

192. Synthese von optisch aktiven, natürlichen Carotinoiden und strukturell verwandten Naturprodukten. X.

Synthese von (3*R*,3'*S*,5'*R*)-Capsanthin, (3*S*,5*R*,3'*S*,5'*R*)-Capsorubin, (3'*S*,5'*R*)-Kryptocapsin und einigen verwandten Verbindungen. Ein neuer Zugang zu optisch aktiven Fünfring-Carotinoidbausteinen durch Hydroborierung¹⁾

von August Rüttimann^{*a)}, Gerhard Englert^{b)} und Hans Mayer^{a)}

Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung^{a)} und Zentrale Forschungseinheiten^{b)},
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

und Gerard P. Moss und Basil C.L. Weedon²⁾

Department of Chemistry, Queen Mary College, Mile End Road, London E1 4NS, U.K.

(12.VII.83)

Synthesis of Optically Active Natural Carotenoids and Structurally Related Compounds. X. Synthesis of (3*R*,3'*S*,5'*R*)-Capsanthin, (3*S*,5*R*,3'*S*,5'*R*)-Capsorubin, (3'*S*,5'*R*)-Cryptocapsin, and Some Related Compounds. A New Approach to Optically Active, Five-Membered-Ring Carotenoid Building Units by Hydroboration

Summary

The synthesis of (3*R*,3'*S*,5'*R*)-capsanthin (**1**), (3*S*,5*R*,3'*S*,5'*R*)-capsorubin (**2**), and (3'*S*,5'*R*)-cryptocapsin (**3**), found in the red paprika *Capsicum annum*, is described using (+)-camphor (**7**) as a readily available starting material. As the key reaction, the unsaturated acetal **16** is hydroborated with (+)-diisopinocampheylborane to give the hydroxy ketone **12a** in very high chemical and optical yield. A subsequent aldol condensation with **13** in THF/toluene gives **2** in high yield. The C₄₀-compounds **1** and **3** are synthesized using the same type of condensation. The pigments **1–3** are transformed by an *Oppenauer* oxidation to (3*R*,5'*R*)-capsanthone (**5**), (5*R*,5'*R*)-capsorubone (**4**) and (5'*R*)-cryptocapsone (**6**), respectively.

1. Einführung. – Capsanthin (**1**; 3,3'-Dihydroxy- β,κ -carotin-6'-on [2]) ist das Hauptpigment der roten Paprika *Capsicum annum* (Abb.). Dieses Pigment, das eine charakteristische Cyclopentanol-Endgruppe besitzt, wurde erstmals 1927 von Zechmeister & Chohnoky [3] aus dieser Quelle kristallin isoliert. Im Zuge dieser Untersuchungen [4–12] wurden später zwei weitere Farbstoffe mit dieser Endgruppe gefunden: Capsorubin (**2**; 3,3'-Dihydroxy- κ,κ -carotin-6,6'-dion [2]) [4] und in kleineren Mengen Kryptocapsin (**3**; 3'-Hydroxy- β,κ -carotin-6'-on [2]) [5] [6]. Diese drei Paprika-Carotinoide

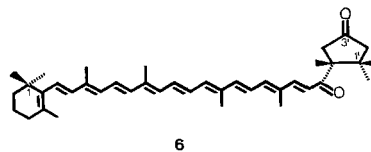
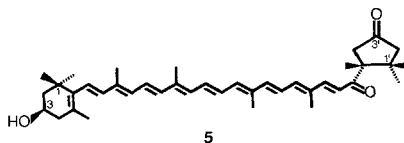
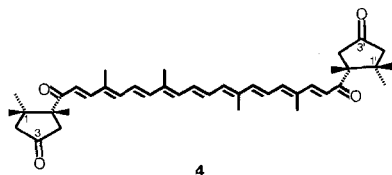
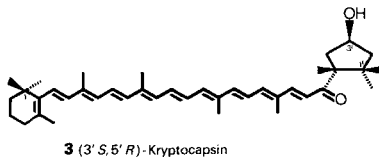
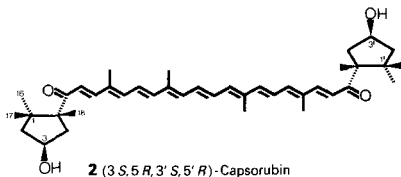
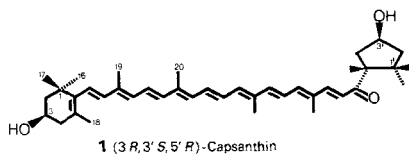
¹⁾ Vorgetragen von A. Rüttimann am '6th International Symposium on Carotenoids', Liverpool, U.K., 26.–31. Juli 1981 [1].

²⁾ Neue Adresse: University of Nottingham, University Park, Nottingham, NG7 2 RD, U.K.

wurden nur selten in anderen Quellen gefunden. So z.B. in den Staubbeuteln und Blättern von Lilienblüten [13] [14], in den Früchten der *Berberis*-Pflanze [15], in den Fruchtschalen von *Encephalartos villosus* LEHM [16] und in den Staubbeuteln von verschiedenen *Aesculus*-Arten [17–20], wo auch die entsprechenden oxydierten Pigmente Capsorubin (**4**; κ,κ -Carotin-3,6,3',6'-tetron), Capsanthon (**5**; 3-Hydroxy- β,κ -carotin-3',6'-dion) und Kryptocapsin (**6**; β,κ -Carotin-3',6'-dion) festgestellt wurden.

Die Strukturaufklärung von Capsanthin (**1**) und Capsorubin (**2**) war Gegenstand einer langjährigen Kontroverse [21–33]. Erst anfangs der sechziger Jahre konnte etwas Licht hinter die Struktur ihrer Endgruppe gebracht werden: Eine Oxydation der OH-Gruppe an der Fünfring-Endgruppe von Capsanthin (**1**) und Capsorubin (**2**) nach *Oppenauer* ergab Cyclopentanon-Ringe, die sich mittels IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie leicht identifizieren liessen [31] [34–36]. Durch Korrelation mit (+)-Campher (**7**) konnte die (5' *R*)- bzw. (5 *R*,5' *R*)-Konfiguration von **1** und **2** bewiesen werden [33] [37] [38]. Die relative Konfiguration der OH-Gruppe am Fünfring war Gegenstand eingehender Untersuchungen. So wurde die anfangs vorgeschlagene *cis*-Ständigkeit der OH-Gruppe und der Polyenkette [32] [33] später revidiert und die (3' *S*,5' *R*)-Konfiguration (*trans*) eindeutig festgelegt [35] [36] [39]. Der endgültige Beweis für die Struktur dieser neuen Paprika-Carotinoide wurde durch die Totalsynthese von optisch inaktivem Capsorubin (($\pm$)-**2**) [40–42], Kryptocapsin (($\pm$)-**3**) [41] [43] und Capsanthin (($\pm$)-**1**) [42] geliefert.

Im folgenden beschreiben wir die Synthese der optisch aktiven natürlichen Carotinoide **1–3** und von einigen verwandten Verbindungen.

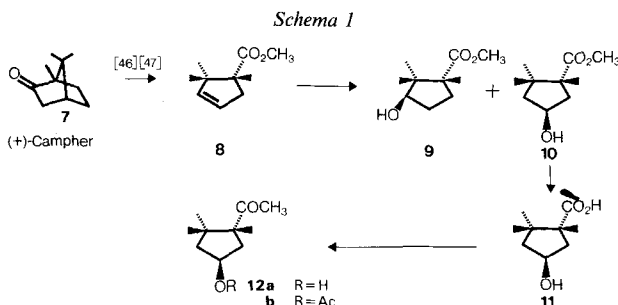


2. Ergebnisse. – 2.1. *Herstellung der C_{10} -Bausteine **10** und **12a**.* Der für die Synthese der Carotinoide **1–3** benötigte Endgruppen-Baustein **12a** wurde erstmals von *Weedon et al.* [41] [44] im Jahre 1973 aus (+)-Campher (**7**) hergestellt. Ein verbesserter Weg zu den Schlüsselbausteinen **10** und **12a** wurde von der gleichen Arbeitsgruppe [45] in den folgenden Jahren erarbeitet: Eine Hydroborierung des ungesättigten Esters **8** [46] [47],

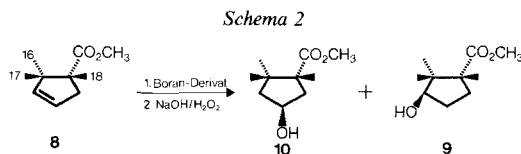


Abb. *Rote Paprika* *Capsicum annuum*

der sehr einfach aus (+)-Campher (**7**) zugänglich ist, mit Diboran [48] [49] ergab zwei isomere Hydroxyester **9** und **10** im Verhältnis von *ca.* 6:4 (*Schema 1*). Eine chromatographische Abtrennung von **10** und Verseifung mit Natronlauge ergab die *trans*-Hydroxysäure **11** (Smp. 216–217°), die mit der durch Abbau von natürlichem (3*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsanthin (**1**) erhaltenen Säure [32] [33] identisch war. Mit einem grossen Überschuss an MeLi konnte **11** ins Methylketon **12a** überführt werden [50] [41].



Mit Hilfe von sterisch gehinderten Boran-Derivaten [49] versuchten wir, die OH-Gruppe regio- und diastereoselektiv am C(3)³ von **8** einzuführen (*Schema 2*). Dies gelang uns jedoch nur zum Teil. Zwar liess sich das Verhältnis **9/10** von ursprünglich 60:40 (mit Diboran; vgl. *Schema 2* und [45]) auf 45:55 (mit (+)-Diisopinocampheylboran) steigern; jedoch wurde bei keinem Boranderivat ausschliessliche Bildung von **10** beobachtet.

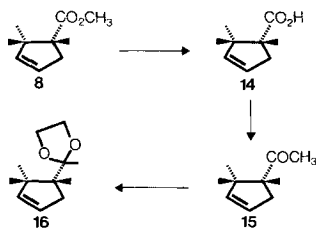


Boran-Derivat	GC-Ausbeute (9 + 10)	Verhältnis 9/10
Boran-Dimethylsulfidkomplex	83%	63:37
Thexylboran	76%	57:43
Disiamylboran	62%	57:43
Dicyclohexylboran	17%	56:44
(-)-Diisopinocampheylboran	87%	75:25
(+)-Diisopinocampheylboran	90%	45:55

Ein weiteres Substrat, an dem wir die Hydroborierung untersuchten, war das ungesättigte Acetal **16**, das sich leicht aus **8** über die Säure **14** und das daraus mit MeLi erhaltene Methylketon **15** in hoher Gesamtausbeute herstellen liess (*Schema 3*). Umsetzung von **16** mit den in *Schema 4* aufgeführten Boranen [49] ergab ein Gemisch der Hydroxyketone **12a**, **17a** und **18a**. Als weitaus selektivstes Reagens erwies sich wieder

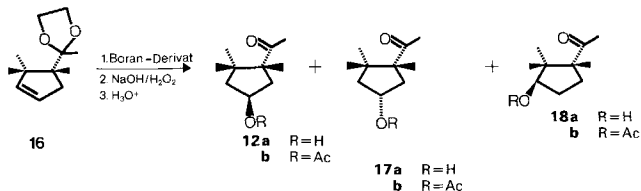
³) Die verwendete Gerüstnummerierung entspricht derjenigen der Carotinoid-Nomenklatur [2].

Schema 3



das aus (–)- α -Pinen gut zugängliche (+)-Diisopinocampheylboran. Dabei bildete sich in hoher Ausbeute (GC: 97%, isoliert: 88%) ein Gemisch der beiden Hydroxyketone **12a** und **18a** im Verhältnis 95:5. Mittels Chromatographie an Kieselgel konnte reines **12a** in einer Ausbeute von 84% erhalten werden.

Schema 4



Boran-Derivat	GC-Ausbeute (12a + 17a + 18a)	Verhältnis 12a / 17a / 18a
Diboran	59%	48:11:41
Thexylboran	66%	68: 5:27
Disiamylboran	84%	73: 5:22
9-BBN	17%	71:29: 0
(–)-Diisopinocampheylboran	95%	50: 9:41
(+)-Diisopinocampheylboran	97%	95: 0: 5

Eine andere Methode, mit der sich unter sehr milden Bedingungen Wasser an eine C,C-Doppelbindung anlagern lässt, ist die Oxomercurierung/Demercurierung [51]. Diese Hydratisierung verläuft im Gegensatz zur Hydroborierung nach der *Markownikoffschen* Regel. Eine Reaktion von Acetal **16** im heterogenen System THF/H₂O mit Quecksilber(II)acetat bei Raumtemperatur ergab nach Reduktion der intermediär auftretenden Organoquecksilberverbindung mit NaBH₄ und saurer Abspaltung der Acetalgruppe ein Gemisch der beiden Hydroxyketone **12a** und **17a** im Verhältnis 87:13 (ca. 60proz. Ausbeute). Das metallische Quecksilber konnte praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

2.2. Konfiguration der Fünfring-Endgruppen. – 2.2.1. Spektraldaten³⁾. Die unten angegebenen Signalzuordnungen sind im wesentlichen als gesichert anzusehen. Die Zuordnungen der ¹H-NMR-Signale der Fünfring-Endgruppen [52] basieren auf folgenden Annahmen und experimentellen Beobachtungen: 1) Die *cis*-Kopplungskonstanten

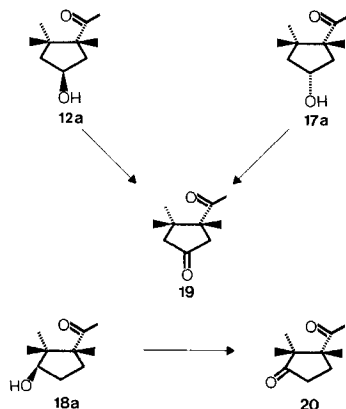
$^3J(\text{H}, \text{H})$ am Fünfring mit 3-OR-Substitution sind grösser als die entsprechenden *trans*-Kopplungskonstanten; 2) das α -ständige Proton an C(4), welches also *cis*-ständig zur COR-Gruppe an C(5) steht, erscheint bei tieferem Feld als die übrigen Protonen an C(2) und C(4); 3) die Zuordnungen der Signale der CH_3 -Gruppen an C(1) und C(5) bei den 2- und 3-substituierten Verbindungen konnten teilweise durch ^1H -nukleare Overhauser-Differenzmessungen (NOE) bewiesen werden.

NOE-Experimente wurden bei den Verbindungen **12a**, **12b**, **17a**, **17b**, **18a**, **18b**, **2**, **2a**, **21b** und **4** durchgeführt. Dabei wurden u.a. Signale der 3 CH_3 -Gruppen an C(1) und C(5) gesättigt und die NOE bei den α - und β -Protonen an C(2), C(3) und C(4) beobachtet, soweit deren Signale genügend weit von denjenigen der gesättigten CH_3 -Gruppen entfernt lagen. In allen Fällen wurde dasjenige Signal dem α - bzw. β -ständigen CH_3 -C(1) zugeordnet, das einen maximalen NOE bei H_α -C(2) bzw. H_β -C(2) zeigte (ca. 5 bis 11% je nach verwendeter Leistung). Entsprechend ergab die Sättigung der 5β - CH_3 -Gruppe einen maximalen Effekt auf H_β -C(4). Bei den Verbindungen **4–6** und **19** beruhen die Zuordnungen der Endgruppensignale auf den an **4** durchgeführten NOE-Messungen. Die bei tiefstem Feld (1,389 ppm) gelegene CH_3 -Gruppe ergibt erwartungsgemäss einen maximalen NOE von 4% bei H_β -C(4) und wird daher dem β -ständigen CH_3 -C(5) zugeordnet. Bei Sättigung des Signals bei 1,013 ppm (1 α - CH_3) wird ein schwächerer NOE von 2% bei H_α -C(4) sowie weitere Effekte bei 2,283 ppm (ca. 3%, H_α -C(2)) und 2,235 ppm (ca. 1,5%, H_β -C(2)) beobachtet, wodurch die angegebenen Zuordnungen plausibel werden.

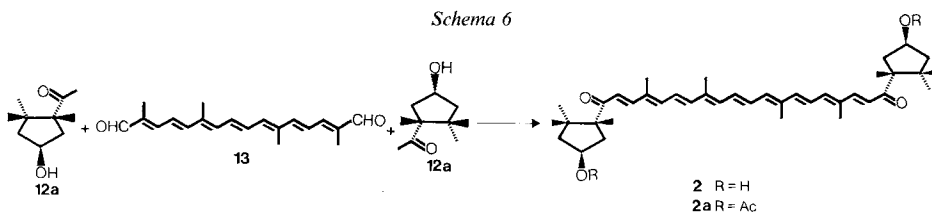
Die Zuordnungen der ^{13}C -NMR-Signale basieren auf Vergleichen mit den Spektren anderer Carotinoide [53], teilweise auf der Aufnahme ^1H -gekoppelter Spektren (Verbindungen **2a**, **21b** und **22b**) sowie in einigen Fällen (**2a**, **3**, **3a**, **21b** und **22b**) auf Messungen mit mehreren Konzentrationen des Verschiebungsreagenzes $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ [53]. Bei den Verbindungen **1** und **2** konnte auf die Literatur zurückgegriffen werden [54] [55].

2.2.2. Oxydation von 12a, 17a und 18a. Die Oxydation der isomeren Verbindungen **12a** und **17a** mit Pyridiniumchlorochromat ergab in beiden Fällen das gleiche kristalline Diketon **19** (Smp. 93,5–94,5° bzw. 95°; Misch-Smp. 94°). Dadurch konnte bewiesen werden, dass es sich bei **12a** und **17a** um *epimere* Verbindungen handelte. Die analoge Oxydation von **18a** lieferte hingegen ein isomeres Diketon **20** (Smp. 65–66,5°; Schema 5). Mittels ^1H -NMR liess sich zudem sehr eindeutig nochmals die Stellung der Oxogruppe im Fünfring von **19** und **20** überprüfen.

Schema 5

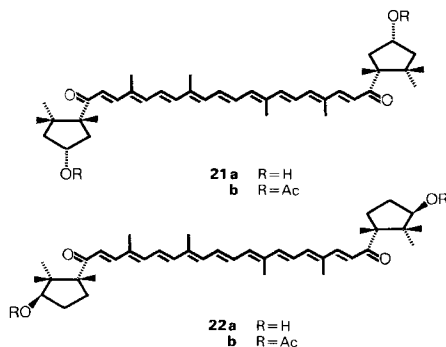


2.3. *Synthese der C₄₀-Carotinoide*. (3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin (**2**), mit der natürlichen Konfiguration an den 4 chiralen Zentren, wurde erstmals von *Weedon et al.* [41] [44] im Jahre 1973 ausgehend von (+)-Campher (**7**) synthetisiert. Nach dem Aufbauprinzip $C_{10} + C_{20} + C_{10} = C_{40}$ wurde Crocetindialdehyd (**13**) [56] mit einem Überschuss von **12a** in einer Aldolkondensation mit 5proz. äthanolischer KOH-Lösung zu **2** kondensiert (*Schema 6*).



Eine weitere Bearbeitung dieser interessanten Kondensationsmethode zeigte, dass sich NaH als Base besonders gut eignete. In THF/Toluol 1:1 wurde **2** bei Raumtemperatur nach wenigen Std. in hoher Ausbeute gebildet (HPLC-Analyse nach Filterchromatographie: 63% **2** (all-*trans*)). Nach einer Kristallisation aus $CHCl_3$ /Benzol/Hexan konnte (3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin (**2**) als dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle mit Smp. 216° isoliert werden ((3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin-diacetat (**2a**): Smp. 179–180°, vgl. [23]). Die spektroskopischen und chiroptischen Eigenschaften dieses kristallinen Produktes entsprachen jenen von (3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin (**2**) *ex roter Paprika Capsicum annuum* (vgl. Kap. 28 im *Exper. Teil* und [41] [44]).

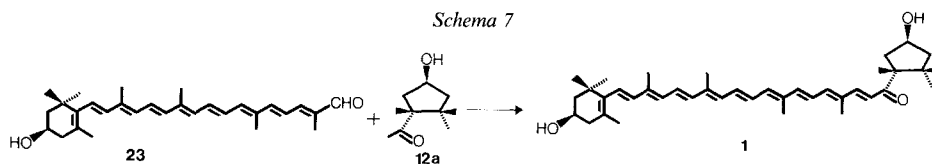
Die beiden isomeren Verbindungen (3*R*, 5*R*, 3'*R*, 5'*R*)-Epicapsorubin (**21a**; Smp. 211,5–212°) und (2*R*, 5*R*, 2'*R*, 5'*R*)-Isocapsorubin (**22a**; Smp. 204–206°) konnten analog der Synthese von **2** durch eine Kondensation von Crocetindialdehyd (**13**) mit den beiden Ketonen **17a** bzw. **18a** hergestellt werden. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin wurden die entsprechenden kristallinen Diacetate **21b** und **22b** erhalten.



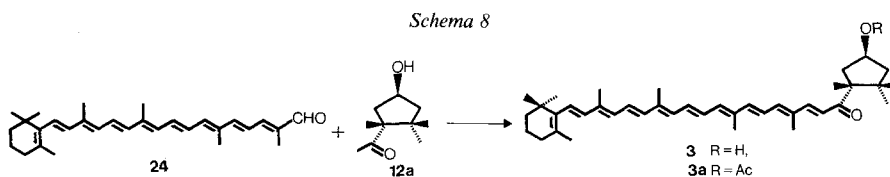
Die CD-Spektren der drei Isomeren **2**, **21a** und **22a** sind sehr ähnlich. Die Kurven besitzen jeweils drei Hauptmaxima bei ca. 375 nm ($\Delta\epsilon \approx -3$), bei ca. 300 nm ($\Delta\epsilon \approx +7$ bis +8) und bei ca. 250 nm ($\Delta\epsilon \approx -2$). Die Position und Konfiguration der OH-

Gruppe am Fünfring hat offenbar nur wenig Einfluss auf die CD-Kurve, deren Verlauf vor allem durch das C(5)³-Asymmetriezentrum bestimmt wird. Interessant ist auch ein Vergleich der UV/VIS-Spektren dieser Verbindungen. (3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin (**2**) und (2*R*, 5*R*, 2'*R*, 5'*R*)-Isocapsorubin (**22a**), deren OH-Gruppen zur Polyenkette *trans*-konfiguriert sind, besitzen die Hauptabsorptionsbande bei 470 bzw. 469 nm (in Hexan). (3*R*, 5*R*, 3'*R*, 5'*R*)-Epicapsorubin (**21a**) mit zwei *cis*-konfigurierten OH-Gruppen weist hingegen das UV/VIS-Maximum bei 478 nm (in Hexan) auf. Diese bathochrome Verschiebung von 8–9 nm bewirkt eine Farbänderung, die mit bloßem Auge mühelos festgestellt werden kann.

(3*R*,3′*S*,5′*R*)-Capsanthin (**1**), ein unsymmetrisches Carotinoid, wurde ausgehend von β-Citraurin (**23**; (3*R*)-3-Hydroxy-8′-apo-β-carotin-8′-al [57]) und **12a** hergestellt (Schema 7). Kondensation von **23** mit 1,3 Äquiv. **12a** mit NaH in THF/Toluol bei Raumtemperatur ergab reines, kristallines **1** vom Smp. 177,5°, das in allen Eigenschaften mit dem aus der roten Paprika stammenden Pigment identisch war (vgl. Kap. 28 im *Exper. Teil*).



(3'-S, 5'-R)-Kryptocapsin (**3**) wurde auf analoge Weise aus 8'-Apo- β -carotin-8'-al (**24**) [58] und 1,1 Äquiv. **12a** mit Natriumamid als Base in Toluol bei 0° synthetisiert (*Schema 8*). Nach Filterchromatographie und Kristallisation aus Essigester wurde reines **3** mit Smp. 172–174° erhalten.



Capsorubon (4), Capsanthon (5) und Kryptocapson (6) wurden erstmals von *Bodea et al.* [17–20] in der Natur gefunden. Ausser den UV/VIS-Spektren wurden jedoch keine weiteren Daten angegeben. Die absolute Konfiguration dieser Naturprodukte ist unbekannt. Diese oxydierten Pigmente 4–6 wurden vor einiger Zeit im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von *Weedon* [34] [35] [43] und *Karrer* [31] aus natürlichem 2, 1 bzw. 3 synthetisiert. Mit der schon damals verwendeten *Oppenauer*-Oxydation stellten wir aus 1, 2 und 3 mit Aluminium-*tert*-butylat in Toluol/Aceton kristallines (3*R*, 5'*R*)-Capsanthon (5; Smp. 165–170°), (5*R*, 5'*R*)-Capsorubon (4; Smp. 217°) bzw. (5'*R*)-Kryptocapson (6; Smp. 182°) her und untersuchten deren spektroskopische und chiroptische Eigenschaften.

Schmelzpunkte, UV/VIS- und IR-Daten der Verbindungen **1–6**, **21a** und **22a** sind mit Vergleichswerten aus der Literatur in der *Tabelle* zusammengestellt.

Tabelle. Schmelzpunkte, UV/VIS- und IR-Daten der Carotinoide 1–6, 21a und 22a

Verbindung	Smp.	UV/VIS-Daten ^{a)}		IR-Daten ^{d)}
		Hexan ^{b)}	Benzol	
1	177,5 ^{ae)} ; 178 ^{ef)} ([3]: 172°; [4]: 175–176°; [13]: 176°; [27]: 176°)	470 (2050) ^{e)} ; 470 (1965) ^{f)} ([8]: 475 (PÄ); [9]: 464; [13]: 474 (PÄ))	([7]: 483; [8]: 483; [9]: 478; [29]: 486 (1937); [34]: 483)	3446, 1666, 967 ^{e)} ; 3500, 1666, 965 ^{f)} ([9]: 1660, 960)
2	216 ^{ee)} ; 214–216 ^{ef)} ([16]: 200°; [23]: 201°; [27]: 218°; [40]: 217°)	470 (2197) ^{e)} ; 471 (2218) ^{f)} ([8]: 479 (PÄ); [9]: 465)	487 (1990) ^{e)} ; 487 (1838) ^{f)} ([7]: 487; [8]: 488; [9]: 476; [29]: 487 (2160); [40]: 486; [41]: 486 (2065))	3464, 1669, 983 ^{e)} ; 3472, 1669, 985 ^{f)}
3	172–174 ^{ee)} ([43]: 160–161°)	472 (2110) ^{e)} ([7]: 470; [8]: 475 (PÄ))	485 (1810) ^{e)} ([8]: 483; [29]: 486 (1966); [43]: 486 (1968))	3440, 1668, 968 ^{e)} ([43]: 1664, 1582, 971)
4	217 ^{ee)} ([29]: 206°; [31]: 209°)	476 (2083) ^{e)} ([18]: 481 (PÄ))	491 (1730) ^{e)} ([29]: 494 (1983); [35]: 491)	1746, 1665 ^{e)} ([31]: 1739; [35]: 1735, 1661)
5	165–170 ^{ee)} ([29]: 158°; [31]: 166°; [35]: 167°)	477 (2015) ^{e)} ([9]: 472; [18]: 472 (PÄ))	([9]: 483; [29]: 491 (1849); [34]: 489; [35]: 489 (1801))	1747, 1666 ^{e)} ([9]: 1740, 1660; [31]: 1739, 1664; [35]: 1739, 1664)
6	182 ^{ee)} ([29]: 171°; [43]: 171–172°)	480 (1990) ^{e)} ([18]: 477 (PÄ))	491 (1735) ^{e)} ([29]: 491 (1898); [43]: 491 (1904))	1746, 1672 ^{e)} ([43]: 1739, 1661)
21a	211,5–212 ^{ee)}	478 (2255) ^{e)}	([40]: 488) ^{e)}	3500, 1655 ^{e)} ([40]: 1650 ^{e)})
22a	204–206 ^{ee)}	469 (!) (2200) ^{e)}		3500, 1675 ^{e)}

^{a)} Angabe von $\lambda_{\max}$ [nm], $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ in Klammern. ^{b)} Vgl. *Fussnote 10*. ^{c)} PÄ = Petroläther. ^{d)} Angabe in cm^{-1} . ^{e)} Synthetisches Material; vgl. *Exper. Teil*. ^{f)} Material, das aus Paprika-Oleoresin isoliert wurde (vgl. *Kap. 28* im *Exper. Teil*). ^{g)} Gemessen an der optisch inaktiven Form von **21a**.

Für die Aufnahme und Interpretation der Spektren danken wir Frau Dr. *M. Grosjean* und Frau *J. Kohler* (UV/VIS, optische Drehungen), den Herren Dr. *W. Arnold* und *W. Grunauer* (NMR), Dr. *W. Vetter* und *W. Meister* (MS), Dr. *L. Chopard* (IR), Dr. *K. Noack* und *F. Kachler* (CD), Dr. *M. Vecchi* und *E. Glinz* (GC, HPLC) sowie Dr. *A. Dirscherl* (Mikroanalysen).

Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von den Herren *Leo Binggeli*, *Markus Jäggi* und *Jean-Marie Zielinski*

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden unter Ar ausgeführt. Org. Extrakte wurden über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration im Rotationsverdampfer (i. RV.) bei 30–40°/15–20 Torr eingedampft. Die Schmelzpunkte (Smp.) sind unkorrigiert (evakuiertes Kapillarröhrchen). *Chromatographie:* Dünnschichtchromatographie (DC) mit DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ (*Merck*); Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 (0,063–0,200 mm und 0,040–0,063 mm Teilchengrösse; *Merck*); HPLC: stationäre Phase *Spherisorb S5-CN*, Detektion mit *Uvikon LCD 725*. *Analytische Gas-Chromatogramme* (GC) wurden am Gerät *Varian 3700* (FID) aufgenommen. Trägergas N_2 , elektronische Integration, Angaben in Flächenprozenten, Injektortemp. 250°, Säulentemp. programmiert von 100 bis 220°, Temperaturanstieg/Min. = 4°; t_R = Retentionszeit in Min. UV/VIS: *Beckman DK-2A*; Angabe von $\lambda_{\max}$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) in nm. CD: *Jouan-185*-Dichrograph; Angabe von $\lambda_{\max}$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) in nm, Lösungsmittel Dioxan bei 20°. *Spezifische Drehungen* $[\alpha]$ wurden bei RT. mit einem Polarimeter Modell *Perkin Elmer 241* gemessen. IR: *Beckman IR-9*; Angaben in cm^{-1} , w = schwache, m = mittlere, s = starke Absorption.

MS: *MS9* (AEI, Manchester, GB); Ionenquellentemp. bei Carotinoiden 200° (direkte Probeneinführung), bei den übrigen Verbindungen 250°, Ionisierungsenergie 70 eV; Angabe der Messzahlen m/z , in Klammern die relativen Intensitäten in % bzgl. höchstem Pik (= 100%). Spektren mit chemischer Ionisation (CI) wurden mit einem *MM-7070-F/DS-2050*-Gerät der Firma *Vacuum Generators*, Altrincham, England, aufgenommen. Reaktionsgasdruck: 1 Torr (NH_3). Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz (*Varian A-60D* oder *EM-360*), 80 MHz (*WP-80 CW*), 90 MHz (*HX-90/15 FT*), 270 MHz (*HX-270*) oder 400 MHz (*WM-400*, letztere 4 Geräte *Bruker-Spectrospin*) gemessen. Die drei *Fourier*-Spektrometer waren mit *ASPECT-2000*-Computer (16 K, 32 K bzw. 32 K Daten) und Disk-Einheit ausgerüstet. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 100,6 MHz auf dem *WM-400*-Gerät aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde durchgehend CDCl_3 mit TMS als internem Standard verwendet. Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett, $br.$ = breit, $AB = AB$ -Spektrum. Zur Beschreibung der NMR-Daten wurden alle Verbindungen nach der Carotinoid-Nomenklatur numeriert [2].

1. (*R*)-1,2,2-Trimethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (**8**). Aus der käuflichen (+)-Camphersäure (*Fluka*) nach [47]. **8**: Sdp. 93–94°/20 Torr; GC (*Superox 0,6*): 96proz.; $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$ ($c = 1$, EtOH; [47]: $[\alpha]_D^{25} = +113^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 1738s (C=O, Ester), 1623w (C=C). ^1H -NMR (60 MHz): 0,90, 1,13, 1,21 (3 s , je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 2,03 (dd , $J = 16$, 3, 1 H, H-C(4)); 3,20 (dt , $J = 16$, $ca.$ 2, 1 H, H-C(4)); 3,69 (s , 3 H, CH_3O); 5,30 (dd , $J = 6$, 2, 1 H, H-C(2)); 5,54 (m , 1 H, H-C(3)). MS: 168 (12, M^+), 153 (8), 125 (27), 109 (100), 93 (40), 67 (18).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168,24) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 70,83 H 9,53%

2. (1*R*, 3*R*)-3-Hydroxy-1,2,2-trimethylcyclopentancarbonsäure-methylester (**9**) und (1*R*, 4*S*)-4-Hydroxy-1,2,2-trimethylcyclopentancarbonsäure-methylester (**10**) durch Hydroborierung von **8** mit (+)-Diisopinocampheylboran. Zu einer Lösung von 18,5 ml (0,185 mol) Boran-Dimethylsulfidkomplex (*Aldrich*) in 100 ml abs. THF wurden bei 0° unter sorgfältigem Ausschluss von O_2 innert 20 Min. 55,0 g (0,40 mol) (–)- α -Pinen (*Baerle*, Münchenstein; $[\alpha]_D^{20} = -42,6^\circ$ (unverdünnt)) getropft. Der nach $ca.$ 1 Std. auftretende weisse Niederschlag wurde über Nacht bei RT. gerührt. Hierauf kühlte man auf 0° ab und tropfte innert 10 Min. eine Lösung von 27,9 g (0,16 mol) **8** in 10 ml abs. THF zu und liess über Nacht (20 Std.) bei RT. rühren. Zur Aufarbeitung wurde erneut auf 0° gekühlt, langsam mit 55 ml 3*N* NaOH und 55 ml 30proz. H_2O_2 versetzt und noch 1 Std. bei 30–35° gerührt. Diese Lösung wurde nun auf H_2O geleert, mit Et_2O extrahiert und mit 5proz. NaHSO_3 , ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen i. RV. fiel ein farbloses Öl (83,9 g) an. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,8 (**9**, 14,5%), t_R 21,1 (**10**, 17,4%); **9/10** = 45:55; GC-Ausbeute (**9** + **10**): 90% bzgl. **8**. Chromatographie an 1,2 kg Kieselgel mit AcOEt/Hexan 1:3 (langsam auf 1:1 steigend) ergab: 10,2 g (34%) reines **9** als Kristalle, 3,3 g (11%) **9/10** (GC: 28% **9** und 69,7% **10**) sowie 13,4 g (45%) reines **10** als farbloses Öl. **9**: Sdp. $ca.$ 100°/0,1 Torr; DC (AcOEt/Hexan 1:2); R_f 0,48; GC (*Superox 0,6*): 96proz.; $[\alpha]_D^{20} = -29,5^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 3506*m* (OH), 1730s (C=O, Ester). ^1H -NMR (270 MHz): 0,83, 0,98, 1,23 (3 s , je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(18)$); $ca.$ 1,58, 2,25 (2 m , 4 H, $\text{H}_2\text{C}(3)$, $\text{H}_2\text{C}(4)$); 2,16 ($br.$, 1 H, HO-C(2)); 3,65 (s , 3 H, CH_3O); 3,97 ($ca.$ t , 1 H, H-C(2)). MS: 186 (0,5, M^+), 154 (65), 126 (100), 111 (71), 101 (60), 73 (67).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186,25) Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,16 H 9,62%

10: Sdp. $ca.$ 100°/0,1 Torr; DC (AcOEt/Hexan 1:2); R_f 0,6; GC (*Superox 0,6*): 98,5proz.; $[\alpha]_D^{20} = +2,7^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 3430*m* (OH), 1730s (C=O, Ester). ^1H -NMR (90 MHz): 0,76, 1,01, 1,16 (3 s , je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,50 (dd , $J = 14,5$, 3,5, $ca.$ 1 H, H_β -C(4)); 1,59 (dd , $J = 13,5$, 3,5, $ca.$ 1 H, H_β -C(2)); 1,67 (s , 1 H, HO-C(3)); 2,08 (dd , $J = 13,5$, 8, 1 H, H_α -C(2)); 2,77 (dd , $J = 14,5$, 8,5, 1 H, H_α -C(4)); 3,59 (s , 3 H, CH_3O); 4,46 (m , 1 H, H_α -C(3)). MS: 168 (10, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 130 (36), 129 (55), 109 (96), 101 (100), 98 (40).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186,25) Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,61 H 9,83%

3. Hydroborierung von **8** mit verschiedenen Boran-Derivaten. 3.1. Mit Boran-Dimethylsulfidkomplex. Zu 0,8 ml (8 mmol) Boran-Dimethylsulfidkomplex (*Fluka*) in 4 ml abs. THF wurde bei 0° eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol) **8** in 1 ml abs. THF getropft und 20 Std. bei RT. gerührt. Nun wurde wieder auf 0° gekühlt, langsam mit 2 ml 3*N* NaOH und 2 ml 30proz. H_2O_2 versetzt und noch 1 Std. bei 30° gerührt. Aufarbeitung wie in Kap. 2 ergab 1,04 g farbloses Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,9 (**9**, 53,3%), t_R 21,2 (**10**, 31,8%), **9/10** = 63:37; GC-Ausbeute (**10** + **9**): 83%.

3.2. Mit *Thexylboran*. Zu 3,5 ml 2*M* Boranlösung (7 mmol) in THF [49] gab man bei 0° 630 mg (7,5 mmol), 2,3-Dimethyl-2-buten (*Fluka*) und rührte 5 Std. bei 0°. Dazu tropfte man nun eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol)

8 in 1 ml abs. THF und liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung wie in *Kap. 2* ergab 1,36 g farbloses Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,9 (**9**, 33,8%), t_R 21,3 (**10**, 25,7%), **9/10** = 57:43; GC-Ausbeute (**9** + **10**): 76%.

3.3. *Mit Disiamylboran*. Zu 3,5 ml 2 M Boranlösung (7 mmol) in THF [49] gab man bei 0° 985 mg (14 mmol) 2-Methyl-2-buten (*Fluka*) und rührte 5 Std. bei 0°. Zum entstandenen weissen Niederschlag tropfte man nun eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol) **8** in 1 ml abs. THF und liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung wie in *Kap. 2* ergab 1,25 g farbloses Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,8 (**9**, 30,6%), t_R 21,2 (**10**, 22,8%), **9/10** = 57:43; GC-Ausbeute (**9** + **10**): 62%.

3.4. *Mit Dicyclohexylboran*. Analog *Kap. 3.3* mit 1,15 g (14 mmol) Cyclohexen statt 2-Methyl-2-buten: 1,17 g farbloses Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,9 (**9**, 8,6%), t_R 21,2 (**10**, 6,8%), **9/10** = 56:44; GC-Ausbeute (**9** + **10**): 17%.

3.5. *Mit (-)-Diisopinocampheylboran*. Zu 3,5 ml 2 M Boranlösung (7 mmol) in THF [49] gab man bei 0° 2,2 g (16,2 mmol) (+)- α -Pinen (*Aldrich*, $[\alpha]_D^{20}$ = +47° (unverdünnt)), rührte 1 Std. bei 0° und stellte die Lösung 3 Tage in den Kühlschrank (+3°). Zum entstandenen weissen Niederschlag tropfte man nun eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol) **8** in 1 ml abs. THF und liess über Nacht bei RT. rühren. Aufarbeitung wie in *Kap. 2* ergab 2,60 g farbloses Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 20,9 (**9**, 26,7%), t_R 21,2 (**10**, 9,1%), **9/10** = 75:25; GC-Ausbeute (**9** + **10**): 87%.

4. *(1R,4S)-4-Hydroxy-1,2,2-trimethylcyclopentancarbonsäure (11)*. Eine Lösung von 13,4 g (72 mmol) **10** in 160 ml MeOH und 15 ml H₂O wurde mit 55 g (0,83 mol) 85proz. KOH-Plättchen (*Merck*) versetzt und 30 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde das MeOH i. RV. abgedampft. Der Rückstand wurde 2mal mit 500 ml Et₂O extrahiert und nachher mit 37proz. HCl angesäuert (pH 1–2). Die saure wässr. Lösung wurde nach Sättigung mit MgSO₄ 3mal mit 300 ml CHCl₃ extrahiert. Dies ergab rohes **11** (9,8 g) als beige Kristalle. Umkristallisation aus AcOEt/Hexan ergab 8,7 g (70%) reines **11**, Smp. 215–216° ([36] [41]: 217°), $[\alpha]_D^{20}$ = +12,8° (c = 1, EtOH). IR (KBr): 3352m (OH), 1703s (C=O, Säure). ¹H-NMR (80 MHz): 0,94 (s, 3 H, H₃C(16)); 1,15 (s, 3 H, H₃C(17)); 1,31 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,58 (dd, J = 14,5, 3,5, ca. 1 H, H_B–C(4)); 1,69 (dd, J = 13,5, 5, ca. 1 H, H_B–C(2)); 2,11 (dd, J = 13,5, 7,5, 1 H, H_A–C(2)); 2,84 (dd, J = 14,5, 8,5, 1 H, H_A–C(4)); 4,49 (m, 1 H, H_B–C(3)); 6,99 (br. s, 2 H, HOOC–C(5), HO–C(3)). MS: 154 (8, M^+ – H₂O), 139 (8), 115 (54), 109 (77), 98 (100), 87 (97), 68 (66). MS (CI): 190 (50, (M + NH₄)⁺), 172 (78), 155 (35, (M + H)⁺ – H₂O), 109 (100), 97 (32).

C₉H₁₆O₃ (172,22) Ber. C 62,77 H 9,36% Gef. C 62,94 H 9,49%

5. *(R)-1,2,2-Trimethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure (14)*. Eine Lösung von 104,8 g (0,6 mol) **8** in 1,4 l MeOH und 110 ml H₂O wurde mit 477 g (7,2 mol) 85proz. KOH-Plättchen (*Merck*) versetzt und 16 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde das MeOH i. RV. abgedampft. Den Rückstand extrahierte man mit 500 ml Et₂O. Die H₂O-Phase wurde nach Ansäuerung mit ca. 0,7 l 37proz. HCl 2mal mit 1 l Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Lösung wurde mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen und nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Das als weisser Schaum anfallende **14** (94,1 g, 100%) wurde ohne Reinigung in die nächste Stufe (*Kap. 6*) eingesetzt. Für die anal. Daten wurde eine Probe aus Hexan umkristallisiert, Smp. 153–154° ([47]: Smp. 157–159,5°), $[\alpha]_D^{20}$ = +137,1° (c = 1, EtOH) ([47]: $[\alpha]_D^{25}$ = +122° (c = 1, EtOH)). IR (KBr): 3650–2400s (COOH), 1706s (C=O, Säure), 1622w (C=C). ¹H-NMR (60 MHz): 1,02, 1,16, 1,27 (3 s, 9 H, H₃C(16), H₃C(17), H₃C(18)); 2,05 (ddd, J = 16,5, 2,7, ca. 1, 1 H, H–C(4)); 3,17 (dt, J = 16,5, 2, 1 H, H–C(4)); 5,32, 5,54 (2 m, $J_{2,3}$ = 6, 2 H, H–C(2), H–C(3)); 7,23 (br. s, 1 H, HOOC–C(5)). MS: 154 (23, M^+), 139 (18), 125 (16), 111 (72), 109 (100), 93 (34), 67 (33).

C₉H₁₄O₂ (154,21) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,03 H 9,21%

6. *Methyl[(R)-1,2,2-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl]keton (15)*. Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 109,2 g (ca. 0,7 mol) **14** (s. *Kap. 5*) in 500 ml Et₂O wurden langsam 875 ml (1,58 mol) 1,8 M Lösung von CH₃Li in Et₂O getropft. Dann wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht, auf 0° gekühlt und langsam mit 300 ml H₂O versetzt. Die Et₂O-Phase wurde abgetrennt und die H₂O-Phase nochmals mit 1 l Et₂O extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknung i. RV. eingedampft. Das als weisser Schaum anfallende **15** (91,4 g, gemäss GC (*Superox 0,6*) 94proz.) wurde ohne Reinigung in die nächste Stufe (*Kap. 7*) eingesetzt. Sdp. ca. 110°/15 Torr; $[\alpha]_D^{20}$ = +149,8° (c = 1, EtOH). IR (CHCl₃): 1696s (C=O, Keton), 1624w (C=C). ¹H-NMR (80 MHz): 0,88, 1,18 (2 s, 3 H und 6 H, H₃C(16), H₃C(17), H₃C(18)); 1,95 (ddd, J = 17, 3, 1, 1 H, H–C(4)); 2,16 (s, 3 H, CH₃O–C(5)); 3,15 (dt, J = 16,7, 2, 1 H, H–C(4)); 5,28, 5,55 (2 m, 2 H, H–C(2), H–C(3)). MS: 152 (27, M^+), 137 (12), 109 (100), 95 (21), 67 (34), 43 (57).

C₁₀H₁₆O (152,24) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 78,57 H 10,68%

7. *2-Methyl-2-[(R)-1,2,2-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl]-1,3-dioxolan (16)*. Eine Lösung von 91,4 g (0,57 mol) **15** (s. Kap. 6) in 130 ml Orthoameisensäure-methylester wurde mit 50 ml Äthylenglycol und 2 g *p*-TsOH versetzt und bei RT. gerührt. Nach 5 Std. wurde die dunkle Lösung mit 3 ml Et₃N versetzt, auf 500 ml H₂O geleert und 2mal mit 1 l Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase wurde 1mal mit ges. NaHCO₃- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und i. RV. eingedampft. Das anfallende braune Öl (132 g) wurde an einer kurzen Vigreuxkolonne fraktioniert. Dabei wurden bei 95–130°/15 Torr 108,7 g **16** (90% bzgl. **15**, gemäss GC (*Superox* 0,6) 93proz.) als farbloses Öl erhalten, $[\alpha]_D^{20} = +61,4^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 1625_w (C=C), 1111_s, 1075_s, 1046_s (C–O–C), 719_s (CH=CH, *cis*). ¹H-NMR (60 MHz): 1,09, 1,12, 1,33 (3 s, 6 H, 3 H und 3 H, H₃C(16), H₃C(17), H₃C(18), H₃C(7)); 1,83 (*ddd*, $J = 16, 4, 2$, 1 H, H–C(4)); 2,78 (*dt*, $J = 16, 2$, 1 H, H–C(4)); ca. 3,92 (*m*, 4 H, OCH₂CH₂O); 5,28, 5,50 (2 *m*, 2 H, H–C(2), H–C(3)). MS 196 (5, M^+), 181 (7), 87 (100), 43 (31).

C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,12 H 10,17%

8. *[(1R,4S)-4-Hydroxy-1,2,2-trimethylcyclopentyl]methylketon (12a) und [(1R,4R)-4-Hydroxy-1,2,2-trimethylcyclopentyl]methylketon (17a) durch Oxomercurierung/Demercurierung von 16*. Zu 75,2 g (0,23 mol) Hg(OAc)₂ (98proz., Siegfried, Zofingen) in 500 ml H₂O wurde eine Lösung von 41,9 g (0,2 mol) **16** (GC (*Superox* 0,6): 94proz.) in 200 ml THF getropft. Die entstandene gelbe Suspension wurde mit einem mechanischen Rührer 6 Std. bei RT. intensiv gerührt. Nachher tropfte man dieses entfärbte Reaktionsgut unter Eiskühlung zu einer Lösung von 3,9 g (0,103 mol) NaBH₄ in 200 ml 3N NaOH, sättigte mit NaCl und extrahierte 2mal mit 1 l Et₂O⁴⁾. Die vereinigten Et₂O-Phasen rührte man über Nacht mit 100 ml 10proz. H₂SO₄, trennte dann die wässr. Phase ab und extrahierte nochmals mit 500 ml Et₂O. Die org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen und i. RV. eingedampft. Das anfallende gelbe Öl (38,2 g) wurde an 1,6 kg Kieselgel mit AcOEt/Hexan 1:1 chromatographiert. Dabei wurden 7,7 g **15/16** (19%) und 24,4 g **12a/17a** (60%; GC (*Superox* 0,6): *t_R* 13,3 (**17a**, 12%), *t_R* 14,6 (**12a**, 81%); **17a/12a** = 13:87) erhalten⁵⁾. Chromatographie dieses Gemisches an 800 g Kieselgel mit CHCl₃/Aceton 9:1⁵⁾ ergab 2,5 g (7%) reines **17a** als farbloses Öl. 4,4 g (13%) **17a/12a** (GC: 15% **17a** und 85% **12a**) sowie 14,6 g (43%) reines **12a** als farbloses Öl. **17a**: Sdp. ca. 120°/0,1 Torr; GC (*Superox* 0,6): 96proz.; $[\alpha]_D^{20} = +23,4^\circ$ ($c = 1$, EtOH). CD (Dioxan): 316 sh (–0,16), 306 sh (–0,36), 295 (–0,47), 290 sh (–0,46), 232 (0,00). IR (Film): 3450_m (OH), 1702_s (C=O, Keton), 1108_m, 1037_m (Alkohol-II-Banden). ¹H-NMR (400 MHz): 0,940 (*s*, 3 H, H₃C(17)); 0,984 (*s*, 3 H, H₃C(16)); 1,190 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,513 (*dd*, $J = 14,2, 5,4$, 1 H, H_α–C(2)); 1,982 (*dd*, $J = 14,5, 8,3$, 1 H, H_β–C(4)); 2,047 (*dd*, $J = 14,5, 3,3$, 1 H, H_α–C(4)); 2,076 (*dd*, $J = 14, 8$, 1 H, H_β–C(2)); 2,200 (*s*, 3 H, CH₃CO–C(5)); 3,236 (*d*, $J = 9$, 1 H, HO–C(3)); 4,29 (*br. m*, 1 H, H–C(3)). MS: 152 (2, M^+ – H₂O), 127 (6), 109 (75), 95 (47), 85 (86), 83 (79), 43 (100).

C₁₀H₁₈O₂ (170,25) Ber. C 70,55 H 10,66% Gef. C 69,78 H 10,52%⁶⁾

12a⁷⁾: Sdp. ca. 140°/0,6 Torr; GC (*Superox* 0,6): 100proz.; $[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$ ($c = 1$, EtOH). CD (Dioxan): 301 sh (–0,55), 294 (–0,61). IR (Film): 3420_s (OH), 1700_s (C=O, Keton), 1130_m, 1088_m, 1028_m (Alkohol-II-Banden). ¹H-NMR (400 MHz): 0,855 (*s*, 3 H, H₃C(16)); 1,177 (*s*, 3 H, H₃C(17)); 1,317 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,465 (*dd*, $J = 14,5, 4$, 1 H, H_β–C(4)); ca. 1,60 (*br. m*, 1 H, HO–C(3)); 1,680 (*dd*, $J = 14, 5$, 1 H, H_β–C(2)); 1,990 (*dd*, $J = 14, 7,5$, 1 H, H_α–C(2)); 2,123 (*s*, 3 H, CH₃CO–C(5)); 2,818 (*dd*, $J = 14,5, 8,5$, 1 H, H_α–C(4)); 4,472 (*m*, 1 H, H_α–C(3)). MS: 170 (1, M^+), 152 (5), 127 (16), 113 (28), 109 (100), 85 (91), 83 (97), 43 (81).

C₁₀H₁₈O₂ (170,25) Ber. C 70,55 H 10,66% Gef. C 69,87 H 10,84 H₂O 0,59%⁶⁾

9. *[(1R,4S)-4-Acetoxy-1,2,2-trimethylcyclopentyl]methylketon (= Essigsäure-[(1S,3R)-3-acetyl-3,4,4-trimethylcyclopentyl]ester; 12b)*. Eine Lösung von 500 mg (2,9 mmol) **12a** in 7 ml Pyridin Ac₂O 5:2 wurde über Nacht bei RT. stehen gelassen, dann auf 100 ml 10proz. H₂SO₄ geleert, mit Et₂O extrahiert, mit ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet, filtriert und i. RV. eingedampft. Kugelfrohrdestillation bei ca.

4) Das als glänzende Kugel ausgefallene metallische Hg konnte quantitativ (46,3 g, 100%) zurückgewonnen werden.

5) Die Produkte **12a** und **17a** besitzen im DC auf Kieselgel im System AcOEt/Hexan 1:2 den gleichen *R_F*-Wert (ca. 0,4). Mit CHCl₃/Aceton 9:1 können sie jedoch leicht getrennt werden (*R_F* 0,43 (**12a**), *R_F* 0,63 (**17a**)).

6) Die Verbindungen **12a** und **17a** sind hygroskopisch.

7) Diese Verbindung wurde erstmals von Weedon *et al.* [41] [44] [45] hergestellt. Unsere Daten stimmen mit den in [41] publizierten Daten überein.

100°/0,07 Torr ergab 528 mg (85%) **12b** als farbloses Öl; GC (*CPTM-Wax*): 96proz.; $[\alpha]_D^{20} = -0,6^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 1736s (C=O, Acetat), 1697s (C=O, Keton), 1247s (Esterbande). ¹H-NMR (400 MHz): 0,880 (s, 3 H, H₃C(16)); 1,150 (s, 3 H, H₃C(17)); 1,276 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,531 (dd, $J = 14,5, 3,2$, 1 H, H_β-C(4)); 1,721 (dd, $J = 14, 4,5$, 1 H, H_β-C(2)); 2,017 (s, 3 H, CH₃COO-C(3)); 2,074 (dd, $J = 14, 8$, 1 H, H_α-C(2)); 2,131 (s, 3 H, CH₃CO-C(5)); 2,855 (dd, $J = 14,5, 8,5$, 1 H, H_α-C(4)); 5,103 (m, 1 H, H_α-C(3)). MS: 212 (3, M^+), 152 (13), 109 (100), 96 (41), 95 (24), 85 (14), 81 (19), 43 (42).

C₁₂H₂₀O₃ (212,29) Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 67,92 H 9,44%

10. [(1 R, 4 R)-4-Acetoxy-1, 2, 2-trimethylcyclopentyl]methylketon (= Essigsäure-[(1 R, 3 R)-3-acetyl-3, 4, 4-trimethylcyclopentyl]ester; **17b**). Aus **17a** wie in Kap. 9. Kugelrohrdestillation bei ca. 100°/0,07 Torr ergab 588 mg (94%) als farbloses Öl; GC (*CPTM-Wax*): 97proz.; $[\alpha]_D^{20} = -22,0^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 1735s (C=O, Acetat), 1698s (C=O, Keton), 1248s (Esterbande). ¹H-NMR (400 MHz): 0,987 (s, 3 H, H₃C(16)); 1,115 (s, 3 H, H₃C(17)); 1,151 (d, $J = 0,8$, 3 H, H₃C(18)); 1,646 (dd, $J = 14,2, 3,2$, 1 H, H_α-C(2)); 2,038 (dd, $J = 14,5, 8,5$, 1 H, H_β-C(4)); 2,033 (s, 3 H, CH₃COO-C(3)); 2,139 (dd, $J = 14,5, 8,5$, 1 H, H_β-C(2)); 2,155 (s, 3 H, CH₃CO-C(5)); 2,550 (br. dd, $J = 14,2, 6$, 1 H, H_α-C(4)); 5,139 (m, 1 H, H_β-C(3)). MS: 212 (0,1, M^+), 152 (12), 109 (100), 96 (12), 85 (15), 43 (44).

C₁₂H₂₀O₃ (212,29) Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 67,98 H 9,46%

11. **12a** und [(1 R, 3 R)-3-Hydroxy-1, 2, 2-trimethylcyclopentyl]methylketon (**18a**) durch Hydroborierung von **16** mit (+)-Diisopinocampheylboran. (+)-Diisopinocampheylboran wurde wie in Kap. 2 aus 6,9 ml (69 mmol) Boran-Dimethylsulfidkomplex (*Fluka*) und 18,8 g (0,14 mol) (–)-α-Pinen in 50 ml abs. THF hergestellt, und bei 0° mit 12,0 g (57 mmol) **16**⁸⁾ in 20 ml abs. THF versetzt. Diese Mischung wurde noch 7 Std. bei 0° und 18 Std. bei RT. gerührt, dann bei 0° mit 31 ml 2 N NaOH und 21 ml 30proz. H₂O₂ versetzt. Nach Aufarbeitung und Hydrolyse mit 50 ml 10proz. H₂SO₄ wie in Kap. 8 wurden 29,1 g gelbliches Rohprodukt erhalten. GC (*CPTM-Wax*): t_R 13,0 (**18a**, 1,7%), t_R 13,3 (**12a**, 30,5%); **12a/18a** = 95:5; GC-Ausbeute (**18a** + **12a**): 97%. Chromatographie an 750 g Kieselgel wie in Kap. 2 ergab 550 mg (5%) öliges **18a** (GC (*CPTM-Wax*): 84proz.) und 8,14 g (84%) reines öliges **12a**. **18a**⁹⁾: Sdp. ca. 140°/0,6 Torr; DC (AcOEt/Hexan 1:2): R_f 0,65; GC (*CPTM-Wax*): 99proz.; $[\alpha]_D^{20} = -27,0^\circ$ ($c = 1$, EtOH). CD (Dioxan): 294 (–0,44). IR (CHCl₃): 3628m (OH), 3400m (OH), 1696s (C=O, Keton), 1354s (CH₃CO), 1067s, 1040s (Alkohol-II-Banden). ¹H-NMR (400 MHz): 0,852 (s, 3 H, H₃C(16)); 1,034 (s, 3 H, H₃C(17)); 1,273 (s, 3 H, H₃C(18)); ca. 1,46–1,60 (m, 3 H, HO-C(2), H_β-C(4), H_α-C(3)?); 2,133 (s, 3 H, CH₃CO-C(5)); ca. 2,14–2,28 (m, 2 H, H_α-C(4), H_β-C(2)?); 3,856 (m, 1 H, H_α-C(2)). MS: 170 (11, M^+), 127 (31), 109 (66), 98 (45), 85 (38), 83 (72), 57 (65), 43 (100).

C₁₀H₁₈O₂ (170,25) Ber. C 70,55 H 10,66% Gef. C 70,25 H 10,86%

12a: Sdp. ca. 140°/0,6 Torr; DC: vgl. Fussnote 5; GC (*CPTM-Wax*): 97,7proz.; $[\alpha]_D^{20} = +8,8^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR, ¹H-NMR: identisch mit denjenigen von **12a** in Kap. 8.

12. [(1 R, 3 R)-3-Acetoxy-1, 2, 2-trimethylcyclopentyl]methylketon (= Essigsäure-[(1 R, 3 R)-3-acetyl-2, 2, 3-trimethylcyclopentyl]ester; **18b**). Aus **18a** wie in Kap. 9. Kugelrohrdestillation bei ca. 100°/0,07 Torr ergab 505 mg (81%) **18b** als farbloses Öl; GC (*CPTM-Wax*): 90,5proz.; $[\alpha]_D^{20} = +29,6^\circ$ ($c = 1$, EtOH). IR (Film): 1737s (C=O, Acetat), 1699s (C=O, Keton), 1249s (Esterbande). ¹H-NMR (400 MHz): 0,881 (s, 3 H, H₃C(16)); 1,070 (s, 3 H, H₃C(17)); 1,267 (s, 3 H, H₃C(18)); ca. 1,55, 1,61, 2,26, 2,36 (4 m, 4 H, H₂C(3), H₂C(4)); 2,052 (s, 3 H, CH₃COO-C(2)); 2,145 (s, 3 H, CH₃CO-C(5)); 4,875 (dd, $J = 7,4, 3,6$, H_α-C(2)). MS: 212 (3, M^+), 169 (7), 152 (10), 127 (71), 109 (87), 43 (100).

C₁₂H₂₀O₃ (212,29) Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 68,16 H 9,51%

13. Hydroborierung von **16** mit verschiedenen Boranen. 13.1. Mit Diboran. Zu einer Lösung von 1,2 ml (2,4 mmol) 2 M Boranlösung in abs. THF [49] wurden bei 0° 1,08 g (5,2 mmol) **16**⁸⁾ in 3 ml abs. THF gegeben. Nach 20 Std. Rühren bei RT. und Aufarbeitung wie in Kap. 11 wurden 770 mg farbloses Öl erhalten. GC (*Superox 0,6*): t_R 14,6 (**17**, 7,3%), t_R 14,8 (**18a**, 26,9%), t_R 15,3 (**12a**, 32,4%); **12a/17a/18a** = 48:11:41; GC-Ausbeute (**12a** + **17a** + **18a**): 59%.

13.2. Mit *Thexylboran*. Zu einer Lösung von 2,0 ml (4 mmol) 2 M Boranlösung in abs. THF [49] wurden bei 0° 580 mg (6,5 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (*Fluka*) gegeben und 4 Std. gerührt. Reaktion mit 1,08 g (5,2 mmol)

⁸⁾ Gehalt nach GC (*Superox 0,6*): 94% **16**.

⁹⁾ Zur Charakterisierung gelangte eine nochmals chromatographisch gereinigte Probe von **18a**.

16⁸) und Aufarbeitung wie in Kap. 11 ergaben 1,16 g farblores Öl. GC-Gehalt (*Superox 0,6*): t_R 14,6 (17a, 2,4%), t_R 14,8 (18a, 13,4%), t_R 15,2 (12a, 33,4%); 12a/17a/18a = 68:5:27; GC-Ausbeute (12a + 17a + 18a): 66%.

13.3. Mit *Disiamylboran*. Zu einer Lösung von 3,0 ml (6 mmol) 2M Boranlösung in abs. THF [49] wurden bei 0° 910 mg (13 mmol) 2-Methyl-2-buten (*Fluka*) gegeben und 4 Std. gerührt (0°). Reaktion mit 1,08 g (5,2 mmol) 16⁸) und Aufarbeitung wie in Kap. 11 ergaben 1,25 g farblores Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 14,1 (17a, 3,1%), t_R 14,8 (18a, 12,5%), t_R 15,2 (12a, 42,4%); 12a/17a/18a = 73:5:22; GC-Ausbeute (12a + 17a + 18a): 84%.

13.4. Mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN). Zu einer Suspension von 760 mg (6,2 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (*Aldrich*) in 2 ml abs. THF wurden 1,08 g (5,2 mmol) 16⁸) in 1 ml abs. THF gegeben und 20 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung wie in Kap. 11 ergab 1,01 g farblores Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 14,1 (17a, 4,3%), t_R 15,3 (12a, 10,3%); 12a/17a = 71:29; GC-Ausbeute (12a + 17a): 17%.

13.5. Mit (–)-Diisopinocampheylboran. (–)-Diisopinocampheylboran wurde wie in Kap. 3.5 aus 3 ml (6 mmol) 2M Boranlösung in abs. THF [49] und 1,89 g (13,9 mmol) (+)- α -Pinen hergestellt und bei 0° mit 1,08 g (5,2 mmol) 16⁸) versetzt. Rühren (RT./20 Std.) und Aufarbeitung wie in Kap. 11 ergaben 2,69 g farblores Öl. GC (*Superox 0,6*): t_R 14,2 (17a, 2,7%), t_R 14,8 (18a, 12,9%), t_R 15,2 (12a, 15,6%); 12a/17a/18a = 50:9:41; GC-Ausbeute (12a + 17a + 18a): 95%.

14. (R)-3-Acetyl-3,4,4-trimethylcyclopentanon (19). 14.1. Durch Oxydation von 12a. Zu einer Lösung von 500 mg (2,94 mmol) 12a in 5 ml CH₂Cl₂ wurden bei RT. unter Rühren 1,6 g (7,4 mmol) Pyridiniumchlorochromat (*Fluka*) gegeben. Nach 2 Std. wurde die schwarze Suspension auf 200 ml Et₂O geleert, mit 10proz. H₂SO₄, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Eindampfen der org. Phase i.RV. und Kristallisation des Rückstandes aus heissem Hexan ergaben 270 mg (55%) 19, Smp. 93,5–94,5°; $[\alpha]_D^{20} = -6,6^\circ$ ($c = 1$, EtOH). CD (Dioxan): 320 (–0,92), 318 (–0,84), 309 (–1,79), 304 (–1,40), 299 (–1,84), 291 sh (–1,36), 281 (–0,89). IR (KBr): 1745s (C=O, Fünfring), 1694s (C=O, Acetyl), 1352s (CH₃CO). ¹H-NMR (60 MHz): 1,06, 1,23 (2 s, je 3 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,37 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,02 (d, $J = 19$, ca. 1 H, H–C(4)); 2,25 (s, 5 H, CH₃C(5), H₂C(2)); 2,95 (d, $J = 18,7$, 1 H, H–C(4)). MS: 168 (1, M^+), 126 (13), 112 (62), 83 (100), 69 (45), 43 (44).

C₁₀H₁₆O₂ (168,24) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,52 H 9,65%

14.2. Durch Oxydation von 17a. Oxydation von 460 mg (2,7 mmol) 17a mit 1,5 g (7 mmol) Pyridiniumchlorochromat (*Fluka*) analog Kap. 14.1 ergab nach Kristallisation aus Hexan 263 mg (58%) 19, Smp. 95°, Misch-Smp. (mit 19 aus Kap. 14.1) 94°; $[\alpha]_D^{20} = -6,6^\circ$ ($c = 1$, EtOH). Spektroskopische Daten wie in Kap. 14.1.

15. (R)-3-Acetyl-2,2,3-trimethylcyclopentanon (20) durch Oxydation von 18a. Oxydation von 2,00 g (11,8 mmol) 18a mit 6,4 g (29,7 mmol) Pyridiniumchlorochromat (*Fluka*) analog Kap. 14.1 ergab nach Kristallisation aus Et₂O/Hexan (–20°) 720 mg (36%) kristallines 20, Smp. 65–66,5°; $[\alpha]_D^{20} = +24,6^\circ$ ($c = 1$, EtOH). CD (Dioxan): 316 sh (+1,16), 306 (+1,76), 300 sh (+1,55), 238 (0,00). IR (CHCl₃): 1747s (C=O, Fünfring), 1704s (C=O, Acetyl), 1356s (CH₃CO). ¹H-NMR (80 MHz): 0,90, 1,08, 1,23 (3 s, je 3 H, H₃C(16), H₃C(17), H₃C(18)); ca. 1,5–ca. 2,5 (m, 4 H, H₂C(3), H₂C(4)); 2,17 (s, 3 H, CH₃CO–C(5)).

C₁₀H₁₆O₂ (168,24) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,30 H 9,71%

16. (3S,5R,3'S,5'R)-Capsorubin (2). Zu 21 g (0,48 mol) 55proz. NaH-Dispersion (*Fluka*) in 600 ml abs. THF/Toluol 1:1 wurden 7,5 g (44 mmol) 12a und 6,0 g (20 mmol) Crocetindialdehyd (13) [56] gegeben. Diese Lösung wurde bei RT. 6 Std. gerührt, dann auf 0° abgekühlt und vorsichtig mit 300 ml H₂O versetzt. Extraktion mit 2mal 300 ml CH₂Cl₂ und Waschen mit halbges. NaCl ergab nach Eindampfen der org. Phase i.RV. einen festen Rückstand (15,2 g), der durch 230 g Kieselgel mit CHCl₃/AcOEt 1:1 filtriert wurde. Dabei fiel ein dunkelroter Schaum an (12,0 g; HPLC: 63% 2 (all-trans)), der 2mal mit 150 ml Benzol digeriert und 1mal aus CHCl₃/Benzol/Hexan umkristallisiert wurde: 3,90 g (32% bzgl. 13) 2 als dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle mit Smp. 216°. DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,15; HPLC: 98,3% 2 (all-trans). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 297 (283), 423 sh (747), 445 (1450), 470 (2197), 504 (1998). UV/VIS (Benzol): 303 (343), 432 sh (741), 460 (1390), 487 (1990), 521 (1815). CD (Dioxan): 373 (–3,48), 363 sh (–3,13), 343 sh (–1,80), 334 sh (–1,16), 300 (+7,70), 271 sh (+0,93), 253 sh (–1,61), 247 (–2,02), 240 sh (–1,56), 234 sh (–1,02), 223 sh (+1,42), 219 (+2,23). IR, MS, ¹H-NMR (270 MHz): identisch mit denjenigen von natürlichem 2 in Kap. 28 und in [41].

17. (3S,5R,3'S,5'R)-Capsorubin-diacetat (= 3,3'-Di-O-acetylcapsorubin; 2a). Eine Lösung von 300 mg (0,5 mol) 2 in 8 ml Pyridin/Ac₂O 3:1 wurde bei RT. 20 Std. stehen gelassen. Dann wurde auf 100 ml CH₂Cl₂

¹⁰) Zur Aufnahme des UV/VIS wurde die Probe in 3 ml CH₂Cl₂ oder CHCl₃ gelöst und mit Hexan auf 100 ml verdünnt.

gegossen, mit 10proz. H_2SO_4 , ges. NaHCO_3 und ges. NaCl gewaschen und i. RV. eingedampft. Der Rückstand (310 mg) wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert: 240 mg (70%) **2a** als violette Kristalle mit Smp. 179–180°. DC ($\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 9:1): R_f 0,85; HPLC: 97,2% **2a** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 298 (315), 424 sh (746), 446 (1450), 472 (2235), 506 (2070). CD (Dioxan): 373 (–3,19), 366 sh (–3,04), 357 sh (–2,63), 346 (–1,93), 301 (+6,95), 291 sh (+4,68), 284 sh (+2,88), 270 sh (+0,52), 260 sh (–0,71), 250 (–1,61), 222 (+1,90). IR (KBr): 1737s (C=O, Ester), 1664m (C=O, konj. Keton), 1586s, 1550s (C=C, konj.), 1250s, 1028s (Esterbanden), 988s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,860 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$); 1,181 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,325 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,571 (*dd*, $J = 14,7$, 2,7, 2 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(4)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(4')$); 1,755 (*dd*, $J = 14$, 4,5, 2 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2')$); 1,960 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,991 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,029 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{COO-C}(3)$, $\text{CH}_3\text{COO-C}(3')$); 2,077 (*dd*, $J = 14$, 7,5, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2')$); 2,995 (*dd*, $J = 14,5$, 8, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(4)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(4')$); 5,240 (*m*, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(3)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(3')$); *ca.* 6,36 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(14)$, $\text{H-C}(14')$); 6,437 (*d*, $J = 15,2$, 2 H, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(7')$); 6,521 (*d*, $J = 15$, 2 H, $\text{H-C}(12)$, $\text{H-C}(12')$); 6,552 (*d*, $J = 11,5$, 2 H, $\text{H-C}(10)$, $\text{H-C}(10')$); 6,643 (*dd*, $J = 14,7$, 11, 2 H, $\text{H-C}(11)$, $\text{H-C}(11')$); *ca.* 6,69 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(15)$, $\text{H-C}(15')$); 7,337 (*d*, $J = 15$, 2 H, $\text{H-C}(8)$, $\text{H-C}(8')$). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 80 mg in 0,4 ml): 12,76 (C(20), C(20')); 12,83 (C(19), C(19')); 20,79 (C(18), C(18')); 21,27 (CH₃COO-C(3), CH₃COO-C(3')); 24,78, 25,60 (C(16), C(16'), C(17), C(17')); 42,21, 47,61 (C(4), C(4'), C(2), C(2')); 43,67 (C(1), C(1')); 58,49 (C(5), C(5')); 73,49 (C(3), C(3')); 120,84 (C(7), C(7')); 124,57 (C(11), C(11')); 131,22 (C(15), C(15')); 133,92 (C(9), C(9')); 134,99 (C(14), C(14')); 136,87 (C(13), C(13')); 140,61 (C(10), C(10')); 141,79 (C(12), C(12')); 146,93 (C(8), C(8')); 170,62 (CH₃COO-C(3), CH₃COO-C(3')); 202,19 (C(6), C(6')). MS: 684 (5, M^+), 624 (2), 578 (11), 518 (7), 487 (4), 145 (13), 109 (100), 106 (17), 105 (12), 91 (31), 43 (28).

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (684,96) Ber. C 77,16 H 8,83% Gef. C 76,97 H 8,59%

18. (3 R, 5 R, 3' R, 5' R)-*Epicasorubin* (**21a**). Reaktion von 1,50 g (8,8 mmol) **17a** und 1,20 g (4 mmol) **13** mit 4,2 g (96 mmol) 55proz. NaH-Dispersion (Fluka) in 120 ml abs. THF/Toluol 1:1 wie in Kap. 16 ergab 470 mg (20% bzgl. **13**) **21a** als feine, dunkelrote Kristalle mit Smp. 211,5–212°. DC ($\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 9:1): R_f 0,3; HPLC: 96% **21a** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 301 (308), 431 sh (820), 453 (1495), 478 (2255), 513 (2075). CD (Dioxan): 376 (–2,86), 334 sh (–1,03), 302 (+6,82), 284 sh (+2,94), 276 sh (+1,34), 269 sh (+0,54), 251 (–1,99), 240 sh (–1,22), 235 sh (–0,84), 227 sh (+0,58). IR (KBr): 3500s (OH), 1655m (C=O, konj. Keton), 1586s, 1552s (C=C, konj.), 1070s, 1028s (Alkohol-II-Banden), 985s, 966s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (270 MHz): 0,953 (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,245 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,51 (*dd*, $J = 14$, 5,5, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2')$); 1,978, 1,999 (2 s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); *ca.* 2,0–2,20 (*m*, *ca.* 6 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{C}(4)$, $\text{H}_2\text{C}(4')$); 3,71 (*d*, $J = 10,7$, 2 H, $\text{HO-C}(3)$, $\text{HO-C}(3')$); 4,31 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(3')$); 6,38 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(14)$, $\text{H-C}(14')$); 6,51 (*d*, $J = 15$, *ca.* 2 H, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(7')$); 7,367 (*d*, $J = 15,3$, 2 H, $\text{H-C}(8)$, $\text{H-C}(8')$); versuchsweise zugeordnet: 6,54 (*d?*, $J = 15$, 2 H, $\text{H-C}(12)$, $\text{H-C}(12')$); 6,59 (*d?*, $J = 11,5$, 2 H, $\text{H-C}(10)$, $\text{H-C}(10')$); 6,67 (*dd*, $J = 15$, 11, 2 H, $\text{H-C}(11)$, $\text{H-C}(11')$); *ca.* 6,71 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(15)$, $\text{H-C}(15')$). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 2,3 mg in 0,4 ml): 12,80, 12,87 (C(19), C(19'), C(20), C(20')); 19,50 (C(18), C(18')); 25,04, 25,66 (C(16), C(16'), C(17), C(17')); 45,61 (C(1), C(1')); 46,67, 51,34 (C(4), C(4'), C(2), C(2')); 58,75 (C(5), C(5')); 70,18 (C(3), C(3')); 121,69 (C(7), C(7')); 124,67 (C(11), C(11')); 131,34 (C(15), C(15')); 134,08 (C(9), C(9')); 135,14 (C(14), C(14')); 137,02 (C(13), C(13')); 141,08 (C(10), C(10')); 142,07 (C(12), C(12')); 147,15 (C(8), C(8')); 206,11 (C(6), C(6')). MS: 600 (1, M^+), 165 (11), 145 (19), 119 (14), 109 (100), 106 (24), 105 (25), 91 (51), 83 (34).

19. (3 R, 5 R, 3' R, 5' R)-*Epicasorubin-diacetat* (= 3,3'-Di-O-acetylepicasorubin; **21b**). Acetylierung von 250 mg (0,42 mmol) **21a** mit 8 ml Pyridin/ Ac_2O 3:1 wie in Kap. 17 ergab 215 mg (75%) **21b** als dunkelrote Kristalle mit Smp. 214°. DC ($\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 9:1): R_f 0,95; HPLC: 98% **21b** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 279 (277), 424 sh (650), 446 (1265), 472 (1940), 506 (1798). CD (Dioxan): 375 (–2,34), 370 sh (–2,30), 328 (–0,63), 325 sh (–0,65), 302 (+6,05), 290 sh (+3,85), 284 sh (+2,50), 276 sh (+1,07), 269 sh (+0,51), 265 sh (+0,35), 254 sh (–1,01), 250 (–1,23), 220 (+2,17). IR (KBr): 1736s (C=O, Ester), 1667m (C=O, konj. Keton), 1585s, 1551s (C=O, konj.), 1250s, 1032s (Esterbanden), 986s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,963 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$); 1,138, 1,195 (2 s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,670 (*dd*, $J = 14,3$, 3, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(2')$); 1,971 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,994 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,045 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{COO-C}(3)$, $\text{CH}_3\text{COO-C}(3')$); 2,081 (*dd*, $J = 14,3$, 8,5, 2 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(4)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(4')$); 2,168 (*dd*, $J = 14,2$, 8,3, 2 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2')$); 2,653 (*dd*, $J = 14,3$, 6, 2 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(4)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(4')$); 5,193 (*m*, 2 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$, $\text{H}_\beta\text{-C}(3')$); *ca.* 6,445 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(14)$, $\text{H-C}(14')$); 6,481 (*d*, $J = 15,3$, 2 H, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(7')$); 6,547 (*d*, $J = 15$, *ca.* 2 H, $\text{H-C}(12)$, $\text{H-C}(12')$); 6,617 (*d*, $J = 12$, *ca.* 2 H, $\text{H-C}(10)$, $\text{H-C}(10')$); 6,651 (*dd*, $J = 14,8$, 11, 2 H, $\text{H-C}(11)$, $\text{H-C}(11')$); *ca.* 6,697 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(15)$, $\text{H-C}(15')$); 7,371 (*d*, $J = 15$, 2 H, $\text{H-C}(8)$, $\text{H-C}(8')$). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 62 mg in 0,4 ml): 12,78 (C(20), C(20')); 12,85 (C(19), C(19'));

21,11 (C(18), C(18')); 21,26 (CH₃COO–C(3), CH₃COO–C(3')); 24,66, 26,24 (C(16), C(16'), C(17), C(17')); 41,90 (C(4), C(4')); 43,02 (C(1), C(1')); 47,06 (C(2), C(2')); 58,57 (C(5), C(5')); 72,95 (C(3), C(3')); 120,76 (C(7), C(7')); 124,59 (C(11), C(11')); 131,23 (C(15), C(15')); 133,97 (C(9), C(9')); 134,99 (C(14), C(14')); 136,90 (C(13), C(13')); 140,65 (C(10), C(10')); 141,82 (C(12), C(12')); 147,16 (C(8), C(8')); 170,88 (CH₃COO–C(3), CH₃COO–C(3')); 201,74 (C(6), C(6')). MS: 684 (10, M⁺), 578 (13), 487 (4), 197 (10), 155 (79), 109 (100), 91 (30), 43 (30).

C₄₄H₆₀O₆ (684,96) Ber. C 77,16 H 8,83% Gef. C 77,16 H 8,70%

20. (2R,5R,2'R,5'R)-Isocapsorubin (22a). Reaktion von 3,00 g (17,6 mmol) **18a** und 2,40 g (8,1 mmol) **13** mit 8,4 g (0,2 mol) 55proz. NaH-Dispersion (*Fluka*) in 240 ml abs. THF/Toluol 1:1 wie in Kap. 16 ergab **13** g (39% bzgl. **13**) **22a** als feine rote Kristalle mit Smp. 204–206°. DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,25; HPLC: 94,2% **22a** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 297 (281), 424 (757), 444 (1440), 469 (2200), 503 (2016). CD (Dioxan): 374 (–3,90), 366 sh (–3,59), 356 sh (–2,96), 342 sh (–1,82), 326 sh (–0,80), 301 (+8,44), 289 sh (+5,17), 268 sh (+0,43), 252 (–2,33), 243 sh (–1,83), 239 sh (–1,46), 231 sh (+0,01), 221 (+2,77). IR (KBr): 3500m (OH), 1675m (C=O, konj. Keton), 1595s, 1560s (C=C, konj.), 1035s (Alkohol-II-Bande), 980s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (270 MHz): 0,836 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(16')); 1,061 (s, 6 H, H₃C(17), H₃C(17')); 1,312 (s, 6 H, H₃C(18), H₃C(18')); ca. 1,48–1,67 (m, ca. 6 H, H–C(3), H–C(3'), H–C(4), H–C(4'), HO–C(2), HO–C(2')); 1,969 (s, 6 H, H₃C(20), H₃C(20')); 1,995 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(19')); ca. 2,18–2,43 (m, 4 H, H–C(3), H–C(3'), H–C(4), H–C(4')); 3,870 (br. m, 2 H, H_x–C(2), H_x–C(2')); ca. 6,36 (br. m, 2 H, H–C(14), H–C(14')); 6,463 (d, J = 15, 2 H, H–C(7), H–C(7')); 6,519 (d, J = 15, ca. 2 H, H–C(12), H–C(12')); 6,556 (d, J = 11, 2 H, H–C(10), H–C(10')); 6,655 (dd, J = 15, 11, 2 H, H–C(11), H–C(11')); ca. 6,70 (m, ca. 2 H, H–C(15), H–C(15')); 7,322 (d, J = 15,2, 2 H, H–C(8), H–C(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, ca. 0,6 mg in 0,2 ml): 12,80 (C(20), C(20')); 12,88 (C(19), C(19')); 18,13, 21,31, 23,83 (C(16), C(16'), C(17), C(17'), C(18), C(18')); 30,80, 32,14 (C(3), C(3'), C(4), C(4')); 46,97 (C(1), C(1')); 58,14 (C(5), C(5')); 81,82 (C(2), C(2')); 121,61 (C(7), C(7')); 124,68 (C(11), C(11')); 131,22 (C(15), C(15')); 134,12 (C(9), C(9')); 134,90 (C(14), C(14')); 136,96 (C(13), C(13')); 140,36 (C(10), C(10')); 141,68 (C(12), C(12')); 146,65 (C(8), C(8')); 203,55 (C(6), C(6')). MS: 600 (5, M⁺), 494 (8), 145 (10), 127 (53), 109 (38), 106 (58), 91 (100), 83 (26), 43 (21).

C₄₀H₅₆O₄ (600,88) Ber. C 79,96 H 9,39% Gef. C 79,87 H 9,48%

21. (2R,5R,2'R,5'R)-Isocapsorubin-diacetat (= 2,2'-Di-O-acetylisocapsorubin; **22b**). Acetylierung von 300 mg (0,5 mmol) **22a** mit 4 ml Pyridin/Ac₂O 3:1 wie in Kap. 17 ergab 200 mg (58%) **22b** als violett Pulver mit Smp. 183–184°. DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,95; HPLC: 98% **22b** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 298 (315), 424 (737), 446 (1438), 472 (2210), 506 (2042). CD (Dioxan): 406 (–1,07), 393 sh (–1,71), 376 (–4,32), 343 sh (–2,00), 326 sh (–0,61), 302 (+9,73), 270 sh (+0,94), 269 sh (+0,83), 252 (–2,07), 239 sh (–0,96), 231 (+0,15), 228 sh (+0,93), 219 (+2,78). IR (KBr): 1733s (C=O, Ester), 1666m (C=O, konj. Keton), 1585s, 1547s (C=C, konj.), 1251s, 1037s (Esterbanden). ¹H-NMR (400 MHz): 0,863 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(16')); 1,106 (s, 6 H, H₃C(17), H₃C(17')); 1,317 (s, 6 H, H₃C(18), H₃C(18')); ca. 1,55–1,69 (m, 4 H), 2,31 (m, 2 H) und 2,51 (m, 2 H, H₂C(3), H₂C(3'), H₂C(4), H₂C(4')); 1,967 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(19')); 1,993 (s, 6 H, H₃C(20), H₃C(20')); 2,060 (s, 6 H, CH₃COO–C(2), CH₃COO–C(2')); 4,881 (dd, J = 7,5, 4, 2 H, H–C(2), H–C(2')); ca. 6,36 (br. m, 2 H, H–C(14), H–C(14')); 6,453 (d, J = 15, 2 H, H–C(7), H–C(7')); 6,525 (d, J = 15, 2 H, H–C(12), H–C(12')); 6,560 (d, J = 12, ca. 2 H, H–C(10), H–C(10')); 6,646 (dd, J = 14,7, 11, 2 H, H–C(11), H–C(11')); 6,700 (m, 2 H, H–C(15), H–C(15')); 7,349 (d, J = 15, 2 H, H–C(8), H–C(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 60 mg in 0,4 ml): 12,78 (C(20), C(20')); 12,84 (C(19), C(19')); 18,93, 21,19, 24,29 (C(16), C(16'), C(17), C(17'), C(18), C(18')); 21,19 (CH₃COO–C(2), CH₃COO–C(2')); 28,37 (C(3), C(3')); 32,32 (C(4), C(4')); 46,68 (C(1), C(1')); 58,26 (C(5), C(5')); 83,81 (C(2), C(2')); 121,05 (C(7), C(7')); 124,59 (C(11), C(11')); 131,21 (C(15), C(15')); 133,95 (C(9), C(9')); 134,96 (C(14), C(14')); 136,89 (C(13), C(13')); 140,56 (C(10), C(10')); 141,77 (C(12), C(12')); 147,00 (C(8), C(8')); 170,31 (CH₃COO–C(2), CH₃COO–C(2')); 202,32 (C(6), C(6')). MS: 684 (11, M⁺), 624 (5), 578 (19), 518 (9), 487 (6), 263 (13), 197 (10), 169 (39), 145 (21), 127 (100), 109 (92), 106 (21), 91 (42), 43 (75).

C₄₄H₆₀O₆ (684,96) Ber. C 77,16 H 8,83% Gef. C 77,42 H 8,81%

22. (3R,3'S,5'R)-Capsanthin (**1**). Zu 6,5 g (0,15 mol) 55proz. NaH-Dispersion (*Fluka*) in 200 ml abs. THF/Toluol 1:1 wurden 2,4 g (14,1 mmol) **12a** und 4,7 g (10,8 mmol) β-Citraurin (**23**) [57] gegeben. Diese Lösung wurde bei RT. 18 Std. gerührt. Aufarbeitung wie in Kap. 16 ergab nach Filtration durch Kieselgel einen dunkelroten Schaum (7,7 g; HPLC: 69,5% **1** (all-*trans*)), der 2mal aus Benzol/Hexan umkristallisiert wurde; 2,91 g (46% bzgl. **23**) **1** als feine rote Kristalle mit Smp. 167–170°. Mehrmals umkristallisierte Analysenprobe:

Smp. 177,5°; DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,22; HPLC: 99,0% **1** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 284 (376), 353 (170), 450 sh (1652), 470 (2050), 497 (1650). CD (Dioxan): 387 sh (−0,16), 375 sh (+0,60), 368 sh (+1,04), 358 (+1,65), 344 sh (+0,97), 330 sh (−0,10), 300 (−7,86), 295 sh (−7,16), 292 sh (−6,63), 271 sh (−0,18), 256 (+5,27), 249 sh (+4,34), 238 sh (+0,30), 234 sh (−1,69), 233 sh (−2,21), 225 (−4,72). IR, MS, ¹H-NMR (400 MHz): identisch mit denjenigen von natürlichem **1** in Kap. 28.

23. (3' S, 5' R)-*Kryptocapsin* (**3**). Zu einer Lösung von 1,70 g (10 mmol) **12a** und 3,74 g (9 mmol) β -Apo-8'-carotinal (**24**) [58] in 40 ml Toluol wurden bei 0° 2,5 ml (ca. 32 mmol) 50proz. NaNH₂-Suspension in Toluol (*Fluka*) gegeben. Nach 5 Std. Rühren bei 0°, Aufarbeitung wie in Kap. 16, Filtration durch Kieselgel und Kristallisation aus heissem AcOEt wurden 1,87 g (37% bzgl. **24**) **3** als violette, metallisch glänzende Kristalle mit Smp. 163–164° erhalten (HPLC: 97% **3** (all-*trans*)). Nochmals umkristallisierte Analysenprobe: Smp. 172–174°; DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,45; HPLC: 97,5% **3** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 284 (390), 354 (260), 452 sh (1780), 472 (2110), 494 sh (1685). UV/VIS (Benzol): 289 (328), 462 sh (1510), 485 (1810), 506 sh (1525). CD (Dioxan): 365 (−1,14), 355 sh (−0,90), 348 sh (−0,74), 332 sh (−0,30), 318 sh (−0,04), 294 (+2,52), 289 sh (+2,37), 268 sh (+0,45), 257 sh (−0,37), 254 sh (−0,45), 241 sh (−0,77), 238 (−0,84), 229 (+0,11). IR (KBr): 3440m (OH), 1668s (C=O, konj. Keton), 1580s, 1558s, 1516s (C=C, konj.), 1055s, 1007s (Alkohol-II-Banden), 968s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,840 (s, 3 H, H₃C(16')); 1,031 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,207 (s, 3 H, H₃C(17')), 1,367 (s, 3 H, H₃C(18')), 1,719 (s, 3 H, H₃C(18)), 1,957 (s, 3 H, H₃C(19')), 1,976 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(20)); 1,990 (s, 3 H, H₃C(20')), 2,956 (*dd*, $J = 14,5, 8,7$, 1 H, H_x-C(4')); 4,510 (*m*, 1 H, H_x-C(3')); 6,140 (*d*, $J = 16,3$, ca. 1 H, H-C(8)); ca. 6,15 (*d?*, 1 H, H-C(10)); 6,188 (*d*, $J = 16,3$, 1 H, H-C(7)); 6,260 (*br. d*, $J = 11,5$, 1 H, H-C(14)); ca. 6,356 (2 *d?*, 2 H, H-C(14'), H-C(12)); 6,443 (*d*, $J = 15$, 1 H, H-C(7')); 6,522 (*d?*, $J = 15$, ca. 1 H, H-C(12')); 6,553 (*d?*, $J = 11$, H-C(10')); ca. 6,58–6,74 (*m*, 4 H, H-C(11), H-C(11'), H-C(15), H-C(15')); 7,326 (*d*, $J = 15$, 1 H, H-C(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 50 mg in 0,4 ml): 12,72, 12,78, 12,82, 12,87 (C(19), C(19'), C(20), C(20')); 19,28 (C(3)); 21,35 (C(18')); 24,71 (C(18)); 25,10, 25,89 (C(16'), C(17')); 28,99 (C(16), C(17)); 33,14 (C(4)); 34,28 (C(1)); 39,69 (C(2)); 43,95 (C(1')); 45,31 (C(4')); 50,89 (C(2')); 58,91 (C(5')); 70,24 (C(3')); 120,91 (C(7')); 124,04 (C(11')); 125,71 (C(11)); 126,97 (C(7)); 129,46 (C(5)); 129,60 (C(15)); 130,82 (C(10)); 131,73 (C(15')); 132,22 (C(14)); 133,58 (C(9')); 135,36 (C(14')); 135,79 (C(13')); 136,47 (C(9)); 137,09 (C(12?)); 137,68 (C(13)); 137,74 (C(8?)); 137,94 (C(6)); 140,76 (C(10')); 142,05 (C(12')); 146,90 (C(8')); 202,94 (C(6')). MS: 568 (56, M^+), 462 (18), 145 (42), 127 (22), 119 (50), 109 (100), 105 (50), 91 (52), 83 (72), 69 (70), 55 (67), 41 (63).

24. (3' S, 5' R)-*Kryptocapsin-acetat* (= 3'-O-Acetylkryptocapsin; **3a**). Acetylierung von 300 mg (0,53 mmol) **3** mit 8 ml Ac₂O/Pyridin 1:3 wie in Kap. 17 ergab 187 mg (58%) **3a** als grosse violette Nadeln mit Smp. 153–155°. DC (CHCl₃/Aceton 9:1): R_f 0,95; HPLC: 99% **3a** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 284 (295), 357 (120), 456 sh (1635), 472 (1925), 497 sh (1535). CD (Dioxan): 412 (−0,37), 408 (−0,14), 403 (−0,40), 396 (−0,24), 387 (−0,68), 380 (−0,40), 364 (−1,04), 358 (−0,97), 356 (−0,99), 344 sh (−0,50), 343 (−0,47), 339 (−0,51), 326 (−0,16), 322 (−0,36), 314 (+0,08), 313 (+0,10), 302 sh (+1,68), 294 (+2,42), 289 sh (+2,27), 288 (+2,21), 275 (+1,24), 269 (+0,74), 261 sh (−0,15), 255 (−0,53), 250 (−0,42), 242 (−1,31), 236 (−0,51), 233 (−0,84), 227 sh (+0,09), 223 (+0,80), 219 (+0,50). IR (KBr): 1740s (C=O, Ester), 1670m (C=O, konj. Keton), 1581s, 1558s, 1518s (C=C, konj.), 1250s, 1058s (Esterbanden), 970s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,859 (s, 3 H, H₃C(16')), 1,030 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,181 (s, 3 H, H₃C(17')); 1,325 (s, 3 H, H₃C(18')); 1,467 (*m*, 2 H, H₂C(2)); 1,573 (*dd*, $J = 14, 3$, 1 H, H_g-C(4')); ca. 1,62 (*m*, 2 H, H₂C(3)); 1,718 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,751 (*dd*, $J = 14, 4,5$, 1 H, H_g-C(2')); 1,955 (s, 3 H, H₃C(19')); 1,976 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(20)); 1,989 (s, 3 H, H₃C(20')); 2,028 (s, 3 H, CH₃COO-C(3')); 2,080 (*dd*, $J = 14, 8$, 1 H, H_x-C(2)); 2,996 (*dd*, $J = 14,6, 8,8$, 1 H, H_x-C(4)); 5,240 (*m*, 1 H, H_x-C(3')); 6,139, 6,189 (*AB*, $J = 16,5$, H-C(7), H-C(8)); 6,151 (*d?*, 1 H, H-C(10)); 6,257 (*d*, $J = 11,5$, 1 H, H-C(14)); ca. 6,355 (*d*, $J = 15$, 1 H, H-C(12)); 6,357 (*d*, $J = 11$, 1 H, H-C(14')); 6,425 (*d*, $J = 15$, 1 H, H-C(7')); versuchsweise zugeordnet: 6,522 (*d*, $J = 15$, H-C(12')); 6,553 (*d*, $J = 12$, H-C(10')); ca. 6,6–6,7 (*m*, 4 H, H-C(11), H-C(11'), H-C(15), H-C(15')); 7,322 (*d*, $J = 15$, 1 H, H-C(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, 50 mg in 0,6 ml): 12,73, 12,79, 12,83, 12,88 (C(19), C(19'), C(20), C(20')); 19,33 (C(3)); 20,88, 24,80, 25,65 (C(16'), C(17'), C(18')); 20,88 (CH₃COO-C(3)); 21,76 (C(18)); 27,91 (C(16), C(17)); 33,16 (C(4)); 34,21 (C(1)); 39,75 (C(2)); 42,24 (C(4')); 43,71 (C(1')); 47,69 (C(2')); 58,54 (C(5')); 73,60 (C(3')); 120,64 (C(7')); 124,00 (C(11')); 125,73 (C(11)); 126,98 (C(7)); 129,42 (C(5)); 129,55 (C(15')); 130,78 (C(10)); 131,78 (C(15)); 132,17 (C(14)); 133,51 (C(9')); 135,39 (C(14')); 135,74 (C(13')); 136,47 (C(9)); 137,06 (C(13)); 137,70, 137,74 (C(8), C(12)); 137,96 (C(10')); 142,12 (C(12')); 147,16 (C(8')); 170,79 (CH₃COO-C(3')); 202,38 (C(6')). MS: 610 (3, M^+), 550 (43), 444 (18), 145 (35), 119 (42), 109 (100), 105 (48), 95 (50), 91 (58), 69 (45), 55 (48).

C₄₂H₅₈O₃ (610,92) Ber. C 82,57 H 9,57% Gef. C 82,19 H 9,30%

25. (5*R*, 5'*R*)-Capsorubin (4). Eine Suspension von 300 mg (0,5 mmol) 2 und 12 g Aluminium-*tert*-butylat (Fluka) in 90 ml Benzol und 75 ml Aceton in einer Ampulle wurde 45 Std. bei 95° gerührt (Magnetrührer), dann auf 200 ml Äther geleert, mit 10proz. wässr. KOH und ges. NaCl gewaschen und i. RV. eingedampft. Reinigung an 4 präp. DC-Platten (Kieselgel) mit CHCl₃/Aceton 9:1 ergab 190 mg dunkelrotes Öl. Kristallisation aus Benzol/MeOH (0°) lieferte 12 mg 4 als feine, schwarze Kristalle mit Smp. 217° ([31]: 209–210°). DC (CHCl₃/Aceton 9:1): *R_f* 0,85. HPLC: 96% 4 (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 301 (305), 378 (278), 423 sh (792), 451 (1472), 476 (2083), 510 (1836). UV/VIS (Benzol): 307 (263), 439 sh (730), 468 sh (1273), 491 (1730), 525 (1510). CD (Dioxan): 407 sh (–0,90), 404 sh (–0,99), 378 (–3,10), 365 sh (–2,66), 345 sh (–1,61), 329 sh (–0,82), 324 (–1,13), 314 sh (+1,83), 304 (+6,28), 296 sh (+4,28), 285 sh (+1,68), 271 sh (–0,23), 263 sh (–1,07), 255 sh (–1,59), 250 sh (–1,65), 245 (–1,37), 241 (–1,58). IR (KBr): 1746s (C=O, Fünfring), 1665m (C=O, konj. Keton), 1584s, 1550s (C=C, konj.), 966m (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 1,013 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(16'))); 1,243 (s, 6 H, H₃C(17), H₃C(17'))); 1,389 (s, 6 H, H₃C(18), H₃C(18'))); 1,982 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(19'))); 1,999 (s, 6 H, H₃C(20), H₃C(20'))); 2,077 (d, *J* = 18,5, 2 H, H_β-C(4), H_β-C(4'))); 2,235, 2,283 (AB, *J* = 18, 2 H, H₂C(2)); 3,098 (d, *J* = 18,5, 2 H, H_α-C(4), H_α-C(4'))); ca. 6,38 (m, 2 H, H-C(14), H-C(14'))); 6,499 (d, *J* = 14,8, 2 H, H-C(7), H-C(7'))); 6,547 (d, *J* = 14,7, 2 H, H-C(12), H-C(12'))); 6,595 (d, *J* = 11,5, ca. 2 H, H-C(10), H-C(10'))); 6,658 (dd, *J* = 14,7, 11,5, ca. 2 H, H-C(11), H-C(11'))); ca. 6,71 (m, 2 H, H-C(15), H-C(15'))); 7,415 (d, *J* = 15, HC(8), HC(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, ca. 1,5 mg in 0,4 ml): 12,81, 12,85 (C(19), C(19')), C(20), C(20'))); 19,88, 24,86, 25,30 (C(16), C(16'), C(17), C(17'), C(18), C(18'))); 41,17 (C(1), C(1'))); 48,28, 52,51 (C(4), C(4'), C(2), C(2'))); 55,90 (C(5), C(5'))); 120,15 (C(7), C(7'))); 124,60 (C(11), C(11'))); 131,39 (C(15), C(15'))); 133,88 (C(9), C(9'))); 135,27 (C(14), C(14'))); 137,06 (C(13), C(13'))); 141,46 (C(10), C(10'))); 142,33 (C(12), C(12'))); 148,10 (C(8), C(8'))); 201,49 (C(6), C(6'))); 216,12 (C(3), C(3')). MS: 596 (7, *M*⁺), 490 (12), 443 (4), 145 (14), 25 (40), 106 (69), 105 (34), 91 (100), 83 (55).

26. (3*R*, 5'*R*)-Capsanthin (5). Wie in Kap. 25 wurden 300 mg (0,51 mmol) 1 68 Std. bei 85° umgesetzt, aufgearbeitet und chromatographiert. Nach Kristallisation aus Benzol/MeOH 10 mg 5 als feine, violette Kristalle mit Smp. 165–170° ([31]: 166°; [35]: 167°). DC (CHCl₃/Aceton 9:1): *R_f* 0,5; HPLC: 96% 5 (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 285 (370), 358 (186), 460 sh (1765), 477 (2015), 500 sh (1580). CD (Dioxan): 361 (+1,81), 346 sh (+1,13), 336 sh (+0,37), 319 sh (–1,51), 302 (–7,00), 293 sh (–5,76), 275 sh (–1,10), 257 (+4,31), 249 sh (+3,29), 244 sh (+2,12), 240 sh (+0,89), 226 (–4,35). IR (KBr): 3440m (OH), 1747s (C=O, Fünfring), 1666m (C=O, konj. Keton), 1580s, 1556s, 1518s (C=C, konj.), 1049s (Alkohol-II-Bande), 970s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (270 MHz): 1,013 (s, 3 H, H₃C(16'))); 1,076 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,244 (s, 3 H, H₃C(17'))); 1,391 (s, 3 H, H₃C(18'))); 1,477 (t, *J* = 12, 1 H, H_β-C(2)); 1,740 (s, 3 H, H₃C(18)); ca. 1,773 (br. d, *J* = 12, ca. 1 H, H₂-C(2)); 1,978 (s, ca. 9 H, H₃C(19), H₃C(19'), H₃C(20)); 1,994 (s, ca. 3 H, H₃C(20'))); 2,080 (d, *J* = 18,6, H_β-C(4'))); 2,238, 2,286 (AB, *J* = 18,5, 2 H, H₂C(2'))); 2,392 (br. dd, *J* = 17, 5,5, 1 H, H₂-C(4)); 3,100 (d, *J* = 18,6, 1 H, H_α-C(4'))); ca. 4,00 (m, 1 H, H_α-C(3)); ca. 6,13 (s, 2 H, H-C(7), H-C(8)); 6,16 (d?, *J* = 11,5, ca. 1 H, H-C(10)); ca. 6,27 (d, *J* = 11, 1 H, H-C(14)); 6,36 (d, *J* = 15, 1 H, H-C(12)); 6,38 (d, *J* = 11, 1 H, H-C(14'))); 6,49 (d, *J* = 15, 1 H, H-C(7'))); 6,51–6,77 (m, 6 H, H-C(10'), H-C(11), H-C(11'), H-C(12'), H-C(15), H-C(15'))); 7,413 (d, *J* = 14,8, 1 H, H-C(8')). MS: 582 (93, *M*⁺), 476 (35), 145 (53), 125 (45), 119 (58), 106 (30), 105 (52), 91 (70), 83 (100), 69 (45), 55 (62).

27. (5'*R*)-Kryptocapsin (6). Wie in Kap. 25 wurden 300 mg (0,53 mmol) 3 23 Std. bei 95° umgesetzt, aufgearbeitet und chromatographiert. Nach Kristallisation aus Benzol/MeOH (–20°) 59 mg 6 als feine, violette Kristalle mit Smp. 182° ([29]: 171°; [43]: 172°). DC (CHCl₃/Aceton 9:1): *R_f* 0,95. HPLC: 97% 6 (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰: 285 (346), 295 (336), 462 sh (1789), 480 (1990), 502 sh (1623). UV/VIS (Benzol): 293 (307), 491 (1735), 510 sh (1520). CD (Dioxan): 368 (–1,11), 360 (–0,72), 356 (–0,90), 347 sh (–0,52), 341 sh (–0,43), 328 (–0,22), 322 (–0,72), 314 (+0,19), 312 (+0,04), 301 sh (+2,22), 298 sh (+2,40), 293 (+2,62), 286 sh (+2,03), 276 sh (+0,70), 263 sh (–0,28), 254 (–0,74), 252 sh (–0,72), 250 (–0,67), 239 sh (–0,96), 236 (–1,03), 228 sh (–0,21). IR (KBr): 1746s (C=O, Fünfring), 1672m (C=O, konj.), 1581s, 1558s, 1516s (C=C, konj.), 971s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (270 MHz): 1,013 (s, 3 H, H₃C(16'))); 1,031 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,243 (s, 3 H, H₃C(17'))); 1,390 (s, 3 H, H₃C(18'))); ca. 1,47 (m, 2 H, H₂C(2)); ca. 1,62 (m, 2 H, H₂C(3)); 1,980 (s, ca. 9 H, H₃C(19), H₃C(19'), H₃C(20)); 1,994 (s, ca. 3 H, H₃C(20'))); 2,078 (d, *J* = 18,6, 1 H, H_β-C(4'))); 2,236, 2,284 (AB, *J* = 18,5, 2 H, H₂-C(2'), H_β-C(2'))); 3,096 (d, *J* = 18,5, 1 H, H_α-C(4'))); 6,143, 6,196 (AB, *J* = 16,3, ca. 2 H, H-C(8), H-C(7)); 6,161 (d?, H-C(10'))); 6,265 (d, *J* = 11,5, 1 H, H-C(14)); 6,361 (d, *J* = 15, 1 H, H-C(12)); 6,378 (d, *J* = 11,5, H-C(14'))); 6,490 (d, *J* = 15, 1 H, H-C(7'))); 6,54–6,77 (m, ca. 6 H, H-C(10'), H-C(11), H-C(11'), H-C(12'), H-C(15), H-C(15'))); 7,413 (d, *J* = 15, 1 H, H-C(8')). MS: 566 (100, *M*⁺), 474 (5), 460 (42), 145 (38), 119 (43), 105 (42), 91 (58), 83 (62), 69 (55).

28. Isolierung von (3*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsanthin (1) und (3*S*, 5*R*, 3'*S*, 5'*R*)-Capsorubin (2) aus Paprika-

Oleoresin. Zu einer Lösung von 50 g Paprika-Oleoresin¹¹⁾ in 2 l Et₂O wurden 200 ml 5proz. KOH in MeOH zugegeben. Diese Lösung wurde 20 Std. bei RT. gerührt, dann mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und i. RV. eingeengt (25 g dunkelrotes Öl). Nach Chromatographie an 700 g Kieselgel mit CHCl₃/Aceton 9:1 und Kristallisation (CHCl₃/Benzol/Hexan) wurden daraus 700 mg **1** mit Smp. 162–172° und 49 mg **2** mit Smp. 214–216° erhalten. Zur Analyse wurden 100 mg **1** nochmals chromatographiert und umkristallisiert: 61 mg violette Kristalle mit Smp. 178°; HPLC: 98% **1** (all-*trans*). UV/VIS (Hexan)¹⁰⁾: 283 (353), 355 (147), 452 sh (1675), 470 (1965), 497 (1560). CD (Dioxan): 356 (+1,65), 337 sh (+0,51), 319 sh (–0,92), 300 (–6,48), 294 sh (–5,91), 276 sh (–1,30), 256 (+4,55), 247 sh (+3,25), 240 sh (+0,99), 226 (–3,71). IR (KBr): 3446m (OH), 1666m (C=O, konj. Keton), 1580s, 1555s, 1518s (C=C, konj.), 1053s, 1009s (Alkohol-II-Banden), 967s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,840 (s, 3 H, H₃C(16')); 1,075 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,207 (s, 3 H, H₃C(17')); 1,367 (s, 3 H, H₃C(18')); 1,736 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,957 (s, 3 H, H₃C(19')); 1,974 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(20)); 1,989 (s, 3 H, H₃C(20')); 2,39 (*ddd*, *J* = 17, 6, *ca.* 1,5, 1 H, H₂–C(4)); 2,96 (*dd*, *J* = 15,5, 9, 1 H, H₂–C(4')); *ca.* 4,00 (br. *m*, 1 H, H₂–C(3)); 4,52 (*m*, 1 H, H₂–C(3')); 6,13 (s, 2 H, H–C(7), H–C(8)); 6,16 (*d*, *J* = 11,6, 1 H, H–C(10)); 6,26 (*d*, *J* = 11, 1 H, H–C(14)); 6,35 (*d*, *J* = 11, *ca.* 1 H, H–C(14')); 6,36 (*d*, *J* = 15, 1 H, H–C(12)); 6,45 (*d*, *J* = 15, 1 H, H–C(7')); 6,52 (*d*', *J* = 15?, 1 H, H–C(12')); 6,55 (*d*, *J* = 11, 1 H, H–C(10')); *ca.* 6,6–6,8 (*m*, 4 H, H–C(11), H–C(11'), H–C(15), H–C(15')); 7,33 (*d*, *J* = 15, 1 H, H–C(8')); ¹³C-NMR (100,6 MHz, *ca.* 5 mg in 0,6 ml): 12,75 (C(19)); 12,79 (C(20)); 12,84 (C(19')); 12,90 (C(20')); 21,39 (C(18')); 21,63 (C(18)); 25,16 (C(17')); 25,95 (C(16')); 28,80 (C(16)); 30,32 (C(17)); 42,69 (C(4)); 44,01 (C(1')); 45,49 (C(4')); 48,61 (C(2)); 51,06 (C(2')); 59,01 (C(5')); 65,14 (C(3)); 70,44 (C(3')); 121,04 (C(7)); 124,13 (C(11')); 125,58 (C(11)); 125,93 (C(7)); 126,30 (C(5)); 129,74 (C(15')); 131,27 (C(10)); 131,68 (C(15')); 132,39 (C(14)); 133,69 (C(9')); 135,24 (C(14')); 135,93 (C(13')); 137,46 (C(12)); 137,60 (C(13)); 137,85 (C(6)); 138,51 (C(8)); 140,63 (C(10')); 141,97 (C(12')); 146,86 (C(8')); 202,82 (C(6')). MS: 584 (75, *M*⁺), 478 (62), 429 (6), 145 (51), 127 (36), 109 (100), 106 (31), 105 (44), 91 (65), 83 (56).

2: Smp. 214–216°. UV/VIS (Hexan)¹⁰⁾: 297 (310), 423 sh (845), 445 (1528), 471 (2218), 505 (1985). UV/VIS (Benzol): 303 (284), 435 sh (746), 461 (1303), 487 (1838), 521 (1635). CD (Dioxan): 374 (–3,13), 366 sh (–2,94), 358 sh (–2,64), 339 sh (–1,30), 331 sh (–0,91), 301 (+6,14), 290 sh (+4,10), 268 sh (+0,11), 258 sh (–1,00), 252 (–1,47), 249 (–1,41), 239 sh (–1,13), 224 sh (+0,61). IR (KBr): 3464s (OH), 1669s (C=O, konj. Keton), 1588s, 1556s (C=C, konj.), 1055s (Alkohol-II-Banden), 983s (CH=CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz): 0,840 (s, 6 H, H₃C(16), H₃C(16')); 1,207 (s, 6 H, H₃C(17), H₃C(17')); 1,367 (s, 6 H, H₃C(18), H₃C(18')); 1,48 (*dd*, *J* = 14,5, 4, 2 H, H_β–C(4), H_β–C(4')); 1,71 (*dd*, *J* = 13,5, 4, 2 H, H_β–C(2), H_β–C(2')); 1,962 (s, 6 H, H₃C(19), H₃C(19')); 1,989 (s, *ca.* 6 H, H₃C(20), H₃C(20')); 2,00 (*dd*, *J* = 13,5, 7, 2 H, H₂–C(2), H₂–C(2')); 2,96 (*dd*, *J* = 14,5, 8,5, 2 H, H₂–C(4), H₂–C(4')); 4,51 (*m*, 2 H, H–C(3), H–C(3')); 6,36 (*m*, 2 H, H–C(14), H–C(14')); 6,45 (*d*, *J* = 15, 2 H, H–C(7), H–C(7')); 6,52 (*d*, *J* = 14,5, 2 H, H–C(12), H–C(12')); 6,55 (*d*, *J* = 11, 2 H, H–C(10), H–C(10')); 6,64 (*dd*, *J* = 14,7, 11, 2 H, H–C(11), H–C(11')); 6,69 (*m*, 2 H, H–C(15), H–C(15')); 7,32 (*d*, *J* = 14,9, 2 H, H–C(8), H–C(8')). ¹³C-NMR (100,6 MHz, *ca.* 3 mg in 0,7 ml): 12,88 (C(19), C(19')); C(20), C(20')); 21,37, 25,15, 25,93 (C(16), C(16'), C(17), C(17')); 44,02 (C(1), C(1')); 45,44 (C(4), C(4')); 51,02 (C(2), C(2')); 59,03 (C(6), C(6')); 70,42 (C(3), C(3')); 121,23 (C(7), C(7')); 124,67 (C(11), C(11')); 131,23 (C(15), C(15')); 134,08 (C(9), C(9')); 134,92 (C(14), C(14')); 140,45 (C(10), C(10')); 141,73 (C(12), C(12')); 146,76 (C(8), C(8')); 202,87 (C(6), C(6')). MS: 600 (10, *M*⁺), 494 (9), 445 (5), 221 (10), 145 (16), 127 (48), 109 (100), 106 (15), 105 (15), 91 (28), 83 (46).

¹¹⁾ 'Oleoresin of Paprika', Sainda, San Esteban de Gormaz, Soria, Spanien.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) A. Rüttimann, 'Synthesis and Stereochemistry of Red Pepper Carotenoids', in 'Carotenoid Chemistry & Biochemistry', Herausgeber G. Britton & T. W. Goodwin, Pergamon Press 1982, S. 71–86; b) Mitteilung IX: K. Bernhard, G. Englert, H. Mayer, R. K. Müller, A. Rüttimann, M. Vecchi, E. Widmer & R. Zell, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2469 (1981).
- [2] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and the IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 'Nomenclature of Carotenoids (Rules Approved 1974)', *Pure Appl. Chem.* **41**, 407 (1975).
- [3] L. Zechmeister & L. v. Chohnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **454**, 54 (1927); *ibidem*, *ibid.* **454**, 70 (1927).
- [4] L. Zechmeister & L. v. Chohnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **509**, 269 (1934).
- [5] L. v. Chohnoky, K. Györgyfy, E. Nagy & M. Panczel, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **6**, 143 (1955).
- [6] L. v. Chohnoky, K. Györgyfy, E. Nagy & M. Panczel, *Nature* **178**, 410 (1956).
- [7] A. L. Curl, *J. Agric. Food Chem.* **10**, 504 (1962).
- [8] B. H. Davies, S. Matthews & J. T. O. Kirk, *Phytochemistry* **9**, 797 (1970).
- [9] T. Philip & F. J. Francis, *J. Food Sci.* **36**, 823 (1971).
- [10] T. Philip, W. W. Nawar & F. J. Francis, *J. Food Sci.* **36**, 98 (1971).
- [11] K. Langer, 'Separation of Carotenoids using HPLC', Dissertation der Friedrich Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Deutschland 1976.
- [12] B. Camara & R. Monéger, *Phytochemistry* **17**, 91 (1978).
- [13] P. Karrer & A. Oswald, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1303 (1935).
- [14] L. R. G. Valadon & R. S. Mummery, *Z. Pflanzenphysiol.* **82**, 407 (1977).
- [15] M. Bubicz & Z. Wierzchowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **8**, 323 (1960).
- [16] P. Karrer & S. Ramaswamy, *Helv. Chim. Acta* **34**, 2159 (1951).
- [17] G. Neamtu, G. Illyes & C. Bodea, *Stud. Cercet. Biochim.* **12**, 77 (1969).
- [18] G. Neamtu & C. Bodea, *Stud. Cercet. Biochim.* **16**, 35 (1973).
- [19] G. Neamtu & C. Bodea, *Stud. Cercet. Biochim.* **17**, 41 (1974).
- [20] G. Neamtu, G. Illyes & C. Bodea, *Stud. Cercet. Biochim.* **12**, 77 (1969).
- [21] L. Zechmeister & L. v. Chohnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **454**, 70 (1927).
- [22] P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper & R. Morf, *Helv. Chim. Acta* **14**, 614 (1931).
- [23] L. Zechmeister & L. v. Chohnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **516**, 30 (1935).
- [24] P. Karrer & H. Hübner, *Helv. Chim. Acta* **19**, 474 (1936).
- [25] L. Zechmeister & L. v. Chohnoky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **543**, 248 (1940).
- [26] R. Entschel, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1263 (1956).
- [27] L. v. Chohnoky, D. Szabo & J. Szabolcs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **606**, 194 (1957).
- [28] C. K. Warren & B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3972.
- [29] L. v. Chohnoky & J. Szabolcs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **22**, 117 (1960).
- [30] L. v. Chohnoky & J. Szabolcs, *Experientia* **43**, 483 (1960).
- [31] R. Entschel & P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **43**, 89 (1960).
- [32] H. Faigle & P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1257 (1961).
- [33] H. Faigle & P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1904 (1961).
- [34] M. S. Barber, L. M. Jackman, C. K. Warren & B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 19.
- [35] M. S. Barber, L. M. Jackman, C. K. Warren & B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4019.
- [36] J. W. Faigle, H. Müller, W. von Philipsborn & P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **47**, 741 (1964).
- [37] K. Freudenberg & W. Lwowski, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **587**, 213 (1954); *ibidem*, *ibid.* **594**, 76 (1955).
- [38] F. H. Allen & D. Rogers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 837.
- [39] B. C. L. Weedon, in 'Carotenoids', Herausgeber O. Isler, Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart 1971, S. 292–3.
- [40] R. D. G. Cooper, L. M. Jackman & B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 215.
- [41] R. D. Bowden, R. D. G. Cooper, C. J. Harris, L. M. Jackman, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1983**, 1465.
- [42] B. C. L. Weedon, *Pure Appl. Chem.* **14**, 265 (1967).
- [43] L. v. Chohnoky, J. Szabolcs, R. D. G. Cooper & B. C. L. Weedon, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1257.
- [44] B. C. L. Weedon, *Pure Appl. Chem.* **35**, 113 (1973).
- [45] A. K. Chopra, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 467; A. K. Chopra, Ph.D. thesis, Queen Mary College, University of London 1976.

- [46] P. Heisel, I. G., DRP. 765525 (1940); *Lech-Chemie*, Gersthofen, DBP. 879097 (1941).
- [47] J. Goldman, N. Jacobsen & K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B 28, 492 (1974).
- [48] H. C. Brown, N. R. Ayyangar & G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 397 (1964); *idem*, *ibid.* 86, 1071 (1964).
- [49] H. C. Brown, 'Organic Synthesis via Boranes', John Wiley & Sons, New York 1975.
- [50] R. Levine & M. J. Karten, *J. Org. Chem.* 41, 1176 (1976).
- [51] H. C. Brown & P. J. Geoghegan, jr., *J. Org. Chem.* 35, 1844 (1970); *idem*, *ibid.* 37, 1937 (1972).
- [52] G. Englert, 'NMR of Carotenoids', in 'Carotenoid Chemistry & Biochemistry', Herausgeber G. Britton & T. W. Goodwin, Pergamon Press 1982, S. 107–134.
- [53] G. Englert, *Helv. Chim. Acta* 58, 2367 (1975).
- [54] M. Baranyai, P. Molnar, J. Szabolcs, L. Radics & M. Kajtar-Peredy, *Tetrahedron* 37, 203 (1981).
- [55] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* 47, 97 (1976).
- [56] H. Pommer, *Angew. Chem.* 72, 911 (1960); O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* 39, 463 (1956); U. Schwieter, H. Gutmann, H. Lindlar, R. Marbet, N. Rigassi, R. Rüegg, S. F. Schaeren & O. Isler, *ibid.* 49, 369 (1966).
- [57] H. Mayer, *Pure Appl. Chem.* 51, 535 (1979); H. Pfander, M. Hadorn, A. Lachenmaier & G. Englert, *Helv. Chim. Acta* 63, 716 (1980).
- [58] R. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieter & O. Isler, *Helv. Chim. Acta* 42, 854 (1959).