

68. C₄₅- und C₅₀-Carotinoide

4. Mitteilung¹⁾

Synthese von optisch aktiven cyclischen C₂₀-Bausteinen und von (2*R*,2'*R*)-2,2'-Bis(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)- β,β -carotin (= *C.p.* 450)²⁾

von Heinz Wolleb³⁾ und Hanspeter Pfander*

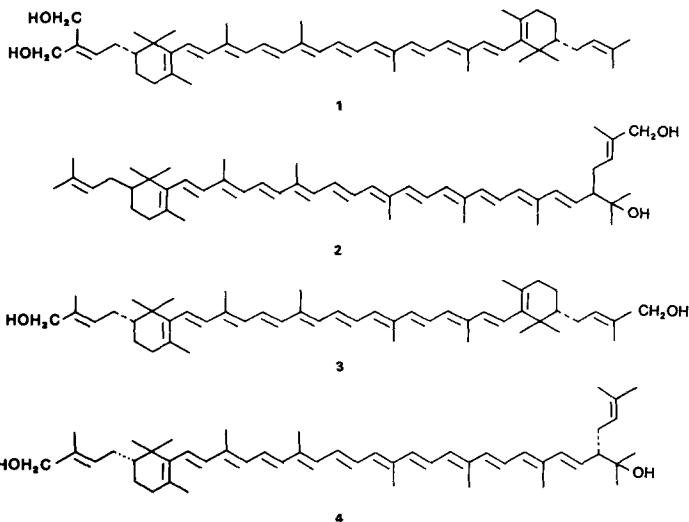
Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

(14.II.86)

C₄₅- and C₅₀-Carotenoids: Synthesis of Optically Active Cyclic C₂₀-Building Blocks and of (2*R*,2'*R*)-2,2'-Bis(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)- β,β -carotene (= *C.p.* 450)

The synthesis of the optically active C₂₀-building blocks (*R*)-**26** and (*R*)-**39** and of the optically active cyclic C₅₀-carotenoid *C.p.* 450 (**3**) starting from (–)- β -pinene is reported.

Einleitung. – Nach *Straub* [2] sind 13 natürliche cyclische C₅₀-Carotinoide bekannt. Für die zwei aus *Corynebacterium poinsettiae* isolierten C₅₀-Carotinoide *C.p.* 450 und *C.p.* 473 wurden die Strukturen **1** und **2** postuliert [3] [4]. Neuere Untersuchungen zeigten, dass



¹⁾ 3. Mitteilung: s. [1a].

²⁾ Teilweise vorgetragen am 7th International Symposium on Carotenoids, München, 1984 [1b].

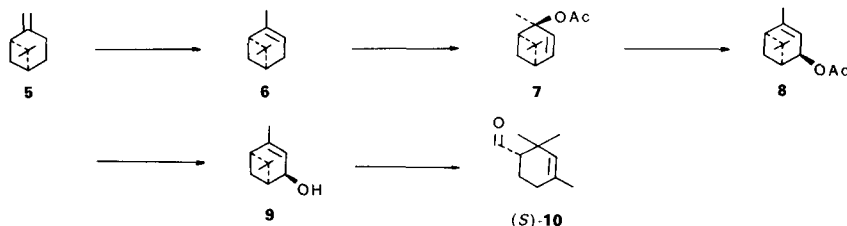
³⁾ Teil der Dissertation von H. Wolleb, Bern, 1985.

dem *C.p.* 450 die Struktur des (2*R*,2'*R*)-2,2'-Bis(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)- β,β -carotins (**3**) zukommt [5][6], während *C.p.* 473 die Struktur von (2*R*,2'*S*)-3',4'-Didehydro-1',2'-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)-2'-(3-methyl-2-butenyl)- β,Ψ -carotin-1'-ol (**4**) aufweist [5–7]. Über die Synthese von optisch inaktivem *C.p.* 450 wurde kürzlich berichtet [8].

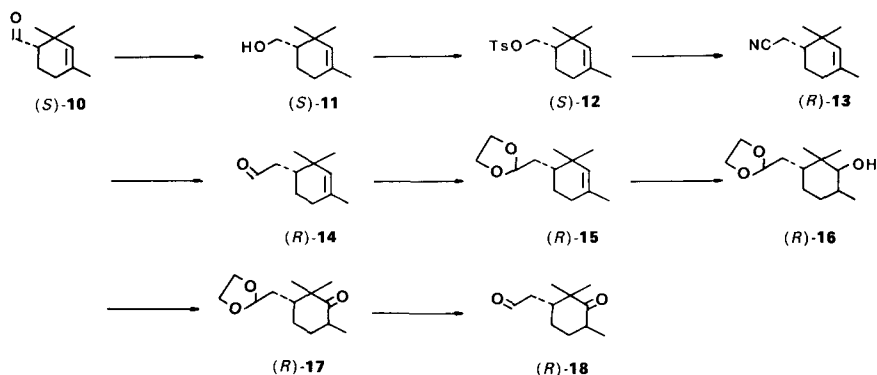
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese von zwei optisch aktiven, in 2-Stellung substituierten C_{20} -Bausteinen mit einer β -Endgruppe und über die Synthese des C_{50} -Carotinoids **3** ausgehend von (–)- β -Pinen. Arbeiten zur Synthese des C_{50} -Carotinoids **4** sind zur Zeit im Gang.

Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Synthese des optisch aktiven C_{11} -Bausteins (R)-18.* Die Herstellung von (R)-**18**, dem Schlüsselbaustein zu den beiden C_{20} -Bausteinen, erfolgte ausgehend von (–)- β -Pinen (**5**; *Schema 1*). Die Isomerisierung von (–)- β -Pinen (**5**) zu (–)- α -Pinen (**6**) gelang nach Brown [9] (86% Ausbeute; 96,8% isomerenrein nach GC), welches nach Cooper [10] mit $Pb(OAc)_4$ zum (+)-(cis-Pin-3-en-2-yl)ester **7** (48%) umgesetzt wurde. Die Umlagerung zum (–)-*trans*-Verbenylester **8** (99%) erfolgte nach Witham [11]. Die anschliessende Reduktion mit $LiAlH_4$ nach Cooper [10] ergab (–)-*trans*-Verbenol (**9**; 98%), welches nach Escher [12] zum Aldehyd (S)-**10** (31%) pyrolysiert wurde. Der Aldehyd (S)-**10** wurde mit $NaBH_4$ zum Alkohol (S)-**11** reduziert (97%; *Schema 2*). Zur Bestimmung der optischen Reinheit wurde (S)-**11** und auf der Stufe von (S)-**10** teilweise racemisiertes **11** mit (–)-Camphanoylchlorid verestert. Eine GC-Analyse der Diastereoisomeren zeigte, dass (S)-**11** eine optische Reinheit von > 90% besass, während das eingesetzte, käufliche (–)- β -Pinen (**5**) 92% optisch rein war. Die Überführung von **5** zu (S)-**11** hatte also lediglich einen kleinen Verlust an optischer

Schema 1

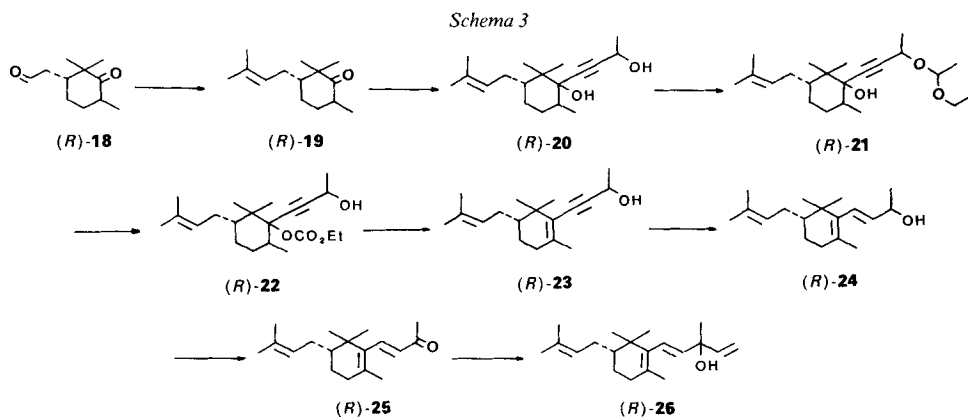


Schema 2



Reinheit zur Folge, welcher nicht weiter untersucht wurde. Der Alkohol wurde mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin zum Toluolsulfonsäureester (*S*)-**12** (91%) verestert, welcher sich mit NaCN in DMF bei 70° in das Nitril (*R*)-**13** (82%) überführen liess. Die Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Hexan bei –60° ergab den gewünschten Aldehyd (*R*)-**14** (93%). Die Acetalisierung von (*R*)-**14** mit Ethylenglycol und einer katalytischen Menge von Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) in Benzol führte zu (*R*)-**15** (95%). Hydroborierung von (*R*)-**15** mit Boran · Dimethylsulfid und Oxidation des intermediären Borans mit H₂O₂/NaOH ergaben den sekundären Alkohol (*R*)-**16** (95%), welcher anschliessend durch Collins-Oxidation zum Keton (*R*)-**17** umgesetzt wurde (82%). Die Hydrolyse des Acetals in wässrigem Aceton in Gegenwart katalytischer Mengen PPTS führte in 99% Ausbeute zum Ketoaldehyd (*R*)-**18**.

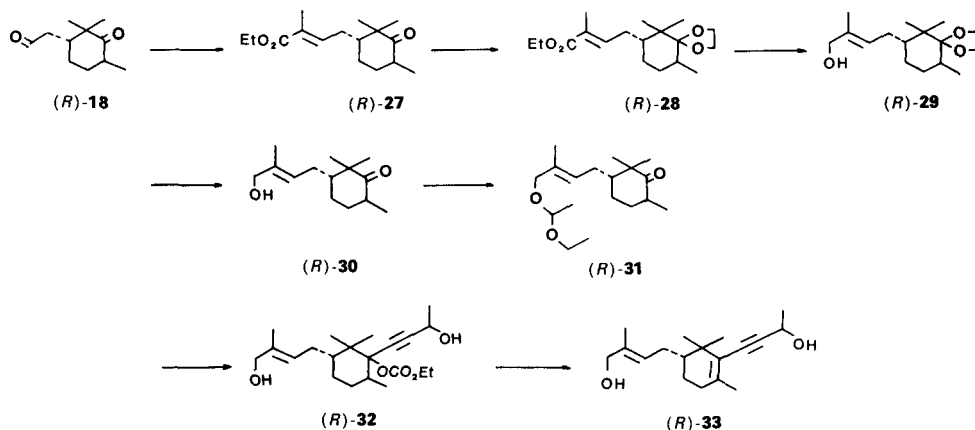
2. *Synthese des optisch aktiven C₂₀-Bausteins (R)-26*. Zur Verlängerung des Aldehyds (*R*)-**18** um eine C₃-Einheit wurde die Wittig-Reaktion gewählt. Die Umsetzung von Isopropyl(triphenyl)phosphonium-iodid [13] mit (*R*)-**18** in THF mit BuLi als Base ergab das gewünschte Prenylderivat (*R*)-**19** in 49% Ausbeute (*Schema 3*). Die Verlängerung



um eine C₄-Einheit zum Diol (*R*)-**20** erfolgte mit 3-Butin-2-ol [14]. Nach dem Schützen der sekundären OH-Gruppe mit Ethyl(vinyl)ether und CF₃COOH als Katalysator wurde (*R*)-**21** in THF mit BuLi deprotoniert und das Alkoholat mit ClCOOEt zum Carbonat umgesetzt. Hydrolyse des Acetals mit HCl/H₂O führte dann zum Hydroxycarbonat (*R*)-**22**. Letzteres wurde mit PPTS in DMF bei 80° zum Alkohol (*R*)-**23** (40% bzgl. (*R*)-**19**) umgesetzt [15]. Der Propargylalkohol konnte mit LiAlH₄ in siedendem THF zum (*E*)-Allylalkohol (*R*)-**24** (95%) reduziert werden [14]. Anschliessende Oxidation mit MnO₂ in Et₂O ergab das 2-Prenyl-β-ionon (*R*)-**25** (95%). Die Grignard-Reaktion mit Vinylmagnesium-bromid in THF bei 0° ergab daraus den gewünschten optisch aktiven Baustein (*R*)-**26** (83%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

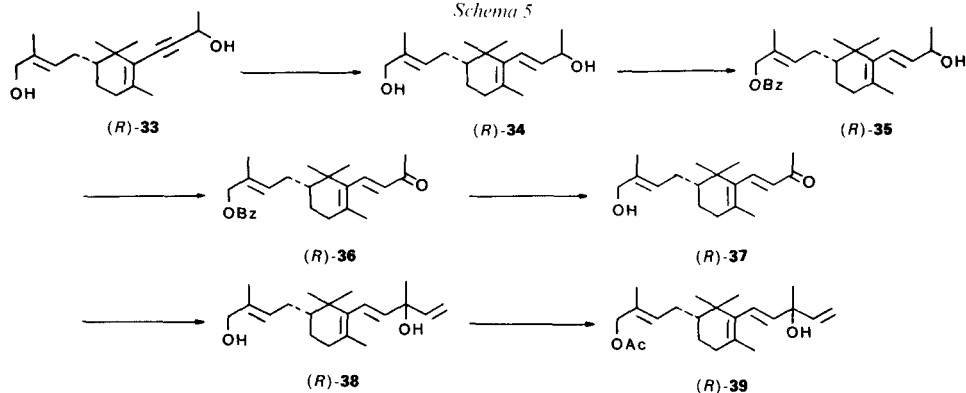
3. *Synthese des optisch aktiven C₂₀-Bausteins (R)-39*. Ausgehend vom Aldehyd (*R*)-**18** wurde mit dem C₃-Horner-Reagenz Ethyl-2-(diethoxyphosphoryl)propionat [16] und NaOEt als Base bei RT. (*R*)-**27** (78%) erhalten (*Schema 4*), wobei DC und ¹H-NMR bewiesen, dass nur das (*E*)-Isomere entstanden war. Die Acetalisierung von (*R*)-**27** mit Ethylenglycol in Benzol mit TsOH als Katalysator ergab das gewünschte Acetal (*R*)-**28**,

Schema 4



welches mit LiAlH_4 in abs. Et_2O zum Alkohol $(R)\text{-29}$ reduziert wurde. Die Hydrolyse der Schutzgruppe erfolgte in siedendem, wässrigem Aceton mit TsOH als Katalysator zum Hydroxyketon $(R)\text{-30}$ (84% bzgl. $(R)\text{-27}$). Die OH-Gruppe wurde mit Ethyl(vinyl)ether und CF_3COOH als Katalysator als Acetal geschützt. Das so erhaltene Keton $(R)\text{-31}$ wurde mit dem als (1-Ethoxyethyl)ether geschützten 3-Butin-2-ol um eine C_4 -Einheit verlängert und das intermediäre tertiäre Alkoholat mit ClCOOEt zum Carbonat umgesetzt. Die Hydrolyse der Acetale mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ führte dann zum Carbonat $(R)\text{-32}$, welches mit PPTS in DMF bei 80° zum Alkohol $(R)\text{-33}$ (60% bzgl. $(R)\text{-30}$) umgesetzt wurde [15]. Der Propargylalkohol konnte mit LiAlH_4 in THF zum (E) -Allylalkohol $(R)\text{-34}$ reduziert werden (95%; Schema 5) [14]. Die Veresterung der primären OH-Gruppe mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 4° führte nach Chromatographie zu $(R)\text{-35}$ (72%). Die anschliessende Oxidation des sekundären Allylalkohols mit MnO_2 in Et_2O ergab das Keton $(R)\text{-36}$ (95%). Der Benzoesäureester $(R)\text{-36}$ wurde mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ bei RT. zum Hydroxyketon $(R)\text{-37}$ (82%) umgesetzt. Die Grignard-Reaktion von $(R)\text{-37}$ mit Vinylmagnesium-bromid in THF bei 0° ergab das Diol $(R)\text{-38}$ (80%) und die Acety-

Schema 5



Struktur. Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit den Daten von [5] und [17] überein. Im UV/VIS-Spektrum ist die Lage der Maxima (477, 449 und 426 nm) und das Erscheinungsbild identisch mit demjenigen von β,β -Carotin. Im MS unterstützt das intensive Signal des Moleküliions M^+ bei m/z 704 den Strukturvorschlag. Das CD-Spektrum von **3** (*Figur*), gemessen bei -160° , zeigt charakteristische positive Maxima 351, 248 und 206 nm, während die negativen Maxima bei 288 und 223 nm liegen. Aus dem Vergleich mit dem CD-Spektrum von natürlichem **3** [4] kann geschlossen werden, dass das natürliche *C.p.* 450 die (2*R*,2'*R*)-Konfiguration besitzt. Somit wurde für die Konfiguration des C_{50} -Carotinoids **3** ein eindeutiger Beweis geliefert.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt den Herren Drs. G. Englert, K. Noack und W. Vetter und Herrn W. Meister für die Aufnahme von Spektren sowie Frau V. Meyer für die Mithilfe bei HPLC-Trennungen. Ferner danken wir dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium an H. Wolleb.

Experimenteller Teil

Allgemeines. C_{10} -Dialdehyd wurde uns freundlicherweise von der Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, überlassen. Die übrigen Reagenzien wurden käuflich erworben (Fa. Fluka, Merck und EGA-Chemie). Lsgm. wurden nach den üblichen Methoden [18] destilliert, HPLC-Lsgm. von Merck und Ventron erworben. Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 60, 0,063–0,200 mm; Merck-Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm (für 'flash'-Chromatographie); Camag-Aluminium-oxid. HPLC: Pumpen, Altex 110A; Detektor, Uvikon LCD 725; Schreiber, W + W Tarkan 600. DC: Merck-DC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F_{254} . Schmp.: Bestimmungsapparat nach Tottoli, die Werte wurden in offenen Kapillaren gemessen und sind korrigiert. $[\alpha]_D$: Polarimeter Perkin-Elmer 241. UV/VIS-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer 554, Angabe von λ_{max} in nm. CD-Spektren: Dichrograph II (Jobin-Yvon); Angabe der Wellenlänge in nm ($\Delta\epsilon$); EPA: Et_2O /Isopentan/ EtOH 5:5:2. IR-Spektren: Perkin-Elmer 399 B, Angaben in cm^{-1} . ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz, Varian EM 360 L; 400 MHz, Bruker-Spektrospin WH 400; chemische Verschiebung δ in ppm bezüglich TMS ($= 0$ ppm); Kopplungskonstanten J in Hz. MS: Varian-MAT CH-7A mit direkter Probeneinführung, Ionisationsenergie 70 V; Angabe von m/z (% relative Intensität).

(–)- α -Pinen (**6**). Nach [9] wurde aus (–)- β -Pinen (**5**; $[\alpha]_D^{25} = -20,9^\circ$ (in Substanz), 92% e.e. [19]) in 86% Ausbeute (–)- α -Pinen (**6**) erhalten (96,8%; isomerenrein nach GC).

(+)-Essigsäure-(cis-pin-3-en-2-yl)ester (= Essigsäure-(2-endo,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-exo-yl)-ester; **7**). Nach [10]: Zur Aufarbeitung wurde auf RT. abgekühlt, abfiltriert, mit 150 g Na_2CO_3 versetzt, 15 min bei RT. gerührt, abfiltriert und das Lsgm. abgedampft. Destillation des Rückstandes i.HV. ergab **7** (48% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit (Sdp. $63\text{--}65^\circ/6 \cdot 10^{-3}$ Torr).

(–)-Essigsäure-(trans-verbenyl)ester (= Essigsäure-(4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-exo-yl)ester; **8**). Nach [11]: 99% Rohausbeute an **8** (für Weiterverarbeitung rein genug).

(–)-trans-Verbenol (= 4,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-exo-ol; **9**). Nach [10]: 98% Rohausbeute an **9** (für Weiterverarbeitung rein genug).

(*S*)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd ((*S*)-**10**). Nach [12]: Rohausbeute 31%, wobei das Produkt ohne Destillation weiterverwendet wurde. Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/ AcOEt 15:1) chromatographiert: $[\alpha]_D^{25} = -55,3^\circ$ ($c = 1,31$, CHCl_3).

(*S*)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-methanol ((*S*)-**11**). Zu einer Lsg. von 20,66 g (0,136 mol) (*S*)-**10** in 400 ml abs. EtOH wurden bei 0° portionenweise 3,87 g (0,102 mol) NaBH_4 gegeben und dann 1 h bei RT. gerührt. Nach der Zugabe von 300 ml H_2O wurde das EtOH i.RV. abdestilliert und die H_2O -Phase mit CH_2Cl_2 ausgezogen. Die org. Phase wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. und H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft: 20,2 g (97%) rohes (*S*)-**11** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/ AcOEt 4:1) chromatographiert. $[\alpha]_D^{25} = -37,5^\circ$ ($c = 1,18$, CHCl_3). IR (CHCl_3): 3620m, 3580–3300w, 3000m, 2960s, 2930s, 1475m, 1450m, 1385m, 1375m, 1360m, 1200s. ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): 0,77, 1,00 (2s, 2 $\text{CH}_3\text{--C}(2)$); 1,60 (s, $\text{CH}_3\text{--C}(4)$); 0,80–2,30 (m, 5 H); 2,77 (s, OH); 3,10–4,00 (m, CH_2OH); 5,00 (s, H–C(3)). MS: 155 (2, $M^+ + 1$), 154

(22, M^+), 139 (32, $M^+ - 15$), 136 (13), 123 (84, $M^+ - 15 - 18$), 121 (68), 105 (22), 96 (36), 93 (63), 81 (100), 79 (35), 67 (27), 55 (22).

(-)-*Camphansäure*-[(*S*)-2,2,4-trimethyl-3-cyclohexen-1-methyl]ester. Eine Lsg. von 0,32 g (2,08 mmol) (*S*)-**11** und 0,90 g (4,16 mmol) (-)-Camphanoyl-chlorid in 20 ml Pyridin wurde 14 h bei 0° gerührt. Das Gemisch wurde auf 50 ml Eis/H₂O gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phase mit 2N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i.R.V. eingedampft: 0,72 g. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung für die GC-Analyse (*Silar 10C*, 36 m, FI-Detektor, 1,5 atm He, Injektor 40–280°, Säulentemp. 130–200° mit 0,5°/min) verwendet: optische Reinheit 90,3%.

p-Toluolsulfonsäure-[(*S*)-2,2,4-trimethyl-3-cyclohexen-1-methyl]ester ((*S*)-**12**). Eine Lsg. von 21,6 g (0,14 mol) (*S*)-**11** in 200 ml Pyridin wurde auf 0° gekühlt, portionenweise mit 40,1 g (0,21 mol) TsCl versetzt und 2 h bei 0° gerührt. Das Gemisch wurde auf 200 ml Eis/H₂O gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phasen wurden mit 2N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 39,4 g (91%) (*S*)-**12** als gelbes Öl (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert, $[\alpha]_D^{25} = -16,7^\circ$ ($c = 0,98$, CHCl₃). IR (Film): 2960m, 2920m, 1595w, 1450m, 1360s, 1190s, 1175s, 1095m, 1020w, 960s. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,75, 0,95 (2s, 2 CH₃-C(2)); 1,60 (s, CH₃-C(4)); 1,60–2,10 (m, 5 H); 2,45 (s, CH₃C₆H₄); 3,30–4,35 (m, TsOCH₂); 4,97 (s, H-C(3)); 7,20–8,00 (m, 4 arom. H). MS: 155 (2), 136 (63), 121 (100), 107 (14), 96 (12), 93 (43), 92 (16), 91 (17), 81 (11).

(*R*)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-acetonitril ((*R*)-**13**). Eine Lsg. von 41,2 g (0,13 mol) (*R*)-**12** und 19,7 g (0,39 mol) NaCN in 350 ml DMF wurde 23 h bei 70° gerührt. Das Gemisch wurde auf RT. abgekühlt, auf 400 ml Et₂O gegossen, 5mal mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rückstandes i.H.V. ergab 17,3 g (82%) farbloses (*R*)-**13**, Sdp. 45°/8·10⁻³ Torr. Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 8:1) chromatographiert, $[\alpha]_D^{25} = -9,9^\circ$ ($c = 1,00$, CHCl₃). IR (Film): 2980s, 2965s, 2880m, 2240w, 1460–1420w, 1385w, 1360w, 845w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,83, 0,98 (2s, 2 CH₃-C(2)); 1,62 (s, CH₃-C(4)); 1,60–2,90 (m, 7 H); 5,02 (s, H-C(3)). MS: 163 (10, M^+), 148 (36, $M^+ - 15$), 123 (22), 106 (13), 107 (100), 96 (30), 93 (15), 91 (21), 81 (38), 79 (24), 67 (11), 65 (8).

(*R*)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-acetaldehyd ((*R*)-**14**). Eine Lsg. von 17,3 g (0,11 mol) (*R*)-**13** in 400 ml Hexan wurde auf -60° gekühlt und innert 10 min mit 123 ml (0,15 mol) DIBAH (1,2M in Hexan) versetzt. Danach wurde 1 h bei RT. gerührt, vorsichtig mit 50 ml ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert, auf 1 l ges. NH₄Cl-Lsg. gegossen und 20 min gerührt. Dann wurde unter starkem Rühren mit 190 ml 10proz. H₂SO₄ versetzt, die H₂O-Phase abgetrennt und mit Et₂O extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 16,9 g (93%) farbloses (*R*)-**14** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert, $[\alpha]_D^{25} = -66,0^\circ$ ($c = 1,00$, CHCl₃). IR (Film): 2960m, 2930m, 2870w, 1725s, 1470–1430w, 1385w, 1360w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,78, 0,97 (2s, 2 CH₃-C(2)); 1,60 (s, CH₃-C(4)); 1,30–2,80 (m, 7 H); 5,03 (s, H-C(3)); 9,77 (m, CHO). MS: 166 (1, M^+), 151 (1, $M^+ - 15$), 138 (1), 133 (3), 123 (13), 122 (78), 107 (100), 96 (22), 91 (23), 81 (41), 79 (17), 77 (12), 67 (14), 55 (9).

2-[(*R*)-2',2',4'-Trimethyl-3'-cyclohexenyl)methyl]-1,3-dioxolan ((*R*)-**15**). Eine Lsg. von 10,3 g (62,2 mmol) (*R*)-**14**, 10,4 g (248,6 mmol) 1,2-Ethandiol und 3,1 g (12,4 mmol) PPTS in 300 ml Benzol wurde 23 h unter dem H₂O-Abscheider gekocht. Das Gemisch wurde abgekühlt, mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 12,5 g (95%) gelbes (*R*)-**15** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert, $[\alpha]_D^{25} = -23,2^\circ$ ($c = 0,34$, CHCl₃). IR (Film): 2960–2860s, 1470m, 1450m, 1430m, 1410m, 1390m, 1360m, 1200m, 1140s, 1035s, 990m, 950m, 910m, 870m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,78, 0,95 (2s, 2 CH₃-C(2)); 1,30–2,20 (m, 7 H); 1,60 (s, CH₃-C(4)); 3,70–4,10 (m, OCH₂CH₂O); 4,80–5,20 (m, H-C(3'), H-C(2')). MS: 210 (3, M^+), 195 (1, $M^+ - 15$), 133 (7), 120 (37), 107 (25), 96 (19), 81 (19), 73 (100), 45 (22).

(3*R*)-3-[(1,3-Dioxolan-2-yl)methyl]-2,2,6-trimethylcyclohexanol ((*R*)-**16**). Eine Lsg. von 26,2 g (0,12 mol) (*R*)-**15** in 100 ml abs. Et₂O wurde auf 0° gekühlt, innert 15 min mit 17 ml (0,17 mol) Me₂S·BH₃ (10M) versetzt und dann 4 h bei RT. gerührt. Danach wurde auf 0° gekühlt, vorsichtig mit 120 ml 3N NaOH und 60 ml 30% H₂O₂ versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde abgekühlt, auf 500 ml Eis/H₂O gegossen, 3mal mit Et₂O extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 26,9 g (95%) gelbes (*R*)-**16** (zur Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) chromatographiert. IR (Film): 3630w, 3580–3200w, 2960s, 2930s, 2880s, 1460m, 1410m, 1390m, 1360m, 1200m, 1135s, 1040s, 1000m, 975m, 950m, 910w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,20 (m, 12 H); 0,97 (s, 2 CH₃-C(2)); 2,70–3,35 (m, H-C(3)); 3,75–4,20 (m, OCH₂CH₂O); 4,75–5,00 (m, H-C(1')). MS: 228 (2, M^+), 166 (1), 140 (1), 125 (2), 123 (2), 109 (2), 107 (2), 82 (16), 74 (16), 73 (100), 55 (9), 43 (29).

(3*R*)-3-[(1',3'-Dioxolan-2'-yl)methyl]-2,2,6-trimethylcyclohexanon ((*R*)-**17**). Zu 36,6 g (366,3 mmol) CrO₃ (24 h über P₂O₅ getrocknet) in 950 ml CH₂Cl₂ (über bas. Al₂O₃ filtriert) wurden 57,9 g (733,7 mmol) Pyridin

getropft. Die Lsg. wurde 15 min gerührt. Darauf wurden 12,9 g (56,4 mmol) (*R*)-**16** in 50 ml CH₂Cl₂ rasch zugetropft. Nach 15 min wurde das CH₂Cl₂ abdekantiert und der braune Rückstand mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden eingedampft, der Rückstand mit 500 ml Petrolether aufgenommen, über *Celite* filtriert und mit 2*N* HCl, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 10,5 g (82%) gelbes (*R*)-**17** (zur Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert. IR (Film): 2960s, 2930s, 2880s, 2875s, 1700s, 1460m, 1410m, 1385m, 1375m, 1370m, 1200m, 1130s, 1030s, 1005m, 985m, 950m, 910m, 860w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 1,00 (*d*, *J* = 8, CH₃-C(6)); 1,03, 1,25 (2s, 2 CH₃-C(2)); 1,00–3,00 (*m*, 8 H); 3,70–4,20 (*m*, OCH₂CH₂O); 4,75–5,10 (*m*, H-C(2')). MS: 227 (1, *M*⁺ + 1), 226 (6, *M*⁺), 225 (1, *M*⁺ – 1), 183 (1), 155 (7), 141 (2), 138 (2), 114 (4), 100 (12), 86 (6), 74 (8), 73 (100), 69 (9), 55 (6), 45 (17), 41 (13).

(3*R*)-3-Oxo-2,2,4-trimethylcyclohexan-1-acetaldehyd ((*R*)-**18**). Eine Lsg. von 10,5 g (46,3 mmol) (*R*)-**17**, 4 g PPTS und 25 ml H₂O in 250 ml Aceton wurde 48 h unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 150 ml H₂O wurde das Aceton abgedampft, der Rückstand mit Et₂O extrahiert und die org. Phase mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 8,4 g (99%) gelbes (*R*)-**18** (für die Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) chromatographiert. IR (Film): 2970m, 2930m, 2870m, 1725s, 1700s, 1460w, 1390w, 1130w, 1010w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,93, 1,27 (2s, 2 CH₃-C(2)); 0,98 (*d*, *J* = 6, CH₃-C(4)); 1,30–3,20 (*m*, 8 H); 9,60–9,80 (*m*, CHO). MS: 183 (2, *M*⁺ + 1), 182 (20, *M*⁺), 154 (5), 139 (42), 124 (21), 111 (30), 97 (70), 96 (46), 95 (45), 83 (46), 81 (30), 69 (100), 67 (22), 55 (45), 41 (51).

(3*R*)-3-(3'-Methyl-2'-butenyl)-2,2,6-trimethylcyclohexanon ((*R*)-**19**). Eine Lsg. von 46,8 g (108,2 mmol) Isopropyl(triphenyl)phosphoniumiodid [13] in 250 ml abs. THF wurde auf 0° gekühlt, tropfenweise mit 69,8 ml (108,2 mmol) BuLi (1,55*M* in Hexan) versetzt und dann 30 min gerührt. Darauf wurden 16,1 g (88,6 mmol) (*R*)-**18** in 50 ml abs. THF so zugetropft, dass die Temp. nie über 5° stieg. Danach wurde noch 20 min gerührt, das Gemisch auf 600 ml Hexan getropft, das ausgefallene Ph₃PO abgenutscht, die org. Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in zwei Portionen mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) gereinigt: 9,1 g (49%) farbloses (*R*)-**19**. IR (Film): 2960s, 2930s, 2870m, 1705s, 1450m, 1380m, 1375m, 1125w, 1025w, 1000w, 970w, 840w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,98 (*d*, *J* = 6, CH₃-C(6)); 1,00–2,40 (*m*, 13 H); 1,57, 1,67 (2s, CH₃-C(3'), CH₃(4')); 2,40–3,00 (*m*, H-C(6)); 4,80–5,30 (*m*, H-C(2')). MS: 209 (4, *M*⁺ + 1), 208 (25, *M*⁺), 193 (1, *M*⁺ – 15), 165 (1), 152 (1), 139 (20), 137 (8), 125 (3), 121 (5), 111 (20), 108 (38), 95 (7), 93 (12), 81 (7), 69 (100), 55 (9), 41 (15).

(3*R*)-4-[1'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-3'-(3'-methyl-2'-butenyl)cyclohexyl]-3-buten-2-ol ((*R*)-**20**). Eine Lsg. von EtMgBr wurde wie üblich aus 8,18 g (75,04 mmol) EtBr und 1,82 g (75,04 mmol) Mg in 20 ml abs. Et₂O hergestellt. Der Et₂O wurde darauf abdestilliert, und gleichzeitig wurden 30 ml abs. Benzol zugetropft. Danach wurde auf 0° gekühlt, eine Lsg. von 2,62 g (37,40 mmol) 3-Butin-2-ol in 40 ml Benzol zugetropft und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurden 3,89 g (18,70 mmol) (*R*)-**19** in 10 ml abs. Benzol bei 20° zugetropft. Das Gemisch wurde 4½ h unter Rückfluss erhitzt [14], dann abgekühlt, mit ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert, filtriert und die H₂O-Phase mit Et₂O extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ filtriert und eingedampft: 4,92 g (95%) farbloses (*R*)-**20** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 3 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:1) gereinigt. IR (Film): 3640–3100m, 2970s, 2930s, 2870m, 1450m, 1375m, 1330w, 1150w, 1080m, 1010w, 990w, 910w, 845w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,40 (*m*, 17 H); 1,45 (*d*, *J* = 6, CH₃(1)); 1,58, 1,68 (2s, CH₃-C(3'), CH₃(4')); 3,00–3,50 (*m*, 2 OH); 4,57 (*q*, *J* = 6, H-C(2)); 4,75–5,25 (*m*, H-C(2')). MS: 278 (2, *M*⁺), 260 (6, *M*⁺ – 18), 245 (13, *M*⁺ – 18 – 15), 235 (10), 227 (4), 217 (34), 191 (23), 147 (12), 133 (100), 121 (18), 108 (34), 93 (41), 83 (33), 69 (89), 59 (27), 55 (58), 43 (78), 41 (74).

(3*R*)-1-(3',5'-Dimethyl-4',6'-dioxo-1'-octinyl)-2,2,6-trimethyl-3-(3'-methyl-2'-butenyl)cyclohexanol ((*R*)-**21**). Eine Lsg. von 3,89 g (13,99 mmol) (*R*)-**20** in 40 ml frisch destilliertem Ethyl(vinyl)ether wurde auf 0° gekühlt, mit 0,12 ml CF₃COOH versetzt und darauf 23 h bei RT. gerührt. Danach wurden 4,5 g Na₂CO₃ zugegeben. Nach ½ h Rühren wurde filtriert und eingedampft: 5,28 g gelbes (*R*)-**21** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Al₂O₃ (neutral, Akt. III; Hexan/AcOEt 8:1) chromatographiert. IR (Film): 3620w, 3600–3300w, 2970s, 2920s, 2870s, 1450m, 1380m, 1370m, 1330m, 1125s, 1095s, 1055s, 1030m, 955m, 840w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,50 (*m*, 18 H); 1,20 (*t*, *J* = 7, 3 H-C(8')); 1,33 (*d*, *J* = 6, CH₃-C(5')); 1,43 (*d*, *J* = 7, CH₃-C(3')); 1,58, 1,68 (2s, CH₃-C(3'), CH₃-C(4')); 3,30–4,00 (*m*, 2 H-C(7')); 4,20–4,75 (*m*, H-C(3')); 4,75–5,30 (*m*, H-C(2'), H-C(5')). MS: 350 (*M*⁺), 245 (1), 217 (1), 195 (3), 191 (1), 189 (1), 179 (9), 135 (2), 133 (2), 127 (2), 121 (3), 119 (3), 107 (7), 92 (22), 91 (45), 73 (54), 68 (24), 65 (14), 57 (15), 55 (18), 53 (23), 45 (100), 43 (53), 41 (35).

Ethyl-[(3*R*)-1-(3'-hydroxy-1'-butinyl)-2,2,6-trimethyl-3-(3'-methyl-2'-butenyl)cyclohexyl]carbonat ((*R*)-**22**). Eine Lsg. von 5,28 g (*R*)-**21** in 150 ml abs. THF wurde auf –10° gekühlt, tropfenweise mit 4,1 ml (5,93 mmol) BuLi (1,45*M* in Hexan) und darauf mit 2,48 g (22,85 mmol) ClCOOEt in 20 ml abs. THF versetzt und 30 min bei

– 10° gerührt. Danach wurde auf RT. erwärmt, mit 180 ml H₂O, 5 ml 2N HCl und 250 ml Aceton versetzt und 6 h bei RT. gerührt. Nach Abdampfen der org. Lsgm. wurde das Produkt mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 5,31 g gelbes (*R*)-**22**, welches ohne Reinigung weiterverwendet wurde. Eine Probe wurde an Al₂O₃ (neutral, Akt. III; Hexan/AcOEt 3:1) chromatographiert. IR (Film): 3600–3200*m*, 2970*s*, 2920*s*, 2870*m*, 1750*s*, 1730*s*, 1450*m*, 1390*m*, 1370*m*, 1270–1230*s*, 1120–1070*w*, 1000*m*, 920*m*, 870*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,50 (*m*, 17 H); 1,30 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,50 (*d*, *J* = 6, CH₃(4'')); 1,62, 1,73 (2*s*, CH₃–C(3''), CH₃(4'')); 2,70–3,20 (*m*, OH); 4,17 (*q*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 4,40–4,90 (*m*, H–C(3'')); 4,90–5,35 (*m*, H–C(2'')). MS: 350 (*M*⁺), 263 (2), 261 (3), 260 (11), 245 (14), 227 (9), 217 (25), 203 (9), 191 (28), 189 (19), 173 (25), 159 (17), 147 (20), 135 (25), 133 (37), 123 (29), 121 (36), 119 (28), 108 (35), 107 (54), 105 (34), 95 (35), 93 (50), 81 (34), 69 (100), 55 (34), 43 (57), 41 (51).

(*R*)-4-[5'-(3'-Methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-buten-2-ol ((*R*)-**23**). Eine Lsg. von 2,6 g PPTS und 5,31 g (*R*)-**22** in 130 ml DMF wurde 2 h bei 80° gerührt [15]. Das Gemisch wurde auf RT. abgekühlt, auf 200 ml ges. NaCl-Lsg. gegossen und 5mal mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen wurden mit H₂O gewaschen, vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 6:1) gereinigt: 1,52 g (40% bzgl. (*R*)-**19**) farblozes (*R*)-**23**. IR (Film): 3640–3100*m*, 2960*s*, 2920*s*, 2860*s*, 2200*w*, 1450*m*, 1370*m*, 1360*m*, 1325*w*, 1250*w*, 1185*m*, 1100*m*, 1015*m*, 920*w*, 855*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,30 (*m*, 8 H); 0,98, 1,20 (2*s*, 2 CH₃–C(6'')); 1,53 (*d*, *J* = 6, CH₃(1)); 1,63, 1,73 (2*s*, CH₃–C(3''), CH₃(4'')); 1,88 (*s*, CH₃–C(2'')); 4,75 (*q*, *J* = 6, H–C(2)); 4,90–5,35 (*m*, H–C(2'')). MS: 260 (*M*⁺), 189 (1), 160 (1), 143 (7), 102 (7), 101 (100), 83 (33), 69 (15), 59 (17), 57 (20), 55 (43), 45 (60), 43 (24), 41 (23).

(*R*)-4-[5'-(3'-Methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-buten-2-ol ((*R*)-**24**). Eine Suspension von 1,39 g (36,65 mmol) LiAlH₄ in 100 ml abs. THF wurde tropfenweise mit 1,52 g (5,85 mmol) (*R*)-**23** in 5 ml abs. THF versetzt und dann 18 h unter Rückfluss erhitzt [14]. Das Gemisch wurde auf 0° gekühlt, mit 50 ml 20proz. Natriumtartrat-Lsg. hydrolysiert, auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lsg. gegossen und das THF abgedampft. Die H₂O-Phase wurde 5mal mit Et₂O extrahiert, die org. Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 1,46 g (95%) farblozes (*R*)-**24** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert. IR (Film): 3640–3100*m*, 2960*s*, 2920*s*, 2860*s*, 1450*m*, 1370*m*, 1360*m*, 1140*m*, 1060*m*, 970*m*, 940*w*, 850*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,40 (*m*, 8 H); 0,87, 1,03 (2*s*, 2 CH₃–C(6'')); 1,32 (*d*, *J* = 6, CH₃(1)); 1,62, 1,65, 1,70 (3*s*, CH₃–C(2''), CH₃–C(3''), CH₃(4'')); 4,00–4,60 (*m*, H–C(2)); 4,90–5,30 (*m*, H–C(2'')); 5,47 (*dd*, *J* = 6, 16, H–C(3)); 6,05 (*d*, *J* = 16, H–C(4)). MS: 262 (*M*⁺), 135 (1), 133 (3), 121 (3), 119 (3), 112 (3), 105 (3), 101 (5), 83 (16), 70 (23), 69 (19), 57 (100), 56 (24), 55 (36), 43 (54), 41 (64).

(*R*)-4-[5'-(3'-Methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-buten-2-on ((*R*)-**25**). Eine Lsg. von 1,46 g (5,57 mmol) (*R*)-**24** und 16 g MnO₂ in 150 ml Et₂O wurde 15 h bei RT. gerührt. Danach wurde filtriert und das Filtrat eingedampft: 1,39 g (95%) farblozes (*R*)-**25** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 12:1) gereinigt. $[\alpha]_D^{25} = -65,4^\circ$ (*c* = 1,45, CHCl₃). IR (Film): 2960*s*, 2860*m*, 1690*m*, 1670*s*, 1600*m*, 1450*w*, 1360*m*, 1255*m*, 1215*w*, 980*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,40 (*m*, 7 H); 0,93, 1,08 (2*s*, 2 CH₃–C(6'')); 1,62, 1,73 (2*s*, CH₃–C(2''), CH₃–C(3''), CH₃(4'')); 2,30 (*s*, CH₃(1)); 4,95–5,30 (*m*, H–C(2'')); 6,08 (*d*, *J* = 17, H–C(3)); 7,28 (*d*, *J* = 17, H–C(4)). MS: 260 (3, *M*⁺), 246 (2), 245 (9), 231 (1), 220 (1), 217 (1), 203 (1), 191 (3), 189 (2), 175 (2), 161 (2), 159 (2), 149 (5), 133 (5), 131 (5), 123 (5), 121 (16), 105 (13), 95 (12), 93 (13), 91 (19), 81 (14), 79 (14), 77 (14), 69 (27), 67 (16), 55 (16), 43 (100).

1-[(5'*R*)-5'-(3'-Methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-1,4-pentadien-3-ol ((*R*)-**26**). Zu einer Lsg. von Vinylmagnesium-bromid (hergestellt aus 0,17 g (6,92 mmol) Mg und 0,72 g (6,92 mmol) Vinyl-bromid) in 10 ml abs. THF wurden 0,45 g (1,73 mmol) (*R*)-**25** in 20 ml abs. THF bei 0° getropft und 2 h bei 0° gerührt. Darauf wurde mit 45 ml ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert, mit Et₂O extrahiert, die vereinigte org. Phase über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 3 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 8:1) gereinigt: 0,41 g (83%) farblozes (*R*)-**26**. IR (Film): 3620–3100*m*, 2960*s*, 2920*s*, 2860*m*, 2820*w*, 1450*m*, 1410*w*, 1375*m*, 1360*m*, 1100*w*, 990*w*, 975*m*, 920*m*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,40 (*m*, 8 H); 0,85, 1,00 (2*s*, 2 CH₃–C(6'')); 1,40 (*s*, CH₃–C(3)); 1,62, 1,63, 1,70 (3*s*, CH₃–C(2''), CH₃–C(3''), CH₃(4'')); 5,10 (*'dd'*, *J*_{AB} = 1,7, *J*_{BX} = 10,2, H_B–C(5)); 5,28 (*'dd'*, *J*_{AB} = 1,7, *J*_{AX} = 17,7, H_A–C(5)); 4,90–5,30 (*m*, H–C(2'')); 5,52 (*d*, *J* = 16, H–C(2)); 6,08 (*'dd'*, *J*_{AX} = 17,7, *J*_{BX} = 10,2, H_X–C(4)); 6,12 (*d*, *J* = 16, H–C(1)). MS: 288, (1, *M*⁺), 225 (1, *M*⁺ – 15 – 18), 217 (1), 205 (3), 189 (2), 159 (4), 144 (9), 143 (100), 133 (11), 121 (16), 119 (11), 107 (15), 105 (13), 95 (13), 93 (17), 91 (14), 87 (15), 83 (21), 71 (16), 69 (77), 57 (17), 55 (25).

2-Methyl-4-(1'*R*)-2',2',4'-trimethyl-3'-oxocyclohexyl)-2-butensäure-ethylester ((*R*)-**27**). Eine Lsg. von 4,86 g (20,44 mmol) Ethyl-2-(diethoxyphosphoryl)propionat [16] in 25 ml CH₂Cl₂ wurde tropfenweise mit einer NaOEt-Lsg., hergestellt aus 0,72 g (31,29 mmol) Na und 16,3 ml EtOH, versetzt und 1 h bei RT. gerührt. Darauf wurde auf 0° gekühlt, mit 3,72 g (20,44 mmol) (*R*)-**18** in 15 ml CH₂Cl₂ tropfenweise versetzt und ½ h bei 0° gerührt.

Danach wurden 80 ml H₂O zugetropft und die org. Lsgm. abgedampft. Der Rückstand wurde mit Et₂O extrahiert, die org. Phase mit 2N HCl, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 8:1) gereinigt: 4,84 g (78%) farblores (*R*)-**27**. IR (Film): 2970*m*, 2930*m*, 2860*w*, 1710*s*, 1645*w*, 1450*w*, 1385*w*, 1365*w*, 1260*m*, 1110*m*, 1030*w*, 980*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–3,00 (*m*, 17 H); 1,30 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,83 (*m*, CH₃–C(2)); 4,20 (*q*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 6,55–7,00 (*m*, H–C(3)). MS: 267 (1, *M*⁺ + 1), 266 (5, *M*⁺), 221 (6), 220 (9), 205 (1), 193 (1), 192 (3), 177 (2), 175 (1), 167 (2), 153 (1), 149 (3), 139 (48), 128 (31), 121 (7), 111 (26), 100 (8), 95 (5), 93 (5), 81 (7), 69 (100), 55 (13).

2-Methyl-4-[(7'*R*)-6',10'-trimethyl-1',4'-dioxaspiro[4.5]dec-7'-yl]-2-butensäure-ethylester ((*R*)-**28**). Eine Lsg. von 4,84 g (18,2 mmol) (*R*)-**27**, 4,51 g (72,8 mmol) Ethandiol und 0,69 g (3,64 mmol) TsOH·H₂O in 150 ml Benzol wurde 45 h unter dem Wasserabscheider gekocht. Das Gemisch wurde auf RT. abgekühlt, mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 5,97 g farblores (*R*)-**28** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 8:1) chromatographiert. IR (Film): 2970*m*, 2930*m*, 2880*m*, 1705*s*, 1645*w*, 1460*w*, 1380*w*, 1365*w*, 1260*m*, 1105*s*, 1040*w*, 960*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,75–2,70 (*m*, 17 H); 1,30 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,87 (*m*, CH₃–C(2)); 3,90–4,10 (*m*, OCH₂CH₂O); 4,20 (*q*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 6,50–7,00 (*m*, H–C(3)). MS: 311 (1, *M*⁺ + 1), 310 (12, *M*⁺), 268 (13), 267 (77), 209 (4), 183 (35), 181 (9), 177 (7), 165 (4), 149 (6), 139 (4), 127 (6), 121 (6), 114 (51), 113 (100), 100 (31), 99 (33), 87 (14), 77 (12), 69 (27), 55 (22).

2-Methyl-4-[(7'*R*)-6',10'-trimethyl-1',4'-dioxaspiro[4.5]dec-7'-yl]-2-butenol ((*R*)-**29**). Eine Suspension von 0,71 g (18,61 mmol) LiAlH₄ in 120 ml abs. Et₂O wurde auf 0° gekühlt, tropfenweise mit 5,77 g (18,61 mmol) (*R*)-**28** in 30 ml abs. Et₂O versetzt und dann 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde auf 0° gekühlt, mit 4,7 ml 2N NaOH tropfenweise versetzt, 1 h bei RT. gerührt, durch MgSO₄ filtriert und eingedampft: 4,57 g farblores (*R*)-**29** (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:1) chromatographiert. IR (Film): 3600–3100*m*, 2970*s*, 2930*s*, 2880*s*, 1460*m*, 1380*m*, 1220*m*, 1185*m*, 1150*m*, 1100*s*, 1050*m*, 1010*m*, 950*m*, 915*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,70–2,70 (*m*, 18 H); 1,65 (*s*, CH₃–C(2)); 3,80–4,20 (*m*, CH₂(1), OCH₂CH₂O); 5,10–5,60 (*m*, H–C(3)). MS: 268 (*M*⁺), 226 (5), 225 (37), 221 (2), 183 (7), 181 (4), 130 (15), 114 (24), 113 (100), 100 (29), 99 (28), 91 (23), 73 (35), 69 (33), 55 (48), 43 (77), 41 (61).

(3*R*)-3-(4'-Hydroxy-3'-methyl-2'-butenyl)-2,2,6-trimethylcyclohexanon ((*R*)-**30**). Zu 150 ml Aceton wurden 4,57 g (17,05 mmol) (*R*)-**29**, 1,2 g (6,31 mmol) TsOH·H₂O und 20 ml H₂O gegeben. Die Lsg. wurde 42 h unter Rückfluss gekocht, danach abgekühlt, mit 100 ml H₂O versetzt, das Aceton eingedampft und das Produkt mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) gereinigt: 3,31 g (84% bzgl. (*R*)-**27**) farblores (*R*)-**30**. IR (Film): 3640–3100*m*, 2960*s*, 2920*s*, 2870*s*, 1700*s*, 1455*m*, 1385*m*, 1220*w*, 1185*w*, 1100*m*, 1000*m*, 955*w*, 915*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–3,00 (*m*, 18 H); 1,65 (*s*, CH₃–C(3')); 3,90–4,15 (*m*, CH₂(4')); 5,20–5,65 (*m*, H–C(2')). MS: 225 (1, *M*⁺ + 1), 224 (4, *M*⁺), 207 (1), 206 (8), 196 (1), 192 (1), 191 (1), 151 (1), 139 (42), 125 (3), 121 (8), 99 (13), 81 (11), 69 (100), 55 (103).

(3*R*)-3-[3',6'-Dimethyl-5',7'-dioxo-2'-nonenyl]-2,2,6-trimethylcyclohexanon ((*R*)-**31**). Analog zur Herstellung von (*R*)-**21** wurden 2,12 g (9,46 mmol) (*R*)-**30** umgesetzt, wobei 3,01 g farblores (*R*)-**31** erhalten wurden, welches für die Weiterverarbeitung rein genug war. Eine Probe wurde an Al₂O₃ (neutral, Akt. III; Hexan/AcOEt 8:1) chromatographiert. IR (Film): 2970*s*, 2930*s*, 2860*s*, 1700*s*, 1450*m*, 1370*m*, 1335*w*, 1130*s*, 1090*m*, 1060*m*, 1030*m*, 970*w*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–3,00 (*m*, 17 H); 1,20 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,33 (*d*, *J* = 6, CH₃–C(6')); 1,67 (*s*, CH₃–C(3')); 3,30–3,90 (*m*, CH₂(8')); 3,90–4,15 (*m*, CH₂(4')); 4,70 (*q*, *J* = 6, H–C(6')); 5,20–5,65 (*m*, H–C(2')). MS: 296 (*M*⁺), 250 (1), 224 (1), 208 (1), 207 (3), 206 (3), 152 (3), 139 (7), 123 (4), 111 (6), 97 (10), 73 (100), 69 (41), 55 (7), 45 (68).

Ethyl-[(3*R*)-1-(3'-hydroxy-1'-butinyl)-2,2,6-trimethyl-3-(4"-hydroxy-3"-methyl-2"-butenyl)cyclohexyl]-carbonat ((*R*)-**32**). Eine Lsg. von 2,09 g (14,72 mmol) (3-Butin-2-yl)(1-ethoxyethyl)ether (hergestellt aus 3-Butin-2-ol analog (*R*)-**21**) in 120 ml abs. THF wurde auf –10° gekühlt, tropfenweise mit 8,76 ml (12,27 mmol) BuLi (1,4*M* in Hexan) und 3,01 g (*R*)-**31** in 20 ml abs. THF versetzt und dann ½ h bei RT. gerührt. Danach wurde auf –10° gekühlt, mit 7,99 g (73,60 mmol) ClCOOEt in 20 ml abs. THF tropfenweise versetzt, ½ h gerührt und darauf auf RT. erwärmt. Nach Zugabe von 100 ml H₂O, 10 ml 2N HCl und 200 ml Aceton wurde 3 h gerührt. Die org. Lsgm. wurden abgedampft. Das Produkt wurde mit Et₂O extrahiert, die Et₂O-Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft: 4,31 g gelbes (*R*)-**32**, welches ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde. Eine Probe wurde an Al₂O₃ (neutral, Akt. III; Hexan/AcOEt 1:1) chromatographiert. IR (Film): 3640–3100*m*, 2980*s*, 2930*m*, 2860*m*, 1750*s*, 1730*s*, 1450*m*, 1390*m*, 1370*s*, 1270–1230*s*, 1045*m*, 1000*m*, 920*m*. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–3,30 (*m*, 19 H); 1,32 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,48 (*d*, *J* = 6, CH₃(4'')); 1,67 (*s*, CH₃–C(3'')); 4,00–4,25 (*m*, CH₂(4'')); 4,10–4,50 (*m*, CH₃CH₂O); 4,50–4,90 (*m*, H–C(3'')); 5,30–5,70 (*m*, H–C(2'')).

MS: 366 (M^+), 279 (1), 276 (1), 267 (1), 261 (1), 259 (1), 258 (2), 243 (5), 215 (6), 191 (8), 175 (8), 173 (10), 159 (10), 145 (11), 135 (14), 133 (22), 119 (18), 107 (31), 93 (25), 83 (54), 69 (35), 55 (59), 43 (100), 41 (34).

4-[(1'R)-3'-(3"-Hydroxy-1"-butenyl)-2',2',4'-trimethyl-3'-cyclohexenyl]-2-methyl-2-butenol ((R)-33). Analog zur Herstellung von (R)-23 wurden 4,31 g (R)-32 umgesetzt, wobei nach 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:2) 1,57 g (60% bzgl. (R)-30) farbloses (R)-33 erhalten wurde. IR (Film): 3660–3040s, 2960s, 2930s, 2860s, 2210w, 1460m, 1370m, 1360m, 1325w, 1185w, 1100m, 1075m, 1015m, 920w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,50 (m, 7 H); 0,95, 1,15 (2s, 2 CH₃–C(2'')); 1,50 (d, J = 6, CH₃(4'')); 1,65 (s, CH₃–C(2'')); 1,83 (s, CH₃–C(4'')); 2,50–3,35 (m, 2 OH); 3,90–4,20 (m, CH₂(1)); 4,70 (q, J = 6, H–C(3'')); 5,25–5,65 (m, H–C(3)). MS: 276 (1, M^+), 258 (4), 225 (3), 215 (5), 199 (4), 189 (16), 171 (12), 159 (18), 145 (23), 131 (21), 119 (20), 105 (32), 91 (33), 79 (15), 43 (100).

4-[(1'R)-3'-(3"-Hydroxy-1"-butenyl)-2',2',4'-trimethyl-3'-cyclohexenyl]-2-methyl-2-buten-1-ol ((R)-34). Analog zur Herstellung von (R)-24 wurden 1,57 g (5,69 mmol) (R)-33 umgesetzt, wobei 1,50 g (95%) farbloses (R)-34 erhalten wurden (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:2) chromatographiert. IR (Film): 3360–3050s, 2960s, 2920s, 2860s, 1450m, 1370m, 1360m, 1240m, 1140w, 1050m, 1015m, 970w, 940w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,50 (m, 7 H); 0,88, 1,03 (2s, 2 CH₃–C(2'')); 1,30 (d, J = 6, CH₃(4'')); 1,66 (s, CH₃–C(2), CH₃–C(4'')); 2,38 (s, 2 OH); 3,90–4,15 (m, CH₂(1)); 4,00–4,60 (m, H–C(3'')); 5,20–5,70 (m, H–C(3)); 5,47 (dd, J = 6, 16, H–C(2'')); 6,05 (d, J = 16, H–C(1'')). MS: 278 (1, M^+), 260 (1), 245 (1), 227 (1), 217 (1), 202 (1), 189 (1), 187 (3), 175 (3), 173 (3), 159 (5), 135 (9), 133 (18), 121 (14), 119 (15), 107 (17), 93 (20), 81 (14), 69 (15), 55 (23), 43 (100).

Benzoesäure-4-[(1'R)-3'-(3"-hydroxy-1"-butenyl)-2',2',4'-trimethyl-3'-cyclohexenyl]-2-methyl-2-butenyl]-ester ((R)-35). Eine Lsg. von 1,50 g (5,40 mmol) (R)-34 in 40 ml Pyridin wurde auf –10° gekühlt, tropfenweise mit 0,84 g (5,94 mmol) frisch destilliertem Benzoyl-chlorid versetzt und dann 48 h bei 4° stehen gelassen. Danach wurden weitere 0,08 g (0,54 mmol) Benzoyl-chlorid zugetropft. Nach 17 h Rühren bei 4° wurde mit 40 ml H₂O versetzt, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigte org. Phase eingedampft, der Rückstand in Et₂O gelöst, die Lsg. mit 2N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:1) chromatographiert: 0,16 g (0,58 mmol) Edukt und 1,33 g (72%) farbloses (R)-35. IR (Film): 3600–3100w, 2960m, 2920m, 2860m, 1715s, 1450m, 1360w, 1310w, 1270s, 1170w, 1110m, 1075m, 1025m, 970w, 940w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,80–2,50 (m, 8 H); 0,88, 1,03 (2s, 2 CH₃–C(2'')); 1,32 (d, J = 6, CH₃(4'')); 1,65 (s, CH₃–C(4'')); 1,75 (s, CH₃–C(2)); 4,10–4,70 (m, H–C(3'')); 4,70–5,00 (m, CH₂(1)); 5,47 (dd, J = 6, 16, H–C(2'')); 5,40–5,70 (m, H–C(3)); 6,05 (d, J = 16, H–C(1'')); 7,25–8,35 (m, 5 arom. H). MS: 382 (M^+) 365 (1), 364 (3), 350 (1), 349 (2), 260 (2), 242 (15), 227 (15), 199 (6), 187 (11), 173 (21), 159 (35), 145 (19), 133 (44), 119 (43), 105 (100), 91 (25), 77 (29), 69 (17), 55 (14), 43 (19).

Benzoesäure-4-[(1'R)-2',2',4'-trimethyl-3'-(3"-oxo-1"-butenyl)-3'-cyclohexenyl]-2-methyl-2-butenyl]-ester ((R)-36). Analog zur Herstellung von (R)-25 wurden 1,18 g (3,09 mmol) (R)-35 umgesetzt, wobei 1,11 g (95%) farbloses (R)-36 erhalten wurden (für Weiterverarbeitung rein genug). Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/AcOEt 5:1) gereinigt, $[\alpha]_D^{25} = -37,7^\circ$ (c = 0,85, CHCl₃). IR (Film): 2960m, 2930m, 2860w, 1715s, 1690m, 1670m, 1600m, 1450m, 1360m, 1270s, 1175w, 1110m, 1070w, 1025w, 980w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,50 (m, 7 H); 0,97, 1,12 (2s, 2 CH₃–C(2'')); 1,73 (s, CH₃–C(2), CH₃–C(4'')); 2,30 (s, CH₃(4'')); 4,65–4,90 (m, CH₂(1)); 5,40–5,80 (m, H–C(3)); 6,08 (d, J = 17, H–C(2'')); 7,28 (d, J = 17, H–C(1'')); 7,25–8,35 (m, 5 arom. H). MS: 380 (1, M^+), 366 (1), 365 (4), 259 (1), 258 (2), 243 (12), 215 (6), 201 (1), 189 (3), 175 (6), 149 (5), 123 (15), 105 (54), 77 (20), 55 (7), 43 (100).

4-[(5'R)-5'-(4"-Hydroxy-3"-methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-buten-2-on ((R)-37). Zu einer Lsg. von 1,11 g (2,92 mmol) (R)-36 in 30 ml abs. MeOH wurden 1,11 g trockenes K₂CO₃ gegeben und 2,5 h bei RT. gerührt. Danach wurde filtriert und das Filtrat mit 50 ml H₂O versetzt. Nach Abdampfen des org. Lsgm. wurde das Produkt mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen wurden mit 2N NaOH, ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 3 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) chromatographiert: 0,66 g (82%) farbloses (R)-37, $[\alpha]_D^{25} = -57,6^\circ$ (c = 1,66, CHCl₃). IR (Film): 3660–3100m, 2960s, 2940s, 2860s, 1670s, 1605m, 1470–1430w, 1360m, 1260s, 1020w, 980w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0,90–2,80 (m, 8 H); 0,95, 1,10 (2s, 2 CH₃–C(6'')); 1,68 (s, CH₃–C(3'')); 1,73 (s, CH₃–C(2'')); 2,30 (s, CH₃(1)); 3,90–4,20 (m, CH₂(4'')); 5,20–5,65 (m, H–C(2'')); 6,08 (d, J = 17, H–C(3)); 7,28 (d, J = 17, H–C(4)). MS: 276 (1, M^+), 261 (8), 243 (2), 215 (1), 189 (2), 149 (5), 135 (8), 121 (12), 105 (9), 91 (10), 69 (8), 55 (9), 43 (100).

1-[(5'R)-5'-(4"-Hydroxy-3"-methyl-2"-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-1,4-pentadien-3-ol ((R)-38). Analog zur Herstellung von (R)-26 wurden 0,66 g (2,39 mmol) (R)-37 umgesetzt, wobei nach 'flash'-Chromatographie (Säule 3 × 15 cm) an Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) 0,58 g (80%) farbloses (R)-38 erhalten wurden. IR (Film): 3600–3100s, 2960s, 2920s, 2860s, 1450m, 1360m, 1010m, 970w, 920m. ¹H-NMR (60

MHz, CDCl_3): 0,80–2,50 (*m*, 9 H); 0,87, 1,30 (2*s*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(6'')$); 1,40 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,65 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(3'')$, $\text{CH}_3\text{-C}(2'')$); 3,90–4,20 (*m*, $\text{CH}_2(4'')$); 5,10 ('*dd*', $J_{AB} = 1,7$, $J_{BX} = 10,2$, $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 5,28 ('*dd*', $J_{AB} = 1,7$, $J_{AX} = 17,7$, $\text{H}_A\text{-C}(5)$); 5,20–5,65 (*m*, $\text{H-C}(2'')$); 5,52 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(2)$); 6,08 ('*dd*', $J_{AX} = 17,7$, $J_{BX} = 10,2$, $\text{H}_X\text{-C}(4)$); 6,12 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(1)$). MS: 304 (1, M^+), 286 (1), 271 (1), 243 (1), 215 (1), 159 (9), 133 (22), 121 (26), 107 (27), 93 (27), 81 (26), 71 (30), 55 (24), 43 (100), 41 (31).

Essigsäure-[4-(1'-R)-3'-(3''-hydroxy-3''-methyl-1'',4''-pentadienyl)-2',2',4'-trimethyl-3'-cyclohexenyl]-2-methyl-2-butenyl]ester ((R)-39). Zu 12 ml Pyridin/ Ac_2O 2:1 wurden 0,58 g (1,91 mmol) (R)-38 gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT. wurde mit 30 ml Eis/ H_2O versetzt, 1 h bei RT. gerührt und mit Et_2O extrahiert. Die org. Phasen wurden mit 2*N* HCl, ges. NaHCO_3 -Lsg. und H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 3×15 cm) an Kieselgel (Hexan/ AcOEt 5:1) gereinigt: 0,57 g (86%) farbloses (R)-39. IR (Film): 3600–3200*m*, 2960*s*, 2920*s*, 2860*m*, 2820*w*, 1735*s*, 1450*w*, 1370*m*, 1360*m*, 1230*s*, 1020*m*, 975*w*, 920*w*. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 0,80–2,40 (*m*, 8 H); 0,87, 1,00 (2*s*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(2'')$); 1,40 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(3'')$); 1,63 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$, $\text{CH}_3\text{-C}(4'')$); 2,03 (*s*, CH_3CO); 4,35–4,70 (*m*, $\text{CH}_2(1)$); 5,10 ('*dd*', $J_{AB} = 1,7$, $J_{BX} = 10,2$, $\text{H}_B\text{-C}(5'')$); 5,28 ('*dd*', $J_{AB} = 1,7$, $J_{AX} = 17,7$, $\text{H}_A\text{-C}(5'')$); 5,30–5,70 (*m*, $\text{H-C}(3)$); 5,52 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(2'')$); 6,08 ('*dd*', $J_{AX} = 17,7$, $J_{BX} = 10,2$, $\text{H}_X\text{-C}(4'')$); 6,12 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(1'')$). MS: 347 (2, $M^+ + 1$), 346 (7, M^+), 328 (7), 313 (4), 303 (5), 243 (14), 203 (19), 159 (46), 147 (44), 145 (44), 133 (80), 121 (72), 107 (69), 93 (57), 81 (46), 71 (42), 55 (25), 43 (100).

{(R)-5-[5'-(4''-Acetoxy-3''-methyl-2''-butenyl)-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl]-3-methyl-2,4-pentadienyl}triphenylphosphonium-bromid ((R)-40). Zu 20 ml abs. MeOH wurden 0,57 g (1,64 mmol) (R)-39 und 0,56 g (1,64 mmol) Triphenylphosphonium-bromid gegeben. Die Lsg. wurde 45 min bei RT. gerührt, darauf das Lsgm. abgedampft, der Rückstand 2mal mit 10 ml Et_2O verrührt, das Lsgm. abdekantiert und der Rückstand i.HV. getrocknet: 0,79 g (72%) (R)-40 als leicht gelbe, glas-artige, feinkörnige Substanz, welche im DC ($\text{AcOEt}/\text{Aceton}/\text{AcOH}$ 8:1:1) zwei Flecken zeigte. Dieses Material wurde ohne Reinigung weiterverwendet.

*(all-E,2*R*,2'*R*)-2',2'-Bis(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)- β,β -carotin (3)*. Zu einer Lsg. von 20 mg (0,13 mmol) C_{10} -Dialdehyd 41 und 353 mg (0,53 mmol) (R)-40 in 10 ml abs. EtOH wurde innerhalb 1 h eine NaOEt -Lsg., hergestellt aus 30 mg (1,31 mmol) Na und 20 ml abs. EtOH, zugetropft und darauf 2 h unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Gemisch auf RT. abgekühlt, auf 100 ml Et_2O gegossen, die Lsg. mit Phosphatpuffer (pH 7) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Das Rohprodukt wurde mittels 'flash'-Chromatographie (Säule 5×15 cm) an Kieselgel (Toluol/Petrolether/ EtOH 50:50:8) und darauf mit HPLC (*Spherisorb* 5 μm CN; Säule 10×250 mm; Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ 75:25:0,1:0,1; Fluss 7 ml/min; Detektion 390 nm; eingespritzte Probenmenge 200 μl ; Retentionszeit 28 min) gereinigt und aus Aceton/Hexan umkristallisiert: 8,4 mg (9% bzgl. C_{10} -Dialdehyd) 3 als hellrote Kristalle, Schmp. 160–161°. UV/VIS (Hexan): 477, 449, 426. CD (EPA; -160°): 351,0 (+16,6), 288,5 (–58,3), 248,0 (+49,0), 223,5 (–65,1), 206,0 (+40,0). CD (EPA, -120°): 348,0 (+9,6), 287,0 (–35,3), 247,5 (+28,3), 223 (–38,0), 206,5 (+20,0). CD (EPA, -60°): 344,5 (+4,8), 285,5 (–18,7), 246,5 (+13,2), 222,0 (–18,0), 207,0 (+5,5). CD (EPA, $+20^\circ$): 341,0 (+2,1), 284,0 (–9,1), 246,0 (+5,0), 220,5 (–8,6), 208,5 (–1,5). IR (CHCl_3): 3600*w*, 3000*w*, 2960*m*, 2920*m*, 2860*m*, 1450*w*, 1360*w*, 1200*m*, 970*s*. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,915, 1,073 (2*s*, $\text{CH}_3(16, 16')$, $\text{CH}_3(17, 17')$); 1,265 (*t*, $J = 6$, 2 OH); 1,29–1,40 (*m*, $\text{H-C}(2, 2')$, $\text{H-C}(3, 3')$); 1,60–1,70 (*m*, $\text{H-C}(3, 3')$); 1,683 (*s*, $\text{CH}_3(18, 18'')$); 1,698 (*s*, $\text{CH}_3(3'', 3'')$); 1,75–1,86 (*m*, $\text{H-C}(1'', 1'')$), 1,975 (*s*, $\text{CH}_3(19, 19')$, $\text{CH}_3(20, 20')$); 1,96–2,03 (*m*, $\text{CH}_2(4, 4')$); 2,17–2,25 (*m*, $\text{H-C}(1'', 1'')$); 4,034 (*d*, $J = 6$, $\text{CH}_2(4'', 4'')$); 5,41–5,48 (*m*, $\text{H-C}(2'', 2'')$); 6,088 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(8, 8'')$); 6,145 (*d*, $J = 11$, $\text{H-C}(10, 10'')$); 6,160 (*d*, $J = 16$, $\text{H-C}(7, 7'')$); 6,23–6,26 (*m*, $\text{H-C}(14, 14'')$); 6,355 (*d*, $J = 15$, $\text{H-C}(12, 12'')$); 6,60–6,66 (*m*, $\text{H-C}(15, 15'')$); 6,650 ('*dd*', $J_1 = 11, 15$, $\text{H-C}(11, 11'')$). MS: 706 (4, $M^+ + 2$), 705 (11, $M^+ + 1$), 704 (21, M^+), 687 (7), 612 (16), 546 (2), 209 (16), 171 (25), 145 (37), 133 (29), 119 (53), 105 (46), 69 (56), 45 (100), 43 (82).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) J. P. Wolf, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 62; b) H. Pfander, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 735.
- [2] O. Straub, 'Key to Carotenoids', Birkhäuser Verlag, Basel, 1976.
- [3] S. Norgård, A. J. Aasen, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 2183.
- [4] A. G. Andrewes, S. Liaaen-Jensen, G. Borch, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1974**, 28, 737.
- [5] G. Britton, G. Englert, A. P. Mundy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 601.
- [6] A. G. Andrewes, S. Liaaen-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1191.
- [7] H. Rønneberg, A. G. Andrewes, G. Borch, R. Berger, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1985**, 24, 309.
- [8] M. Julia, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 763.
- [9] C. A. Brown, *Synthesis* **1978**, 754.
- [10] M. T. Cooper, J. R. Salomon, P. Whittaker, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 1259.
- [11] G. H. Witham, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2232.
- [12] S. Escher, W. Giersch, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 943.
- [13] G. Wittig, D. Wittenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 1.
- [14] D. E. Loeber, S. W. Russell, T. B. Toubé, B. L. Weedon, J. Diment, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 404.
- [15] M. Soukup, E. Widmer, T. Lukac, Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Ges., Bern, 1983; Europ. Pat. Anmeldung Nr. 0131130.
- [16] H. W. Coover Jr., M. A. McCall, J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1963.
- [17] G. Englert, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [18] R. K. Müller, R. Keese, 'Grundoperationen der präparativen organischen Chemie', Juris Verlag, Zürich, 1981.
- [19] H. C. Brown, P. K. Jadhav, M. C. Desai, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4583.