

121. Isomerisierung von (all-*E*)-Cycloviolaxanthin Herstellung und Charakterisierung von (9*Z*)- und (13*Z*)-Cycloviolaxanthin

von Péter Molnár, József Deli, Zoltán Matus und Gyula Tóth*

Institut für Medizinische Chemie, Medizinische Universität Pécs, Szigeti út 12, P.O. Box 99, H-7601 Pécs

und Andrea Steck*

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(21.III.96)

Isomerization of (all-*E*)-Cycloviolaxanthin. Preparation and Characterization of (9*Z*)- and (13*Z*)-Cycloviolaxanthin

From (all-*E*)-cycloviolaxanthin (*ex Capsicum annuum*), (9*Z*)- and (13*Z*)-cycloviolaxanthin were prepared in a highly pure state. The configuration of both isomers was determined by means of UV/VIS, NMR, and CD spectroscopy.

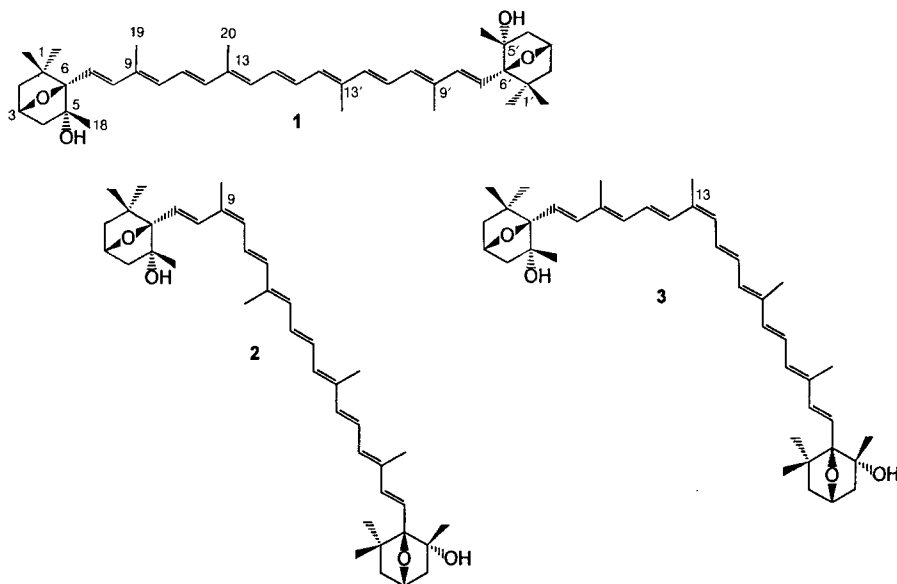
1. Einleitung. – (all-*E*)-Cycloviolaxanthin (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*,5'*R*,6'*R*)-3,6:3'6'-Di-epoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotin-5,5'-diol; **1**), das als Nebenbestandteil in rotem Paprika (*Capsicum annuum* var. *longum nigrum*) vorkommt, wurde erst in neuerer Zeit in hochreinem Zustand isoliert und kristallisiert. Es wurde im Verlauf der Reisolierung von Cucurbitaxanthin A, Cucurbitaxanthin B, zweier Cucurbitachrom-Epimere, Capsanthin-3,6-epoxid und Cycloviolaxanthin (**1**) aus rotem Paprika in einer Menge von insgesamt 30 mg gewonnen [1] und stellt ein symmetrisches C₄₀-Carotinoid mit zwei substituierten 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-Endgruppen [2] [3] dar. Über die Isolierung, Strukturklärung und Konfigurationsbestimmung dieses Naturstoffes haben wir bereits im Jahr 1991 berichtet [2].

In den letzten zwanzig Jahren wurden zahlreiche (mono-*Z*), (di-*Z*)- und sogar (poly-*Z*)-Carotenoide entweder aus natürlichen Quellen isoliert oder aus den entsprechenden (all-*E*)-Isomeren durch Isomerisierung hergestellt [4–7]. Während dieser Zeit gelang auch am Institut für Medizinische Chemie in Pécs die Konfigurationsklärung von etwa vierzig (*Z*)-Carotinoiden mittels NMR-spektroskopischer Methoden [8].

Als Fortsetzung unserer Arbeiten berichten wir über Herstellung und Charakterisierung von (9*Z*)-Cycloviolaxanthin (**2**) und (13*Z*)-Cycloviolaxanthin (**3**).

2. Herstellung und Charakterisierung von (9*Z*)-Cycloviolaxanthin (2**) und (13*Z*)-Cycloviolaxanthin (**3**).** – Die Iod-katalysierte Photoisomerisierung von (all-*E*)-Cycloviolaxanthin (**1**) führte im Einklang mit den klassischen Resultaten von Zechmeister [9] und mit neueren Ergebnissen [10] [11] zur Bildung von (9*Z*)- und (13*Z*)-Cycloviolaxanthin (**2** bzw. **3**) sowie einem bisher nicht näher charakterisierten Gemisch von (di-*Z*)-Isomeren. Die Auftrennung der Komponenten erfolgte mittels der Säulenchromatographie (SC) und HPLC. Dabei ergab sich folgende Zusammensetzung für das Quasi-Gleichgewicht-

Schema



Gemisch (s. Fig. 1): 47,1% **1** (all-*E*), 24,1% **2** (9*Z*), 14,4% **3** (13*Z*) und diverse (di-*Z*)-Isomere. Das zurückgewonnene Edukt **1** wurde der thermischen Isomerisierungsreaktion (s. u.) unterworfen. Nach wiederholter SC wurden die Fraktionen gleichartiger Isomere vereinigt und (9*Z*)-Cycloviolaxanthin (**2**) sowie das (di-*Z*)-Isomerengemisch durch Kristallisation aus Benzol/Hexan 1:4 abgetrennt. Dabei liessen sich insgesamt 4,5 mg reines **2** gewinnen. Das Gemisch wurde an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

Bei der Iod-katalysierten Photoisomerisierung bildete sich (13*Z*)-Cycloviolaxanthin (**3**) zwar ebenfalls, jedoch ist eine effizientere Methode bekannt, die dieses Isomer als Hauptprodukt liefert, nämlich die thermische Isomerisierung von (all-*E*)-Cycloviolaxanthin (**1**) [9] [12] [13]. Hierbei setzt sich das Quasi-Gleichgewicht-Gemisch (s. Fig. 1) erfahrungsgemäss wie folgt zusammen: 70,0% **1** (all-*E*), 28,5% **3** (13*Z*) und 1,5% diverse (di-*Z*)-Isomere. Wie im Falle der Iod-katalysierten Isomerisierung wurde die Zielverbindung **3** nach zwei Reaktionszyklen sowie Trennung durch HPLC und SC aus Benzol/Hexan 1:4 kristallisiert. Dabei fielen 6,5 mg reines **3** an.

Erwartungsgemäss enthalten die UV/VIS-Spektren beider Isomere **2** und **3** die Merkmale eines Nonaen-Chromophors. Darüber hinaus geben die Absorptionsmaxima, die für die jeweiligen Isomere typischen hypsochromen Verschiebungen sowie die Intensitäten der sogenannten 'cis-Gipfel' (*Q*-Werte: $Q = A_{max}/A_{cis-Peak}$; $Q = 10,88$ für **2** und 2,14 für **3**) eindeutige Hinweise auf das Vorliegen von (9*Z*)- bzw. (13*Z*)-Cycloviolaxanthin (Fig. 2) [9].

Der Strukturbeweis von **2** und **3** erfolgte mittels NMR-spektroskopischer Methoden. Eine komplette Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen gelang anhand der durchgeführten ¹H-NMR, COSY-, ¹³C-NMR, DEPT-135- und inversen HMQC-Experimente. Die

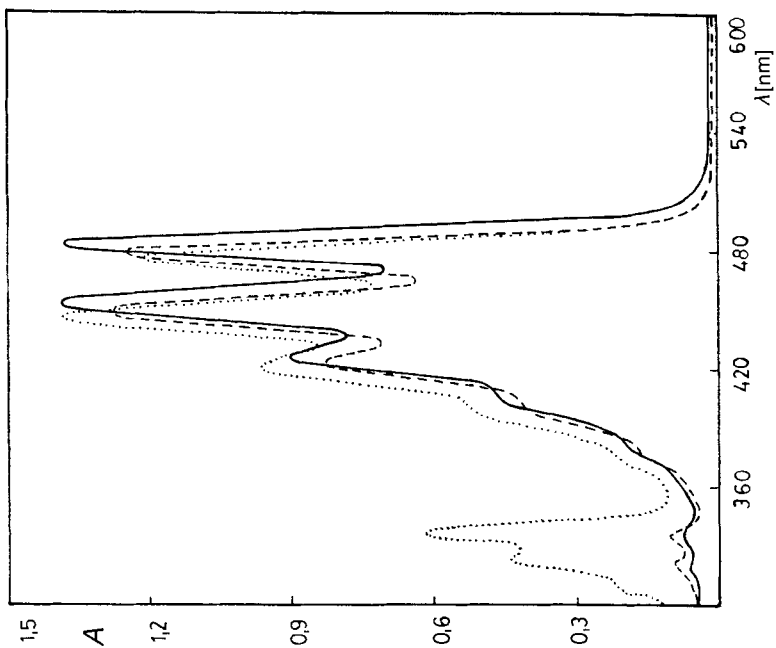


Fig. 2. UV/VIS-Spektren von (*all-E*)-Cycloviolaxanthin (1; —); (*9Z*)-Cycloviolaxanthin (2; - - -) und (*13Z*)-Cycloviolaxanthin (3; ·····)

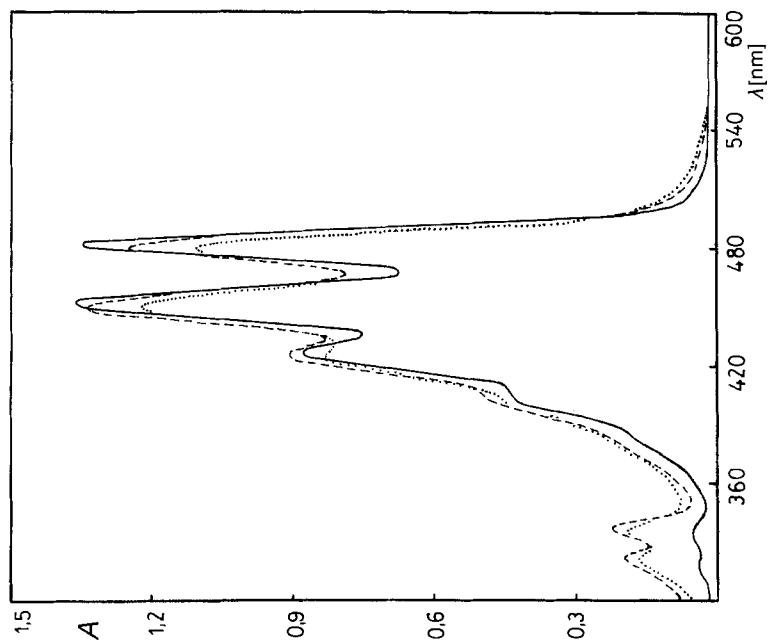


Fig. 1. UV/VIS-Spektren von (*all-E*)-Cycloviolaxanthin (1; —); Quasi-Gleichgewicht-Gemisch nach der Iod-katalysierten Photoisomerisierung (---); Quasi-Gleichgewicht-Gemisch nach der thermischen Isomerisierung (·····)

Tabelle. Erwartete [15] und gemessene ¹H- und ¹³C-Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta = \delta(9Z) - \delta(\text{all-}E)$) bzw. $\Delta\delta = \delta(13Z) - \delta(\text{all-}Z)$ [ppm]) ausgewählter Kerne von **2** und **3**

	$\Delta\delta(\text{H})$ = $\delta(9Z) - \delta(\text{all-}E)$ gemäss [15]	$\Delta\delta(\text{H})$ = $\delta(9Z) - \delta(\text{all-}E)$ für 2	$\Delta\delta(\text{H})$ = $\delta(13Z) - \delta(\text{all-}E)$ gemäss [15]	$\Delta\delta(\text{H})$ = $\delta(13Z) - \delta(\text{all-}E)$ für 3
H-C(8)	+0,54	+0,52		
H-C(10)	-0,09	-0,13	+0,05	+0,04
H-C(11)	+0,01	+0,16		
H-C(12)	-0,06	-0,08	+0,52	+0,51
H-C(14)			-0,13	-0,16
H-C(15)			+0,16	+0,17
H-C(15')			-0,08	-0,06
	$\Delta\delta(\text{C})$ = $\delta(9Z) - \delta(\text{all-}E)$ gemäss [15]	$\Delta\delta(\text{C})$ = $\delta(9Z) - \delta(\text{all-}E)$ für 2	$\Delta\delta(\text{C})$ = $\delta(13Z) - \delta(\text{all-}E)$ gemäss [15]	$\Delta\delta(\text{C})$ = $\delta(13Z) - \delta(\text{all-}E)$ für 3
C(7)	+1,6	+1,96		
C(8)	-7,8	-7,73		
C(9)	-1,4	-1,60		
C(10)	-1,5	-1,45		
C(11)	-1,2	-1,02	+1,3	+1,33
C(12)	-0,7	-0,71	-0,8	-8,28
C(13)			-1,2	-0,93
C(14)			-1,6	-1,70
C(15)			-1,3	-1,33
Me(19)	+8,0	+8,13		
Me(20)			+9,0	+7,94
C(15')			-0,9	-0,88

gefundenen ¹H-NMR-Daten der 3,6-Epoxy-Endgruppe stimmten mit denen der Literatur überein [14] [15]. Die Aufhebung der Molekülsymmetrie in **2** und **3** bewirkt erwartungsgemäss eine Änderung sämtlicher $\delta(\text{H})$ - und $\delta(\text{C})$ -Werte gegenüber denen für **1**. Die eindeutige Lokalisierung des Isomerisierungszentrums gelang durch Vergleich ausgewählter $\delta(\text{H})$ - und $\delta(\text{C})$ -Werte unter Berücksichtigung der von *Englert* erarbeiteten Verschiebungsdifferenz-Regeln [15]. Gemäss letzteren hat die Umwandlung eines (all-*E*)-Carotinoids in ein entsprechendes (mono-*Z*-), (di-*Z*-) oder (poly-*Z*-) Isomer typische (und daher diagnostisch relevante) Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta(Z) - \delta(\text{all-}E)$) zwischen den Resonanzen analoger, den Isomerisierungszentren benachbarter Kerne zur Folge. Dies gilt sowohl für $\delta(\text{H})$ als auch für $\delta(\text{C})$. Die Anwendung dieser Regeln auf ausgewählte Zentren der Cycloviolaxanthin-Isomere sowie ein Vergleich der erhaltenen $\Delta\delta$ -Werte mit den von *Englert* für (9*Z*-) und (13*Z*-) Isomere gefundenen Durchschnittswerte bewies zweifelsfrei die (9*Z*-) Konfiguration für **2** und die (13*Z*-) Konfiguration für **3**. Die relevanten Werte sind in der *Tabelle* zusammengefasst.

Das CD-Spektrum von (all-*E*-)Cycloviolaxanthin lässt auf dessen absolute Konfiguration (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*,5'*R*,6'*R*) schliessen [2]. Gemäss der Literatur ist bei Einführung einer ungeraden Anzahl (*Z*-) konfiguierter (C=C)-Bindungen in die Olefin-Kette eine signifikante Vorzeichenumkehr der $\Delta\epsilon$ -Werte im CD-Spektrum relativ zum entsprechenden (all-*E*-) Isomeren zu erwarten [16]. Diese Beobachtung trifft auch im Falle der beiden (*Z*-) Isomere **2** und **3** zu (s. *Fig. 3*).

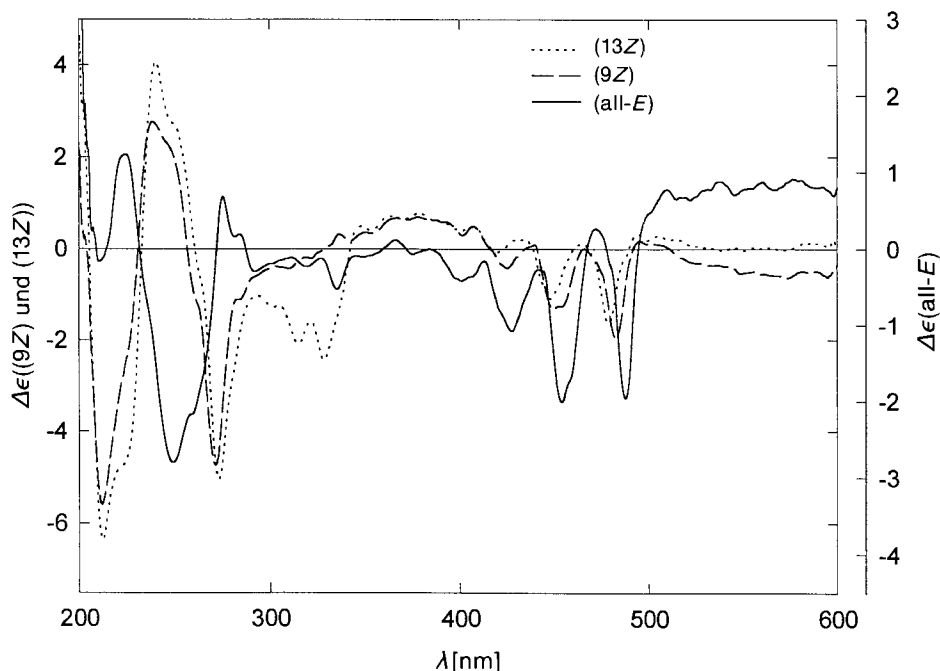


Fig. 3. CD-Spektren von (*all-E*)-Cycloviolaxanthin (**1**; —); (*9-Z*)-Cycloviolaxanthin (**2**; - - -) und (*13Z*)-Cycloviolaxanthin (**3**; ·····) in EPA (*Et*₂O/*isopentane*/*EtOH* 5:5:2) bei -180°

Wir danken dem Fonds OTKA T 006034 (Ungarischer Nationalfonds für Wissenschaft und Forschung), der Firma F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Des weiteren danken wir Frau Judith Kriszt, Frau Éva Nyers und Frau Magdalena Steiler vom Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität Pécs für ihre Mitarbeit bei den Aufarbeitungen und Trennungen sowie Frau Jofiane Kohler und Herrn Francis Müller von der Firma F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, für die Aufnahme und Diskussion der CD-Spektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Säulenchromatographie (SC): Trägermaterial CaCO₃ (Biogal, Ungarn). HPLC: Gynkotek-Pumpe M 480, Rheodyne-Injektor, Waters-991-PDA-Detektor, 300–500 nm; Kolonne: Chromsil-C18 (6 μm, 250 × 4,6 mm); Gradient-Elution mit A (12% H₂O/MeOH) und B (MeOH), d.h. 2 min 100% A, 3–16 min → A/B 1:1, 17–23 min → 100% B und 24–29 min 100% B; Flussgeschwindigkeit 1,2 ml/min; bei RT. UV/VIS-Spektren: Spektrophotometer Beckman DU-65; in C₆H₆, λ_{max} in nm. CD-Spektren: Jobin-Yvon-Dichrograph-6, in EPA (*Et*₂O/*Isopentane*/*EtOH* 5:5:2) bei RT. und -180° ; λ(Δε) in nm. NMR-Spektren: Bruker-DRX-400-Spektrometer (400,13 MHz für ¹H und 100,62 MHz für ¹³C); in CDCl₃ bei RT.

2. *Iod-katalysierte Photoisomerisierung*. Unter N₂ wurden 30,0 mg (*all-E*)-Cycloviolaxanthin (**1**; Schmp. 193–194°; Reinheit (HPLC): > 95%) in 300 ml Benzol in Anwesenheit von 0,6 mg I₂ (2%) 40 min bei diffusem Tageslicht isomerisiert [9] [10]. Das Quasi-Gleichgewicht-Gemisch wurde mit 10% wässr. Na₂S₂O₃-Lsg. I₂-frei gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand wurde in 400 ml Benzol/Hexan 1:3 aufgenommen und über fünf Säulen (je 6 × 30 cm) mit Benzol/Hexan 1:3 chromatographiert [17]. Dabei entwickelte sich folgendes Fraktionenmuster: Fr. 1: 2 mm hellgelb (unbekannt), 10 mm Zwischenzone, 3 mm hellgelb (unbekannt),

5 mm Zwischenzone; *Fr. 2*: 50 mm gelb (1), 10 mm Zwischenzone; *Fr. 3*: 10 mm hellgelb (Gemisch von (di-*Z*)-Isomeren des Cycloviolaxanthin), 10 mm Zwischenzone; *Fr. 4*: 60 mm hellgelb (2/3). Nach der Aufarbeitung gemäss [17] wurde der aus *Fr. 4* extrahierte Farbstoff mit 1,5% Aceton/Hexan erneut chromatographiert. Dabei erhielt man folgendes Fraktionemuster: 30 mm Zwischenzone; *Fr. 4.1*: 5 mm blassgelb (unbekannt), 15 mm Zwischenzone; *Fr. 4.2*: 50 mm gelb (2), 10 mm Zwischenzone; *Fr. 4.3*: 30 mm gelb (3).

3. *Thermische Isomerisierung*. Das aus *Fr. 2* gewonnene (all-*E*)-Cycloviolaxanthin (1) wurde in 250 ml Benzol 2 h unter N₂ und Lichtausschluss refluxiert [9] [12] [13]. Nach Abkühlen wurde das Quasi-Gleichgewicht-Gemisch eingedampft, der Rückstand in 1,5% Aceton/Hexan aufgenommen und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch über fünf Säulen (je 6 × 30 cm) chromatographiert. Man erhielt folgendes Fraktionemuster: 10 mm Zwischenzone; *Fr. 2.1*: 3 mm blassgelb (unbekannt), 15 mm Zwischenzone; *Fr. 2.2*: 30 mm gelb (1); *Fr. 2.3*: 6 mm hellgelb (unbekannt), 15 mm Zwischenzone; *Fr. 2.4*: 8 mm hellgelb (Gemisch von (di-*Z*)-Isomeren des Cycloviolaxanthins), 5 mm Zwischenzone; *Fr. 2.5*: 15 mm gelb (3). Nach Aufarbeitung gemäss [17] der *Fr. 2* (1), *Fr. 4.2* (2), 2.4 bzw. 3 (vereinigt) und 2.5 (3) wurden zuerst die Zielverbindungen 2 bzw. 3, dann 1 und das Gemisch von (di-*Z*)-Isomeren durch Übersichten der heissen benzolischen Lsg. mit Hexan kristallisiert.

4. (all-*E*)-Cycloviolaxanthin (1): 10 mg, hellrote, polarisierende Nadeln und Lanzen. Schmp. 178–179°. Reinheit (HPLC): > 95%. UV/VIS (C₆H₆): 427, 453, 483 (*Fig. 1* und 2). CD (EPA, RT.): 237 (–0,80); 274 (0,81); 331 (–1,03); 417 (–1,13); 425 (–0,82); 446 (–1,84); 460 (–0,98); 472 (–1,80). CD (EPA, –180°): 208,5 (–0,25); 214,5 (–0,24); 224,5 (1,18); 248,5 (–2,87); 262,5 (–2,20); 268 (–1,46); 275,5 (0,80); 280,5 (–0,03); 284 (0,39); 335,5 (–0,59); 420 (–0,89); 421,5 (–0,70); 427,5 (–1,24); 441,5 (–0,22); 451 (–2,28); 456,5 (–1,82); 471,5 (0,29); 483 (–0,87); 487 (–2,54); s. *Fig. 3*. CD (Dioxan, mdeg, qual., RT.): s. *Figur* in [2]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,88 (s, Me(17,17')); 1,21 (s, Me(18,18')); 1,43 (s, Me(16,16')); 1,61 (*d*, *J*_{gem} = 11,5, H_{eq}-C(2,2')); 1,67 (*d*, *J*_{gem} = 12,1, H_{eq}-C(4,4')); 1,84 (*ddd*, *J*_{gem} = 11,5, *J*(2ax,3) = 5,9, *J*(2ax,4ax) = 2,1, H_{ax}-C(2,2')); 1,95 (s, Me(19,19')); 1,96 (s, Me(20,20')); 2,05 (*ddd*, *J*_{gem} = 12,0, *J*(4ax,3) = 6,2, *J*(4ax,2ax) = 2,2, H_{ax}-C(4,4')); 4,39 (*t'*, *J*(3,2ax) = *J*(3,4ax) = 6,0, H-C(3,3')); 5,74 (*d*, *J*(7,8) = 16,0, H-C(7,7')); 6,20 (*d*, *J*(10,11) = 11,4, H-C(10,10')); 6,26 (*m*, H-C(14,14')); 6,36 (*d*, *J*(12,11) = 14,9, H-C(12,12')); 6,37 (*d*, *J*(7,8) = 15,9, H-C(8,8')); 6,62 (*dd*, *J*(11,10) = 11,4, *J*(11,12) = 14,9, H-C(11,11'), und *m*, H-C(15,15')). ¹³C-NMR (100,61 MHz, CDCl₃): 12,81 (C(20,20'¹)); 12,85 (C(19,19'¹)); 25,73 (C(17,17')); 31,60 (C(18,18')); 32,17 (C(16,16')); 44,01 (C(1,1')); 47,75 (C(4,4')); 48,53 (C(2,2')); 75,37 (C(3,3')); 82,50 (C(5,5')); 91,66 (C(6,6')); 122,84 (C(7,7')); 124,83 (C(11,11')); 130,11 (C(15,15')); 131,62 (C(10,10')); 132,67 (C(14,14')); 134,77 (C(8,8')); 134,89 (C(9,9')); 136,43 (C(13,13')); 137,81 (C(12,12')). Frühere ¹H-NMR-Daten in [2].

5. (9*Z*)-Cycloviolaxanthin (2): 4,5 mg, rote, polarisierende Mikrokristalle. Schmp. 87–89°. Reinheit (HPLC): > 95%. UV/VIS (C₆H₆): 321, 334,5, 423, 447, 477,5; *Q* = 10,88 (*Fig. 2*). CD (EPA, RT.): 210 (–1,51), 234,5 (3,64), 269 (–3,53), 328 (1,35), 472 (–1,50). CD (EPA, –180°): 221,5 (–5,76), 239 (2,83), 270 (–5,33); 446 (–1,55), 467 (0,05), 482,5 (2,28); s. *Fig. 3*. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,88 (s, Me(17')); 1,21 (s, Me(18')); 1,23 (s, Me(18)); 1,43 (s, Me(16')); 1,44 (s, Me(16)); 1,61 (*d*, *J*_{gem} = 11,5, H_{eq}-C(2')); 1,63 (*d*, *J*_{gem} = 11,5, H_{eq}-C(2)); 1,67 (*d*, *J*_{gem} = 12,1, H_{eq}-C(4')); 1,69 (*d*, *J*_{gem} = 12,0, H_{eq}-C(4)); *ca.* 1,85 (*ddd*, *J*_{gem} = 11,5, *J*(2'ax,3') = 5,9, *J*(2'ax,4'ax) = 2,7, H_{ax}-C(2')); *ca.* 1,86 (*ddd*, *J*_{gem} = 11,5, *J*(2ax,3) = 5,6, *J*(2ax,4ax) = 2,4, H_{ax}-C(2)); 1,95 (s, Me(19,19')); 1,952 (s, Me(19)); 1,96 (s, Me(20')); 1,97 (s, Me(20)); *ca.* 2,06 (*ddd*, *J*_{gem} = 12,1, *J*(4'ax,3') = 5,8, *J*(4'ax,2'ax) = 2,7, H_{ax}-C(4')); *ca.* 2,07 (*ddd*, *J*_{gem} = 12,0, *J*(4ax,3) = 5,8, *J*(4ax,2ax) = 2,4, H_{ax}-C(4)); 4,39 (*t'*, *J*(3',2'ax) = 5,9, *J*(3',4'ax) = 5,8, H-C(3')); 4,43 (*t'*, *J*(3,2ax) = 5,6, *J*(3,4ax) = 5,8, H-C(3)); 5,73 (*d*, *J*(7',8') = 15,8, H-C(7')); 5,77 (*d*, *J*(7,8) = 15,8, H-C(7)); 6,07 (*d*, *J*(10,11) = 11,4, H-C(10)); 6,20 (*d*, *J*(10',11') = 11,5, H-C(10')); *ca.* 6,23 (*m*, H-C(14)); *ca.* 6,26 (*m*, H-C(14')); 6,28 (*d*, *J*(12,11) = 14,8, H-C(12)); 6,36 (*d*, *J*(12',11') = 15,0, H-C(12')); 6,37 (*d*, *J*(8',7') = 15,8, H-C(8')); 6,89 (*d*, *J*(8,7) = 15,8, H-C(8)); *ca.* 6,59 (*m*, H-C(15')); 6,61 (*dd*, *J*(11',10') = 11,5, *J*(11',12) = 15,0, H-C(11')); *ca.* 6,63 (*m*, H-C(15)); 6,78 (*dd*, *J*(11,10) = 11,4, *J*(11,12) = 14,8, H-C(11)). ¹³C-NMR (100,62 MHz, CDCl₃): 12,83 (C(19')); 12,97 (C(20'¹)); 13,04 (C(20'¹)); 20,98 (C(19)); 25,72 (C(16')); 25,77 (C(16)); 31,59 (C(18')); 31,67 (C(18)); 32,16 (C(17')); 32,27 (C(17)); 43,86 (C(1)); 43,98 (C(1')); 47,68 (C(4)²); 47,72 (C(4)²); 48,46 (C(2)³); 48,51 (C(2)³); 75,36 (C(3')); 75,42 (C(3)); 82,37 (C(5)); 82,49 (C(5')); 91,63 (C(6)⁴); 91,73 (C(6)⁴); 122,78 (C(7')); 123,79 (C(11)); 124,73 (C(11')); 127,04 (C(8)); 129,86 (C(15)); 130,10 (C(15')); 130,17 (C(10)); 131,60 (C(10')); 132,37 (C(14)); 132,68 (C(14')); 133,29 (C(9)); 134,70 (C(9')); 134,87 (C(8)); 136,26 (C(13)); 136,56 (C(13')); 137,10 (C(12)); 137,81 (C(12)).

¹)²)³)⁴) Zuordnung jeweils paarweise vertauschbar.

6. (13Z)-Cycloviolaxanthin (3): 6,3 mg, hellrote, polarisierende, feine Nadeln. Schmp. 152°. Reinheit (HPLC): > 95%. UV/VIS (C₆H₆): 323, 336, 420, 445,5, 475; $Q = 2,14$ (Fig. 2). CD (EPA, RT.): 210 (–4,01), 237,5 (2,64), 270 (–6,91), 330 (6,94), 434,5 (–4,31), 452,5 (–2,30), 467 (–4,12); CD (EPA, –180°): 212 (–6,49), 241 (4,29), 272,5 (–5,68), 294,5 (–1,01), 329 (–2,67), 449,5 (–1,19), 464 (0,11), 478,5 (–1,90), s. Fig. 3. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,883 (s, Me(17')); 0,89 (s, Me(17')); 1,21 (s, Me(18')); 1,22 (s, Me(18)); 1,43 (s, Me(16')); 1,44 (s, Me(16)); 1,61 (d, $J_{gem} = 11,5$, H_{eq}–C(2)); 1,62 (d, $J_{gem} = 11,5$, H_{eq}–C(2')); 1,67 (d, $J_{gem} = 12,1$, H_{eq}–C(4)); 1,68 (d, $J_{gem} = 12,0$, H_{eq}–C(4')); ca. 1,85 (ddd, $J_{gem} = 11,5$, $J(2ax,3) = 5,9$, $J(2ax,4ax) = 2,8$, H_{ax}–C(2)); ca. 1,85 (ddd, $J_{gem} = 11,5$, $J(2'ax,3) = 5,9$, $J(2'ax,4'ax) = 2,8$, H_{ax}–C(2')); 1,95 (s, Me(19'), Me(20')); 1,98 (s, Me(20)); ca. 2,06 (ddd, $J_{gem} = 12,1$, $J(4ax,3) = 5,7$, $J(4ax,2ax) = 2,8$, H_{ax}–C(4)); ca. 2,06 (ddd, $J_{gem} = 12,0$, $J(4'ax,3') = 5,7$, H–C(3')); 4,40 (t', $J(3,2ax) = 5,9$, $J(3,4ax) = 5,7$, H–C(3)); 5,73 (d, $J(7',8') = 16,0$, H–C(7')); 5,76 (d, $J(7,8) = 16,0$, H–C(7)); 6,10 (d, $J(14,15) = 12,1$, H–C(14)); 6,20 (d, $J(10',11') = 11,4$, H–C(10')); 6,24 (d, $J(10,11) \approx 11$, H–C(10)); 6,26 (d, $J(14',15') \approx 12$, H–C(14')); 6,37 (d, $J(12',11') = 14,8$, H–C(12')); 6,37 (d, $J(8',7') = 16,0$, H–C(8')); 6,39 (d, $J(8,7) = 16,0$, H–C(8)); 6,56 (dd, $J(15,15') = 13,8$, $J(15',14') \approx 12$, H–C(15')); 6,62 (dd, $J(11',10') = 11,4$, $J(11',12') = 14,8$, H–C(11')); 6,63 (dd, $J(11,10) \approx 11,2$, $J(11,12) = 15,1$, H–C(11)); 6,87 (d, $J(12,11) = 15,1$, H–C(12)); 6,79 (dd, $J(15,14) = 12,1$, $J(15,15') = 13,8$, H–C(15)). ¹³C-NMR (100,62 MHz, CDCl₃): 12,77 (C(19)¹); 12,83 (C(20)¹); 12,89 (C(19)¹); 20,75 (C(20)); 25,72 (C(16,16')); 31,58 (C(18,18')); 32,15 (C(17,17')); 43,97 (C(1,1')); 47,70 (C(4,4')); 48,50 (C(2,2')); 75,36 (C(3')); 75,37 (C(3)); 82,47 (C(5,5')); 91,62 (C(6,6')); 122,73 (C(7')); 123,19 (C(7)); 124,65 (C(11')); 126,16 (C(11)); 128,78 (C(15)); 129,23 (C(15')); 129,53 (C(12)); 130,97 (C(14)); 131,49 (C(10)); 131,60 (C(10')); 132,51 (C(14')); 134,64 (C(9,9')); 134,77 (C(8')); 135,50 (C(13)); 136,23 (C(13')); 137,82 (C(8)); 137,82 (C(12')).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Deli, P. Molnár, Z. Matus, G. Tóth, A. Steck, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1435.
- [2] J. Deli, P. Molnár, G. Tóth, A. Baumeler, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 819.
- [3] D. Kull, H. Pfander, 'List of New Carotenoids', in 'Carotenoids', Eds. G. Britton, S. Liaaen-Jensen und H. Pfander, Birkhäuser Verlag, Basel, 1994, Vol. 1A, S. 295–317.
- [4] a) R. K. Müller, K. Bernhard, H. Meyer, A. Rüttimann, M. Vecchi, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1654; b) G. Englert, M. Vecchi, *ibid.* **1980**, *63*, 1711; c) M. Vecchi, G. Englert, R. Mauer, V. Meduna, *ibid.* **1981**, *64*, 2746.
- [5] J. M. Clough, G. Pattenden, *J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 3011.
- [6] a) P. Molnár, J. Szabolcs, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 623; b) P. Molnár, J. Szabolcs, L. Radics, *ibid.* **1986**, *25*, 195.
- [7] a) H. J. Nelis, M. M. van Steenberge, M. F. Lefevère, P. de Leenheer, *J. Chromatogr.* **1986**, *353*, 295; b) J. A. Haugan, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1359; c) U. Hengartner, K. Bernhard, K. Meyer, G. Englert, E. Glinz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1848.
- [8] J. Szabolcs, 'Plant Carotenoids', in 'Carotenoids, Chemistry and Biology', Eds. N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth und R. F. Taylor, Plenum Press, New York, 1989, S. 39–58.
- [9] L. Zechmeister, 'Cis-Trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Aryl-polyenes', Springer Verlag, Wien, 1962.
- [10] P. Molnár, J. Szabolcs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 261.
- [11] J. A. Haugan, S. Liaaen-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2245.
- [12] P. Molnár, 'Konfigurationsbestimmung von Mono- und di-cis-Carotinoiden, Isolierung neuer Carotinoide und Kinetik der (E/Z)-Isomerisierung', Dissertation, Pécs, 1988.
- [13] P. Molnár, Z. Matus, J. Szabolcs, T. Körtvélyesi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] J. Deli, Z. Matus, P. Molnár, G. Tóth, Z. Décsy, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 952.
- [15] G. Englert, 'NMR Spectroscopy', in 'Carotenoids', Eds. G. Britton, S. Liaaen-Jensen und H. Pfander, Birkhäuser Verlag, Basel, 1995, Vol. 1B, S. 147–260.
- [16] R. Buchecker, K. Noack, 'Circular Dichroism', in 'Carotenoids', Eds. G. Britton, S. Liaaen-Jensen und H. Pfander, Birkhäuser Verlag, Basel, 1995, Vol. 1B, S. 63–116.
- [17] P. Molnár, J. Szabolcs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1979**, *99*, 155.