter dem Wasserabscheider gekocht. Hierauf wurden 10,8 g Furfural (= Furan-2-carbaldehyd) in 25 ml Toluol zugegeben, und das Gemisch wurde erneut solange gekocht, bis die H<sub>2</sub>O-Abscheidung beendet war. Nach Abkühlen wurde die erhaltene Lsg. bei RT. unter Rühren zu 9 g NaBH<sub>4</sub> in 150 ml i-PrOH getropft. Nach 2 h wurde mit verd. HCl-Lsg. angesäuert, der Hauptteil der Lsgm. im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit 2N NaOH alkalisch gestellt. Hierauf wurde mit (*t*-Bu)MeO extrahiert. Waschen, Trocknen, Eindampfen und Kristallisieren aus Et<sub>2</sub>O ergaben 19,4 g (81%) blassgelbe Nadeln. Schmp. 50,5–51,5°.  $[\alpha]_D^{25} = 100$  ( $c = 0,97$ , CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,95–2,30 (br. s, OH, NH); 3,59 (*dd*,  $J = 10,7, 8,4$ , 1 H–C(1)); 3,62 (*d*,  $J = 14,4$ , 1 H, CH<sub>2</sub>N); 3,72 (*dd*,  $J = 10,7, 4,4$ , 1 H–C(1)); 3,76 (*d*,  $J = 14,4$ , 1 H, CH<sub>2</sub>N); 3,81 (*dd*,  $J = 8,4, 4,4$ , H–C(2)); 6,13 (*d*,  $J = 3,2$ , H–C(3')); 6,30 (*dd*,  $J = 3,2, 1,9$ , H–C(4')); 7,37–7,28 (*m*, 6 H).

3. (–)-(R)-{2-{[*N*-(*Furan-2-yl*)methyl]-*N*-(3-methylbut-2-enoyl)amino}-2-phenylethyl}-3-methylbut-2-enoat (**15**). Die Lsg. von 19,2 g Verbindung aus *Exper.* 2 in 150 ml THF und 80 ml Pyridin wurde in Eis gekühlt und unter Rühren innert 30 min mit 26 ml frisch dest. 3-Methylbut-2-enoyl-chlorid versetzt. Nach 3 h wurde das Kühlbad entfernt und auf RT. kommen gelassen. Nach Abdampfen des Hauptteils der Lsgm. wurde in (*t*-Bu)MeO aufgenommen und mit 1N HCl, NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet. Eindampfen und Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Petrolether ergaben 28,0 g (82%) farblose Kristalle. Schmp. 63,5–64,6°.  $[\alpha]_D^{25} = -88,5$  ( $c = 0,853$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2995*m*, 1715*s*, 1650*s*, 1620*s*, 1500*w*, 1450*s*, 1410*m*, 1380*m*, 1350*m*, 1150*s*, 1080*m*, 1015*m*, 850*m*, 695*m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,85, 1,98, 2,11 (je *s*, je CH<sub>3</sub>). CI-MS: 382 ( $[M + 1]^+$ ). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub> (381,45): C 72,44, H 7,09, N 3,67; gef.: C 72,21, H 7,33, N 3,72.

4. (–)-(R)-*N*-[*Furan-2-yl*]methyl]-*N*-(2-hydroxy-1-phenylethyl)-3-methylbut-2-enamid (**16**). Zu einer Mischung von 300 ml MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1 und 26,9 g (195 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde eine Lsg. von 14,8 g (39 mmol) **15** in



wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Hierauf wurde 2,5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen auf die Hälfte wurde zwischen  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase mit  $\text{NaCl}$  gesättigt und erneut mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Auszüge gaben nach Trocknen und Eindampfen 11,3 g dunkelgelbes Öl. Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  99:1: 9,9 g (88%) gelbliches Öl.  $[\alpha]_D^{22} = -62,4$  ( $c = 1,09$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3680w, 3580w, 3405m (br.), 3000s, 1650s (sh), 1620s, 1500m, 1450s, 1410s, 1380s, 1260m, 1180s, 1150s, 1070s, 1015s, 980s, 885m, 700s. EI-MS: 299 (2,  $M^+$ ), 284 (4), 281 (5), 269 (1), 268 (6), 200 (3), 187 (4), 186 (33), 179 (8), 96 (41), 91 (12), 83 (100).

5. (-)-(3aR,6S,7aS,1'R)-3a,6-Epoxy-2,3,3a,6,7,7a-hexahydro-2-(2'-hydroxy-1'-phenylethyl)-7,7-dimethyl-1H-isoindol-1-on (17). Vgl. [8]. Die Lsg. von 15,2 g (50,7 mmol) **16** in 250 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde auf  $-60^\circ$  gekühlt. Dazu tropfte man 41,5 ml 1,28M  $\text{BuMgBr}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach 40 min wurde das Kühlbad entfernt, nach weiteren 25 min langsam erwärmt und gleichzeitig der  $\text{Et}_2\text{O}$  allmählich durch Toluol ersetzt, und nach weiteren 2 h war die Badtemp. von  $115^\circ$  erreicht. Das Gemisch wurde darauf 20 h unter Rückfluss gekocht, dann abgekühlt und die rotbraune Lsg. auf Eis/150 ml 1N  $\text{HCl}$  gegossen. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachextrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). SC (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  47:3) gab 10,7 g blassgelben Festkörper, welcher nach 2maliger Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  9,1 g (60%) farbloses, diastereoisomerenreines **17** lieferte. Schmp. 152,8–153,7° ([8]: 155,5–156,5°).  $[\alpha]_D^{22} = -41,2$  ( $c = 0,623$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $[\alpha]_D^{22} = -85,4$  ( $c = 1,540$ ,  $\text{MeOH}$ ); [8]:  $[\alpha]_D^{25} = -85,1$  ( $c = 6,61$ ,  $\text{MeOH}$ ). UV ( $\text{MeOH}$ ): 214 (7300). CD ( $\text{MeOH}$ ): 216 (-8,9). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3390m (br.), 2960m, 1665s, 1490w, 1470m, 1450m, 1425m, 1350s, 1305m, 1255–1200m (br.), 1060m, 990m, 910w, 885s, 840m, 700m ([8]: IR (KBr): 3490, 1675).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,04, 1,41 (je s, je  $\text{CH}_3\text{-C}(7)$ ); 2,16 (s,  $\text{H-C}(7a)$ ); 3,50–3,57 (br. s, OH); 3,49 (AB,  $J = 11,7$ , 1 H-C(3)); 3,91 (AB,  $J = 11,7$ , 1 H-C(3)); 4,01 (dd,  $J_{BX} = 9,1$ ,  $J_{AB} = 12$ , 1 H,  $\text{CH}_2(2')$ ); 4,16 (dd,  $J_{AX} = 4,4$ ,  $J_{AB} = 12$ , 1 H,  $\text{CH}_2(2')$ ); 4,40 (s,  $\text{H-C}(6)$ ); 5,2–5,3 (dd,  $J_{AX} = 4,4$ ,  $J_{BX} = 9,1$ ,  $\text{H-C}(1')$ ); 6,42 (s,  $\text{H-C}(4)$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,30 (m, 5 arom. H); ([8]: 1,02 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,38 (s,  $\text{CH}_3$ ); 2,10 (s, 1 H); 3,20 (br., 1 H); 3,40 (d,  $J = 12$ , 1 H); 3,85 (d,  $J = 12$ , 1 H); 3,90–4,13 (m, 2 H); 4,30 (s, 1 H); 5,17 (dd,  $J = 8, 6$ , 1 H); 6,30 (s, 2 H); 7,13 (s, 5 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 25,1, 26,1 (je q, 2  $\text{CH}_3\text{-C}(7)$ ); 41,7 (s,  $\text{C}(7)$ ); 46,4 (t,  $\text{C}(3)$ ); 57,1 (d,  $\text{C}(1')$ ); 57,2 (d,  $\text{C}(7a)$ ); 62,3 (t,  $\text{C}(2')$ ); 87,9 (d,  $\text{C}(6)$ ); 90,1 (s,  $\text{C}(3a)$ ); 128,6 (d, arom. CH); 133,9 (d,  $\text{C}(4)^*$ ); 136,0 (d,  $\text{C}(5)^*$ ); 136,7 (s, arom. C); 174,4 (s,  $\text{C}(1)$ ). EI-MS: 269 (8), 268 (29), 187 (7), 186 (52), 178 (16), 104 (7), 103 (6), 96 (20), 91 (11), 83 (100), 81 (83). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (299,37): C 72,24, H 7,02, N 4,68; gef.: C 72,08, H 6,83, N 4,51.

6. (-)-(3aR,4R,5R,6R,7aS,1'R)-3a,6:4,5-Diepoxyperhydro-2-(2'-hydroxy-1'-phenylethyl)-7,7-dimethyl-1H-isoindol-1-on (**18**). Zu einer Lsg. von 45 mg 3-Chloroperbenzoesäure in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 60 mg (0,2 mmol) **17** gegeben. Nach 30 h Rühren bei RT. wurde filtriert, eingedampft und an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>/Aceton 3:7 chromatographiert: 53 mg farblose Nadelchen. Schmp. 220,3–221,2°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -85,2 (c = 0,97, MeOH). IR (KBr): 3470s, 2960m, 2890w, 1680s, 1470m, 1430m, 1340m, 1260m, 1220m, 1070m, 1025m, 1010m, 960m, 865s, 830m, 770m, 760m, 710m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,26, 1,32 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(7)); 2,32 (s, H-C(7a)); 2,48 (br. s, OH); 3,51 (d, J = 3,3, 1 H-C(3)); 3,53 (d, J = 11,8, H-C(4)\*); 3,55 (d, J = 3,3, 1 H-C(3)); 3,78 (d, J = 11,8, H-C(5)\*); 3,95 (s, H-C(6)); 4,01 (dd, J = 12,0, 9,0, 1 H-C(2')); 4,15 (d, J = 12,0, 4,5, H-C(1')); 5,23 (dd, J = 4,5, 9,0, 1 H-C(2')); 7,21–7,38 (m, 5 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23,3, 25,5 (je CH<sub>3</sub>-C(6)); 45,9 (C(3)); 50,0 (C(4)\*); 50,2 (C(5)\*); 57,7 (C(7a)); 59,5 (C(1')); 62,3 (C(2')); 84,6 (C(6)); 78,9 (C(3a)); 127,9 (C(3'), C(5')); 128,6 (C(4')); 129,6 (C(2'), C(6')); 138,2 (C(1')); 174,5 (C(1)). EI-MS: 285 (25), 284 (100), 196 (6), 160 (13), 121 (6), 120 (6), 118 (14), 106 (6), 103 (15), 91 (34), 83 (15). CI-MS: 316 ([M + 1]<sup>+</sup>).

7. (+)-(3aR,4R,5R,6R,7aS,1'R)-2-(1'-Cyclohexyl-2'-hydroxyethyl)-3a,6:4,5-diepoxyperhydro-7,7-dimethyl-1H-isoindol-1-on (**19**). Die Hydrierung von 95 mg (0,3 mmol) **18** in AcOH mit 80 mg PtO<sub>2</sub> (Adams) gab eine H<sub>2</sub>-Aufnahme von etwas mehr als 3 Äquiv. innert 3 h, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Filtration, Eindampfen und Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan ergaben 65 mg (67%) farblose Nadelchen. Schmp. 201,7–204,2°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +9,2 (c = 0,78, EtOH). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3400w (br.), 2930m, 2860w, 1670s, 1465w, 1430w, 1380w, 1335w, 1015w, 960w, 865m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,24, 1,28 (je s, je CH<sub>3</sub>); 0,8–1,2, 1,4–1,8 (m, 11 H, Cyclohexyl); 2,25 (br. s, OH); 2,26 (s, H-C(7a)); 3,5–3,9 (m, 8 H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23,0, 24,9 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(7)); 25,7, 26,0, 28,8, 30,1 (5 C); 35,7 (C(1')); 44,5 (C(3)); 46,9 (C(7)); 48,9 (C(4)\*); 49,1 (C(5)\*); 57,9 (C(7a)); 58,3 (C(1')); 61,1 (C(2')); 83,1 (C(6)); 86,1 (C(3a)); 172,6 (C(1)).

8. (-)-(3aR,6S,7aS,1'R)-3a,6-Epoxyperhydro-2-(2'-hydroxy-1'-phenylethyl)-7,7-dimethyl-1H-isoindol-1-on (**20**). Vgl. [8]. Zu 90 mg in AcOEt vorhydriertem PtO<sub>2</sub>/C wurde die Lsg. von 11,2 g (37,3 mmol) **17** in 100 MeOH gegeben und bei RT. und Normaldruck bis zur Aufnahme der berechneten Menge H<sub>2</sub> hydriert. Filtration, Eindampfen und Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan ergaben 10,9 g (97%) farblose Nadeln. Schmp. 118,5–119,1° ([8]: 117,0–118,0°). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -50,8 (c = 0,865, MeOH); [8]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = -53,1 (c = 3,39, MeOH). IR (KBr): 3460s, 2965s, 2880m, 1678m, 1490m, 1470s, 1450m, 1428s, 1350s, 1285m, 1240m, 1190m, 1135w, 1060s, 1020m, 975s, 928w, 895w, 870w, 830m, 760m, 705m, 650m ([8]: 3490, 1680). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,22, 1,26 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(7)); 1,7–2,0 (m, CH<sub>2</sub>(4), CH<sub>2</sub>(5)); 2,26 (s, H-C(7a)); 2,71 (br. s, OH); 3,44 (d, J<sub>AB</sub> = 11,5, 1 H-C(3)); 3,57 (d, J<sub>AB</sub> = 11,5, 1 H-C(3)); 3,95 (d, J = 4,9, H-C(6)); 4,04 (dd, J<sub>BX</sub> = 8,4, J<sub>AB</sub> = 11,9, 1 H, CH<sub>2</sub>(2')); 4,14 (dd, J<sub>AX</sub> = 4,5, J<sub>AB</sub> = 11,9, 1 H, CH<sub>2</sub>(2')); 5,16 (dd, J<sub>AX</sub> = 4,5, J<sub>BX</sub> = 8,4, H-C(1')); 7,24–7,39 (m, 5 arom. H); ([8]: 1,18 (s); 1,23 (s); 1,63–2,00 (m, 4 H); 2,20 (s, 1 H); 3,37 (br., 1 H); 3,37 (d, J = 11, 1 H); 3,57 (d, J = 11, 1 H); 3,83–4,17 (m, 3 H); 5,10 (dd, J = 8,5, 1 H); 7,13 (s, 5 H)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23,5, 25,1 (je q, je CH<sub>3</sub>-C(7)); 24,7 (d, C(4)\*); 30,0 (d, C(5)\*); 45,9 (s, C(7)); 47,0 (t, C(3)); 57,2 (d, C(1')); 60,8 (d, C(7a)); 62,4 (t, C(2')); 86,3 (d, C(6)); 87,8 (s, C(3a)); 126,8 (d, C(2')\*, C(3')\*); 127,5 (d, C(4')); 128,7 (d, C(5')\*, C(6)\*); 136,8 (s, C(1')); 174,3 (s, C(1)). EI-MS: 271 (25), 270 (100), 252 (4), 182 (7), 136 (3), 132 (3), 121 (5), 120 (3), 119 (4), 118 (10), 106 (9), 104 (5), 103 (10), 96 (13), 95 (6), 91 (32).

9. (+)-(3aR,6S,7aS)-3a,6-Epoxyperhydro-7,7-dimethyl-1H-isoindol-1-on (**21**). Vgl. [8]. In 150 ml fl. NH<sub>3</sub> wurden 786 mg (34 mmol) Na gelöst und tropfenweise mit 24,1 g (80,6 mmol) **17** in 50 ml THF versetzt (Entfärbung). Kleine Stückchen Na wurden erneut so lange zugegeben, bis die Blaufärbung ca. 15 min bestehen blieb. Nach Zugabe von festem NH<sub>4</sub>Cl wurde das NH<sub>3</sub> verdampft, der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die Lsg. mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Eindampfen und Chromatographie (Kieselgel, Aceton/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 bis 3:2) ergaben 1,85 g (75%) weisses Pulver. Schmp. 158,3–159,6° ([8]: 153,0–153,5°). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +91,9 (c = 0,90, EtOH); [8]: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +88,3 (c = 3,94, EtOH). IR (KBr): 3460m, 2960m, 1698s, 1658s, 1465m, 1430m, 1350m, 1285w, 1235m, 1055m, 990m, 870w, 830m ([8]: 3380, 1695). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,21, 1,26 (je s, je CH<sub>3</sub>); 1,27–2,0 (m, CH<sub>2</sub>(4), CH<sub>2</sub>(5)); 2,06 (s, H-C(7a)); 3,56 (dd, J<sub>AB</sub> = 11,3, CH<sub>2</sub>(3)); 3,95 (d, J = 4,6, H-C(6)); 5,75 (br. s, NH); ([8]: 1,17 (s); 1,23 (s); 1,67–1,83 (m, 4 H); 2,00 (s); 3,46 (s); 3,86 (d, J = 3); 5,13 (br. s)). <sup>13</sup>C-NMR (20,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 24,1, 25,0 (je q, je CH<sub>3</sub>-C(7)); 24,5 (t, C(4)\*); 30,0 (t, C(5)\*); 44,7 (t, C(3)); 45,4 (s, C(7)); 59,3 (d, C(7a)); 86,1 (d, C(6)); 90,4 (s, C(3a)); 176,7 (s, C(1)). EI-MS: 181 (32), 152 (16), 140 (21), 138 (49), 137 (11), 125 (30), 124 (62), 122 (15), 111 (20), 110 (30), 109 (15), 99 (17), 97 (26), 96 (100), 95 (36).

10. (+)-(1R,2S,4S)-Ethyl-1-(hydroxymethyl)-3,3-dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylat (**22**). Eine Lsg. von 1,3 g (7,2 mmol) **21** in 30 ml Ac<sub>2</sub>O wurde zuerst mit 10 ml AcOH, dann mit 1,5 g NaNO<sub>2</sub> versetzt (starke Gas-Entwicklung und Verfärbung). Nach 30 min wurde i. V. eingengt, mit Et<sub>2</sub>O verdünnt und die Lsg. mit

verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Nach Zugabe von 150 ml EtOH und Einengen auf 50 ml wurde die Lsg. auf 0° gekühlt und mit kleinen Portionen gepulvertem KOH versetzt. Nach 30 min Rühren bei 0° wurde mit Phosphat-Puffer pH 7 verdünnt und die Lsg. mit 1N HCl langsam auf pH 7,4–7,6 gebracht (schwache Gas-Entwicklung). Nach Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und AcOEt, üblicher Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1) erhielten wir 863 mg (54%) gelbes Öl. IR (Film): 3340m (br.), 2960s, 2880m, 1740s, 1480m, 1375m, 1190s, 1150s, 1040m, 680m ([8]: 3450, 1735). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>4)</sup>: 1,03, 1,21 (je s, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,26 (t, J = 7,2, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,6–2,0 (m, CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(4)); 2,39 (s, H-C(6)); 2,75 (br. s, OH); 3,8–4,15 (m, H-C(2), CH<sub>2</sub>(18)); 4,13 (q, J<sub>AB</sub> = 7,2, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); ([8]: 1,02 (s); 1,18 (s); 1,23 (t, J = 7); 1,6–1,9 (m); 2,34 (s), 2,93 (br. s); 3,83–4,20 (m)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>4)</sup>: 14,0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 24,5, 25,1 (je q, je CH<sub>3</sub>-C(1)); 25,1 (t, C(3)\*); 33,0 (t, C(4)\*); 46,3 (s, C(1)); 59,8 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O\*); 60,5 (d, C(6)); 62,1 (t, C(18)\*); 85,4 (d, C(2)); 88,2 (s, C(5)); 171,3 (s, C(7)).

*Daten für Zwischenprodukt (3a,R,6S,7aS)-3a,6-Epoxyperhydro-7,7-dimethyl-2-nitroso-1H-isoindol-1-on (23)*: <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,30, 1,33 (je s, CH<sub>3</sub>-C(7)); 1,7–2,2 (m, CH<sub>2</sub>(4), CH<sub>2</sub>(5)); 2,51 (s, H-C(7a)); 3,54 (d, J<sub>AB</sub> = 14,2, 1 H-C(3)); 4,05 (s, H-C(6)); 4,12 (d, J<sub>AB</sub> = 14,2, 1 H-C(3)). EI-MS: 210 (10, M<sup>+</sup>), 166 (17), 138 (4), 132 (5), 131 (4), 129 (5), 109 (5), 96 (10), 95 (11), 83 (100), 81 (11).

*Nebenprodukt (+)-(3a,R,6S,7aS)-3a,6-Epoxyperhydro-7,7-dimethylisobenzofuran-1-on (24)*. Ester **22** lactonisierte sich sehr leicht, vor allem bei sauren pH-Werten, wobei immer, wenn auch in unterschiedlicher Menge, **24** anfiel. Schmp. 95,4–95,8°. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +99,5 (c = 0,935, CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 2990m, 2980m, 1765s, 1460m, 1390m, 1365m, 1320m, 1310m, 1280m, 1190m, 1160s, 1135m, 1130s, 1030s, 1010s, 990s, 980m, 940m, 910m, 875m, 835m, 670m, 625m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>4)</sup>: 1,22, 1,26 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,5–2,1 (m, CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(4)); 2,24 (s, H-C(6)); 4,02 (d, J = 4,2, H-C(2)); 4,41 (d, J = 11,0, CH<sub>2</sub>(18)). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>4)</sup>: 24,5 (q, C(16)\*); 24,6 (q, C(17)\*); 25,1 (t, C(3)\*); 28,5 (t, C(4)\*); 46,5 (s, C(1)); 57,9 (d, C(6)); 68,7 (t, C(18)); 86,8 (d, C(2)); 91,3 (s, C(5)); 174,8 (s, C(7)). EI-MS: 182 (35), 164 (7), 154 (9), 153 (26), 139 (21), 138 (33), 137 (10), 126 (10), 125 (19), 112 (14), 111 (20), 109 (21), 107 (12), 98 (11), 97 (23), 96 (100), 95 (54), 93 (25), 83 (73).

11. (1R,2S,4S)-Ethyl-1-(bromomethyl)-3,3-dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylat (**25**). Eine Lsg. von **22** (2,0 g, 9,1 mmol) in 25 ml THF wurde bei 0° mit 4,45 g (13,4 mmol) sublimiertem CBr<sub>4</sub>, gefolgt von 3,5 g (13,4 mmol) PPh<sub>3</sub> versetzt und über Nacht gerührt. Nach Eindampfen wurde mit Pentan versetzt und filtriert. Nach Stehenlassen bei –20° wurde erneut filtriert. Anschliessende Chromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:2 bis 1:1) ergab als unpolare Fraktion 1,83 g (71%) blassgelbe, relativ dünnflüssige Substanz von charakteristischem Geruch. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,02, 1,20 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,27 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,7–2,0 (m, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6)); 2,51 (s, H-C(2)); 3,60 (d, J = 9,4, 1 H, CH<sub>2</sub>-C(1)); 4,06 (d, J = 2,0, H-C(4)); 4,26 (d, 1 H, CH<sub>2</sub>-C(1)); 4,15 (q, J = 7,0, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O).

12. (+)-Ethyl-1,3,3-trimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylat (**6**). Die Lsg. von 890 mg (3,1 mmol) **22** in 5 ml Toluol wurde mit 1,25 ml (4,2 mmol) SnBu<sub>3</sub>H und einer Spatelspitze 2,2'-Azobis[isobutyronitril] versetzt und 12 h bei 80° gehalten (DC-Kontrolle). Eindampfen und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 9:1) ergaben 500 mg (67%) farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. IR (Film): 2950s, 2860s, 1740s, 1460s, 1380s, 1350m, 1295m, 1255m, 1200s, 1150s, 1110m, 1090m, 1045s, 1020m, 1000m, 990m, 870m ([8]: 1740). FT-IR (Gas-Phase): 2978s, 2885w, 1755s, 1732m, 1469w, 1377w, 1258m, 1196m, 1146s, 1049m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,04, 1,17 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,26 (t, J = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,53 (s, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,6–2,0 (m, ca. 4 H, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6)); 2,29 (s, H-C(2)); 3,87 (d, J = 4,0, H-C(4)); 4,13 (q, J = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). <sup>13</sup>C-NMR (20,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 18,2 (CH<sub>3</sub>-C(1)); 25,6 (2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 24,9 (CH<sub>2</sub>(5)\*); 46,5 (C(3)); 27,8 (CH<sub>2</sub>(6)\*); 59,3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 62,2 (C(2)); 85,2 (C(4)); 85,4 (C(1)); 170,7 (COOEt). [8]: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +8,1 (c = 3,55, Benzol).

13. (+)-(1R,2R,4S)-(1,3,3-Trimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-yl)methanol (**7**). Eine Lsg. von 137 mg (3,6 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O wurde unter Rühren mit einer Lsg. von 768 mg (3,6 mmol) **6** in wenig Et<sub>2</sub>O tropfenweise versetzt. Nach 1 h Rühren, Zugabe von MeOH/H<sub>2</sub>O 7:3, Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O, Ausschütteln mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., Waschen mit ges. NaCl-Lsg., Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Eindampfen wurden 604 mg (95%) farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +15,4 (c = 0,84, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (Film): 3400m (br.), 2950s, 2920m, 2860m, 1670w, 1460w, 1380w, 1100w, 1010m, 1000m, 990w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,07 (je s, je CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,40 (s, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,30–2,0 (m, ca. 6 H, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6), H-C(2), OH); 3,66 (m, CH<sub>2</sub>-C(2)); 3,76 (d, J = 5,1, H-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 18,0 (CH<sub>3</sub>-C(1)); 22,7 (CH<sub>3</sub>-C(3)); 25,7 (CH<sub>3</sub>-C(3)); 25,8 (C(5)\*); 30,8 (C(3)); 38,2 (C(6)\*); 57,3 (C(2)); 60,5 (CH<sub>2</sub>-C(2)); 85,8 (C(4)); 85,9 (C(1)). CI-MS: 171 (75, [M + 1]<sup>+</sup>), 153 (96, [M + 1 – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 57 (100).

<sup>4)</sup> Carotinoid-Numerierung.

14. (*1R,2S,4S*)-1,3,3-Trimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carbaldehyd (**8**). Zur Suspension von 2,67 (7,1 mmol) Pyridinium-dichromat und etwas Molekularsieb 4Å in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 600 mg (3,5 mmol) **7** getropft. Nach 2 h Rühren bei RT. wurde etwas *Celite* zugegeben und dann mit Et<sub>2</sub>O verdünnt. Nach Filtration und Eindampfen blieben 523 mg (88%) **8**, das sofort weiterverarbeitet wurde (s. *Exper. 15*). Daten für rohes **8**: FT-IR (Gasphase nach GC): 2978s, 2886w, 2828w, 1728s, 1470w, 1389w, 1192w, 1096w, 999w, 872w, 829w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,17, 1,12 (je s, CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,46 (s, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,7–1,9 (m, ca. 4 H, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6)); 1,95 (d, *J* = 6,4, H-C(2)); 4,00 (d, *J* = 5,1, H-C(4)); 9,61 (d, *J* = 6,4, H-C(2)). <sup>13</sup>C-NMR: 17,9 (CH<sub>3</sub>-C(1)); 24,7 (CH<sub>3</sub>-C(3)); 26,1 (C(5)\*, CH<sub>3</sub>-C(3)); 37,1 (C(6)\*); 37,5 (C(3)); 68,0 (C(2)); 85,5 (C(4)); 85,7 (C(1)); 204,6 (CO). GC/EI-MS: 168 (1, *M*<sup>+</sup>), 153 (13), 125 (8), 121 (12), 111 (10), 110 (22), 97 (27), 96 (27), 95 (52), 83 (18), 81 (20), 69 (18), 67 (18), 55 (37), 43 (100).

15. (*1'R,2'S,4'S,2Z/E,4E*)-5-(*1',3',3'*-Trimethyl-7'-oxabicyclo[2.2.1]hept-2'-yl)-3-methylpenta-2,4-dienitril (**9**). Eine Lsg. von 1,35 g (6,1 mmol) 4-(Diethoxyphosphoryl)-3-methylbut-2-enitril in 10 ml THF wurde mit 418 mg (3,7 mmol) *t*-BuOK versetzt (→ weinrot). Nach 30 min Rühren bei RT. wurde auf 0° gekühlt und mit 523 mg (3,1 mmol) **8** versetzt. Rühren bei RT. über Nacht, Eindampfen, Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O, Waschen mit ges. NH<sub>4</sub>Cl- und ges. NaCl-Lsg., Trocknen, Eindampfen und Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Aceton 4:1) lieferten 345 mg (42%) **9**. GC: (*E/Z*) 1,7:1. GC/FT-IR: 2978s, 2920m, 2882w, 2218w, 1470w, 1389w, 1246w, 1188w, 999m (Daten von (all-*E*)-Verbindung). GC/EI-MS: 231 (6, *M*<sup>+</sup>), 216 (10), 174 (33), 173 (16), 172 (24), 160 (26), 158 (100), 146 (18), 145 (15), 132 (16), 107 (18), 91 (19).

16. (*1'R,2'S,4'S,2Z/E*)-5-(*1',3',3'*-Trimethyl-7'-oxabicyclo[2.2.1]hept-2'-yl)-3-methylpenta-2,4-dienal (**10**). Eine Lsg. von 268 mg (1,16 mmol) **9** in THF wurde bei -35° mit 0,4 ml 4,5*N* Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Hexan tropfenweise versetzt. Nach Aufwärmen bis 0° wurde eine Suspension von feuchtem Kieselgel in Hexan/Et<sub>2</sub>O zugegeben. Nach 20 min Rühren, Zugabe von MgSO<sub>4</sub> und Filtration wurde eingedampft: 213 mg (79%) gelbes Öl, welches so rasch als möglich in *Exper. 17* eingesetzt wurde. <sup>1</sup>H-NMR: 10,1 (d, *J* = 8,2 CHO).

17. (*2S,2'S,5R,5'R,6S,6'S,all-E*)-15,15'-Didehydro-2,5:2',5'-diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro-β,β-carotin (**12**). Das C<sub>10</sub>-Bis-ylid **11** wurde aus 154,4 mg C<sub>10</sub>-Diphosphonat (0,38 mmol) in THF/*N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU) 2:1 unter Ar bei -78° mittels 0,48 ml 1,6*M* BuLi in Hexan hergestellt. Nach 30 min wurde die rotbraune Lsg. mit 180 mg (0,77 mmol) **10** versetzt, 45 min gerührt und dann auf RT. kommen gelassen (→ braunrote Lsg.). Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O, Ausschütteln mit halbkonz. und konz. NaCl-Lsg., Einengen und Chromatographie (Kieselgel, Hexan bis Hexan/Aceton 4:1) ergaben 125 mg (58%) festes **12**. Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/MeOH gab 48 mg (22%) orange Nadelchen. Schmp. 180,7–181,7°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 270 (29400), 421 (99000), 448 (90200). CD (Et<sub>2</sub>O, RT.): 215 (-2,5), 268 (-1,5), 280 (0), 325 (+5,0). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,94 (s, CH<sub>3</sub>(16)); 1,03 (s, CH<sub>3</sub>(17)); 1,24 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,52 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 12,0, <sup>3</sup>*J* = 11,9, 4,8, H<sub>endo</sub>-C(4)); 1,57 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 12,0, <sup>3</sup>*J* = 12,7, 4,3, H<sub>exo</sub>-C(4)); 1,72 (dddd, <sup>2</sup>*J* = 11,4, <sup>3</sup>*J* = 12,7, 5,2, 4,8, H<sub>exo</sub>-C(3)); 1,92 (d, *J* = 10,6, H-C(6)); 1,94 (s, CH<sub>3</sub>(19)); 1,96 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 11,4, <sup>3</sup>*J* = 11,9, 4,3 H<sub>endo</sub>-C(3)); 2,11 (s, CH<sub>3</sub>(20)); 3,87 (d, *J* = 5,2, H-C(2)); 5,68 (dd, *J* = 15,5, 10,6, H-C(7)); 5,72 (s, H-C(14)); 5,98 (d, *J* = 15,5, H-C(8)); 6,08 (d, *J* = 11,4, H-C(12)); 6,34 (d, *J* = 15,0, H-C(10)); 6,68 (dd, *J* = 15,0, 11,4, H-C(11)). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13,2 (C(19)); 15,3 (C(20)); 19,2 (C(18)); 25,2 (C(16)\*); 25,9 (C(17)\*); 26,3 (C(3)\*); 37,4 (C(4)\*); 46,9 (C(1)); 62,7 (C(6)); 85,7 (C(2)); 87,3 (C(5)); 97,9 (C(15)); 110,5 (C(14)); 127,0 (C(11)); 129,7 (C(7)); 130,3 (C(10)); 134,9 (C(8)); 135,8 (C(12)); 137,0 (C(9)); 146,6 (C(13)). EI-MS: 567 (28, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 566 (60, *M*<sup>+</sup>), 418 (9), 261 (9), 249 (10), 247 (13), 235 (16), 233 (11), 221 (22), 209 (21), 207 (15), 197 (13), 195 (13), 193 (10), 183 (12), 169 (12), 159 (12), 157 (16), 147 (15), 145 (13), 143 (14), 107 (21), 105 (24), 95 (22).

18. (*2S,2'S,5R,5'R,6S,6'S,all-E*)-2,5:2',5'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro-β,β-carotin (**14**). Die Lsg. von 18 mg **12** in 5 ml AcOH wurde mit 50 mg 5% Pt/Alox versetzt und 5 min geschüttelt. Darauf wurde filtriert und die Lsg. zu 100 mg Lindlar-Katalysator in AcOEt gegeben, welcher zusammen mit 10 μl 10% Chinolin-Lsg. in AcOEt vorhydriert worden war. Zur Beendigung der Hydrierung (Aufnahme von 1 mol-Äquiv. H<sub>2</sub>) waren noch weitere Zugaben von Lindlar-Katalysator notwendig (ca. 6 h Hydrierung bei RT./1 atm). Filtration, Eindampfen, Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O) und Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/MeOH ergaben 11 mg (61%) ziegelrote, feine Nadelchen. Schmp. 203,3–204,1°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 267 (31200), 416 (97900), 439,5 (128800), 468 (113400). CD (Et<sub>2</sub>O, RT.): 215 (0), 265 (-5,1), 285 (0), 325 (+2,5), 440 (+1,7), 470 (+1,5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,94 (s, CH<sub>3</sub>(16), *exo*); 1,03 (s, CH<sub>3</sub>(17), *endo*); 1,24 (s, CH<sub>3</sub>(18)); 1,54 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>(4)); 1,73 (m, 1 H, H<sub>exo</sub>-C(3)); 1,92 (d, *J* = 10,6, H-C(6)); 1,94 (s, CH<sub>3</sub>(19)); ca. 1,96 (m, 1 H, H<sub>endo</sub>-C(3)); 1,97 (s, CH<sub>3</sub>(20)); 3,87 (d, *J* = 5,1, H-C(2)); 5,64 (dd, *J* = 15,4, 10,6, H-C(7)); 5,99 (d, *J* = 15,4, H-C(8)); 6,10 (d, *J* = 10,9, H-C(10)); 6,25 (m, H-C(14)); 6,34 (d, *J* = 15,0, H-C(12)); 6,61 (dd, *J* = 15,0, 10,9, H-C(11)); 6,63 (m, H-C(15)). <sup>13</sup>C-NMR (100

MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,8 (C(20)); 13,2 (C(19)); 19,2 (C(18)); 25,2 (C(16)\*); 25,8 (C(17)\*); 26,3 (C(3)\*); 37,4 (C(4)\*); 46,9 (C(1)); 62,8 (C(6)); 85,8 (C(2)); 87,3 (C(5)); 124,4 (C(7)); 129,9 (C(11)); 130,0 (C(10)); 130,3 (C(15)); 132,4 (C(14)); 135,0 (C(8)); 136,0 (C(13)); 137,0 (C(9)); 137,3 (C(12)). EI-MS: 569 (25, [M + 1]<sup>+</sup>), 568 (57, M<sup>+</sup>); 567 (22), 247 (11), 237 (11), 235 (16), 233 (12), 225 (12), 223 (15), 221 (18), 212 (18), 209 (24), 197 (21), 183 (22), 173 (24), 171 (31), 159 (33), 157 (61), 147 (35), 145 (48), 144 (36), 133 (48), 121 (42), 119 (54), 107 (52), 105 (61), 95 (57), 93 (100).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. R. Gmünder, 'Synthese von optisch-aktiven Carotinoiden mit 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppen', Dissertation, Universität Zürich, 1989.
- [2] M. R. Gmünder, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1954.
- [3] R. Kaiser, D. Lamparsky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 373.
- [4] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 469.
- [5] L. Caglioti, H. Naef, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 2557.
- [6] F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1902.
- [7] B. Ravi, P. Murphy, R. Widgard, R. Warren, R. Wells, *Austr. J. Chem.* **1982**, *35*, 171.
- [8] T. Mukayama, N. Iwasa, *Chem. Lett.* **1981**, 29.
- [9] J. Pardoën, P. Mulder, E. van den Berg, J. Lugtenburg, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1431; J. Lugtenburg, J. M. C. Courtin, L. Verhuigen, P. L. Bisheuvel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 112.
- [10] K. Noack, A. J. Thomson, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1902.
- [11] P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1983.
- [12] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2143.