

157. Synthese von optisch aktiven, natürlichen Carotinoiden und strukturell verwandten Naturprodukten**VIII. Synthese von (3*S*, 3'*S*)-7, 8, 7', 8'-Tetrahydroastaxanthin und (3*S*, 3'*S*)-7, 8-Didehydroastaxanthin (Asterinsäure)¹⁾**

von Kurt Bernhard, Frank Kienzle, Hans Mayer und Robert K. Müller

Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

Herrn Dr. Otto Isler zum 70. Geburtstag gewidmet

11. VI. 1980

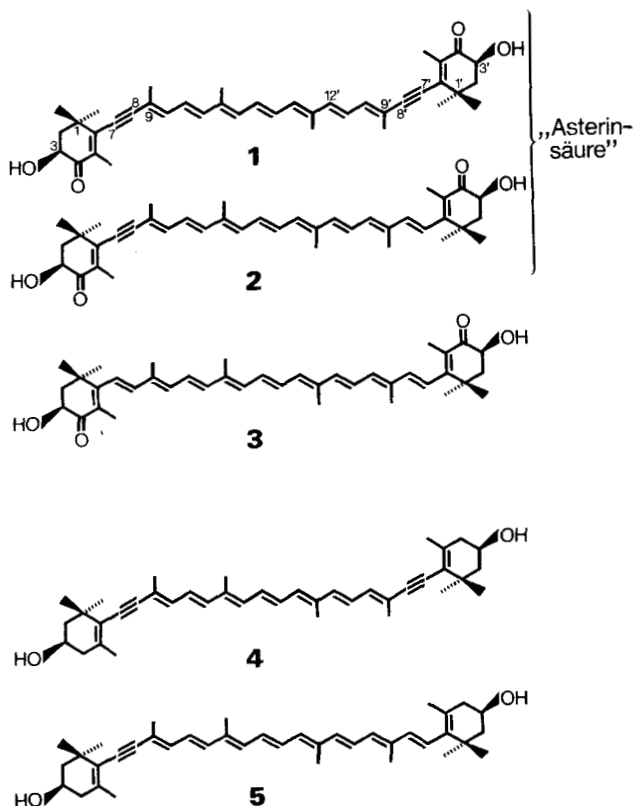
**Synthesis of Optically Active Natural Carotenoids and Structurally Related Compounds
VIII. Synthesis of (3*S*, 3'*S*)-7, 8, 7', 8'-Tetrahydroastaxanthin and (3*S*, 3'*S*)-7, 8-Didehydroastaxanthin
(Asterinic Acid)***Summary*

The synthesis of all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-3, 3'-dihydroxy-7, 8, 7', 8'-tetrahydro- β , β -carotene-4, 4'-dione (**1**), of all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-3, 3'-dihydroxy-7, 8-didehydro- β , β -carotene-4, 4'-dione (**2**) (asterinic acid = mixture of **1** and **2**), and of their 9, 9'-di-*cis*- and 9-*cis*-isomers is reported starting from (4'*S*)(2*E*)-5-(4'-hydroxy-2', 6', 6'-trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexenyl)-3-methyl-2-penten-4-ynal (**8**). The absolute configuration (3*S*, 3'*S*) for both components **1** and **2** of asterinic acid *ex Asterias rubens* is confirmed on the basis of spectroscopic and direct comparison.

1. Einleitung. – Im Jahre 1934 extrahierten von Euler & Hellström [1] aus dem Gemeinen Seestern (*Asterias rubens*) einen wasserlöslichen blauvioletten Farbstoff und daraus, durch sukzessive Extraktionen, eine rote Carotinoidfraktion, die sie Asterinsäure (asterinic acid) nannten, und eine Proteinfraktion. Sørensen & al. [2] schlugen 1968 aufgrund massenspektrometrischer Untersuchungen vor, dass Asterinsäure aus einem Gemisch von 7, 8, 7', 8'-Tetrahydroastaxanthin (**1**) und 7, 8-Didehydroastaxanthin (**2**) bestehe. Die Isolierung kristallinen 7, 8, 7', 8'-Tetrahydroastaxanthins (**1**) [3] aus dem *Asterias rubens*-Carotinoidgemisch gelang erstmals 1970; 1976 wurde die Isolierung kristallinen 7, 8-Didehydroastaxanthins (**2**) aus der Seestern-Art Dornenkrone (*Acanthaster planci*) mitgeteilt [4].

Beide Alkine **1** und **2** weisen wie Astaxanthin (**3**) chirale Zentren in den Stellungen 3 und 3' auf. Durch Korrelation der CD.-Kurven der durch Reduktion von **1** bzw. **2** mit Natriumborhydrid erhaltenen Tetrole **49** bzw. **51** (s. unten) mit den

¹⁾ Teilweise vorgetragen am 5th International Symposium on Carotenoids 1978, Madison, Wisconsin, U.S.A.



CD-Kurven der natürlichen Dirole 4 bzw. 5 wurde kürzlich die absolute Konfiguration der Asterinsäure-Komponenten 1 und 2 als (3*S*, 3'*S*) bestimmt [5].

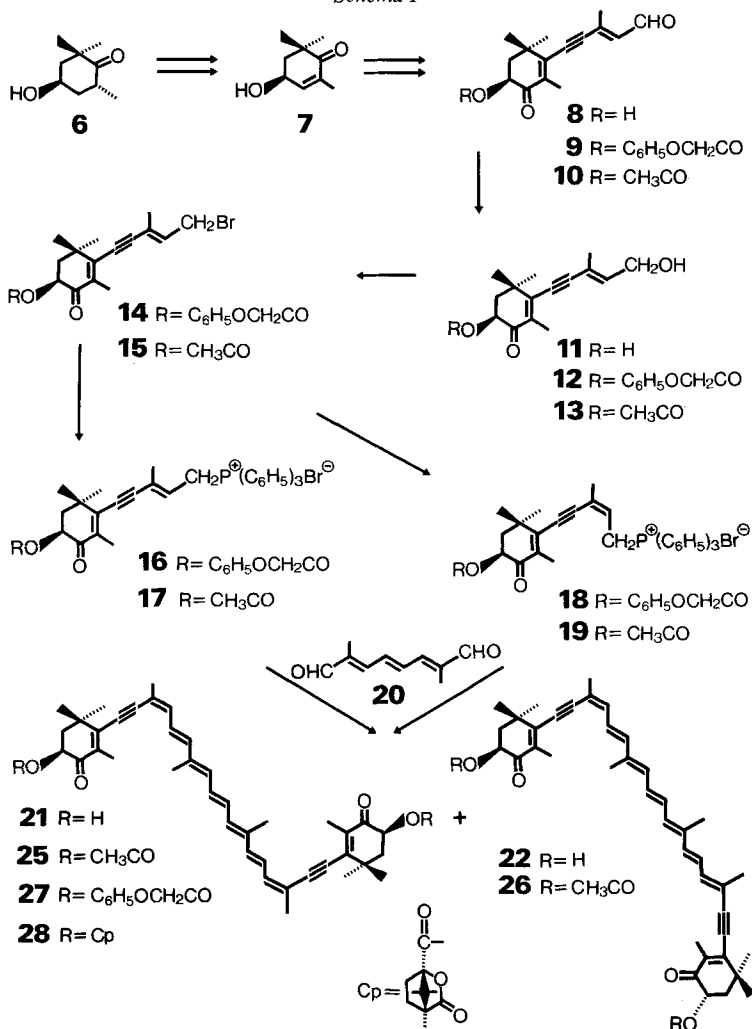
Weitere Abklärungen [6] [7] über die Zusammensetzung des violetten Carotinoid-Protein-Komplexes aus *Asterias rubens* ergaben, dass 1 zu über 50%, 2 bis zu 40% und 3 zu 5–10% im Carotinoidgemisch enthalten sind.

Andere, teilweise jedoch nur unsicher belegte natürliche Quellen für 1 und 2 sind weitere Seestern-Arten [4] (*Coscinasterias acutispina*, *Leiaster leachi*, *Asterias amurensis*), Lederkorallen (*Alcyonium digitatum*) [8] und Hummereier [9].

Nachfolgend sollen die ersten Totalsynthesen von all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-3, 3'-Dihydroxy-7, 8, 7', 8'-tetrahydro-β, β-carotin-4, 4'-dion [10] (= all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-7, 8, 7', 8'-Tetrahydroastaxanthin; 1), von all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-3, 3'-Dihydroxy-7, 8-didehydro-β, β-carotin-4, 4'-dion (= all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-7, 8-Didehydroastaxanthin; 2), von all-*trans*-(3*S*)-3-Hydroxy-4-oxo-7, 8-didehydro-12'-apo-β-carotin-12'-al (= all-*trans*-(3*S*)-7, 8-Didehydro-12'-apoastaxanthin-12'-al; 45) sowie von ihren 9, 9'-di-*cis*-Isomeren 21 bzw. 9-*cis*-Isomeren 34 und 40 und von all-*trans*-(3*S*)-3-Hydroxy-4-oxo-12'-apo-β-carotin-12'-al (= all-*trans*-(3*S*)-12'-Apoastaxanthin-12'-al; 36) sowie von weiteren Derivaten beschrieben werden. Der Aufbau des C₄₀-Gerüsts erfolgte generell durch Wittig-Reaktion entsprechender C₁₅- und C₁₀-Bausteine.

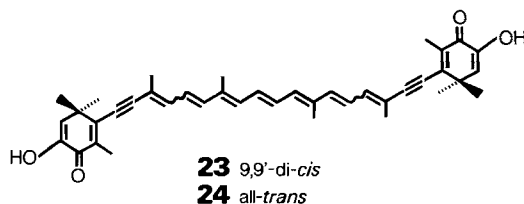
2. Ergebnisse. – Aldehyd **8** (Schema 1) wurde, wie in der kürzlich veröffentlichten Astaxanthin-Synthese [11] beschrieben, aus (4*R*,6*R*)-4-Hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanon (**6**) [12] synthetisiert. Veresterung mit Phenoxyacetylchlorid/Pyridin oder Acetanhydrid/Pyridin lieferte die geschützten Aldehyde **9** bzw. **10**. Die selektive Reduktion der Aldehydgruppe mit Natriumborhydrid bei -40° ergab die (*E*)-Alkohole **11–13** in guten Ausbeuten. Die anschliessende Überführung in die Phosphoniumsalze **16–19** gelang über die öligen Bromide **14** und **15** durch Behandlung der Alkohole **12** bzw. **13** mit Phosphortribromid bei 0° . Die (*E*)-Phosphoniumbromide **16** und **17** konnten durch Umsetzung der Bromide **14** bzw. **15** bei -10 bis -5° als Hauptprodukte in *ca.* 40proz. Ausbeute erhalten werden. Wurde die Reaktion jedoch bei Raumtemperatur ausgeführt, bildeten sich aus den

Schema 1



(*E*)-Bromiden **14** und **15** überwiegend die (*Z*)-Phosphoniumbromide **18** bzw. **19** ((*Z*/*E*) $\approx$ 85:15).

Wittig-Reaktion von zwei Mol-Äquiv. der (*E*)-Verbindung **16** oder der (*Z*)-Verbindung **18** mit einem Mol-Äquiv. Dialdehyd **20** lieferte mit zwei Mol-Äquiv. Base (Natriumäthylat, -methylat, -hydrid oder Butyllithium) bei Temperaturen von -70° bis Raumtemperatur stets nur das stabile 9,9'-di-*cis*-Isomere **21** im Gemisch mit dem instabileren 9-*cis*-Isomeren **22**. Daneben wurden geringe Anteile sehr instabiler (poly?-)*cis*-Isomeren, Spuren des Oxydationsproduktes **23** und wenig Zwischenprodukt **40** (s. unten) festgestellt. Das all-*trans*-Isomere **1** konnte jedoch



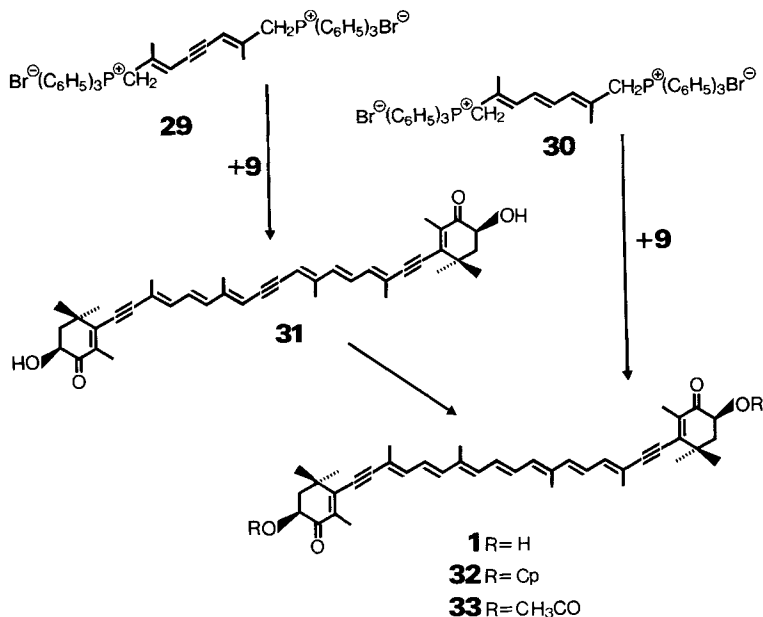
nicht nachgewiesen werden. Durch Hitzeisomerisierung des Rohgemischs und anschliessende Kristallisation wurde **21** in rund 60proz. Ausbeute (bzgl. **20**) isoliert (ca. 85% rein). Chromatographische Reinigung und Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol lieferte reines **21** (Smp. $192-193^\circ$). Die NMR.-Spektroskopie bewies die 9,9'-di-*cis*-Konfiguration.

Acetylierung des Reaktionsgemisches ergab nach chromatographischer Auftrennung die kristallinen Diacetate **25** und **26**. Dieselben Verbindungen wurden im Gemisch mit den Diolen **21** und **22** auch bei *Wittig*-Reaktion der Acetoxyposphoniumbromide **17** bzw. **19** mit **20** erhalten. Wurde die *Wittig*-Reaktion mit 1,2-Epoxybutan [13] ausgeführt, so blieben die Esterfunktionen vollständig erhalten ($\rightarrow$ **27**). Von **21** wurde noch das Camphansäurederivat **28** hergestellt.

Da weder durch abgeänderte Reaktionsführung noch durch Isomerisierung der Endprodukte ein nachweisbarer Anteil des all-*trans*-Alkadiins **1** entstand, wurde analog einer bekannten β -Carotin-Synthese [14] die umgekehrte *Wittig*-Reaktion, d. h. Umsetzung von zwei Mol-Äquiv. (*E*)-Aldehyd **9** mit einem Mol-Äquiv. C_{10} -Diphosphoniumbromid **29** bzw. **30**, ausgeführt (Schema 2). So lieferte das kristalline **29** [14], synthetisiert aus dem entsprechenden Dialdehyd, mit dem (*E*)-Aldehyd **9** nach chromatographischer Reinigung das kristalline all-*trans*-Alkatriin **31**. Die all-*trans*-Konfiguration wurde eindeutig durch NMR.-Spektroskopie festgelegt.

Analog wurde bei -5° das Diphosphoniumbromid **30** [14] mit **9** umgesetzt. Dabei bildete sich als Hauptprodukt das gewünschte all-*trans*-(3*S*,3'*S*)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin (**1**) neben wenig 9-*cis*-Isomerem **22**, instabilen (poly?-)*cis*-Isomeren, Zwischenprodukt **45** (s. unten) und Spuren des Oxydationsproduktes **24**. Chromatographische Reinigung und Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol ergaben reines **1** in 18proz. Ausbeute (bzgl. **20**). Gemäss HPLC. enthielt das so gereinigte Produkt weniger als 6% *cis*-Isomere; Kontrolle der Enantiomerenreinheit durch Veresterung mit (–)-Camphanoylchlorid und anschliessende HPLC.-Analyse [15] des entsprechenden Diesters **32** ergaben einen (3*S*,3'*S*)-Gehalt von über 98%. Durch NMR.-Spektroskopie wurde die all-*trans*-Konfiguration bestätigt.

Schema 2



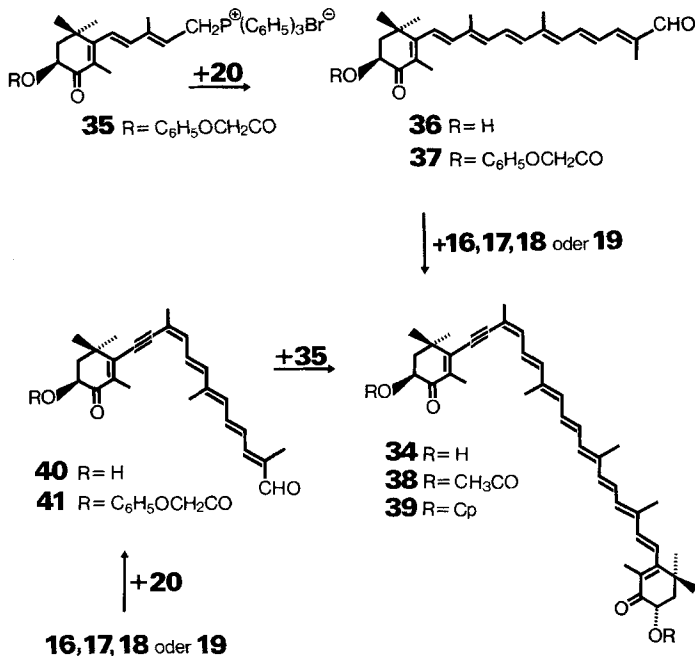
Die bekannten [5] Elektronen-, IR-, CD- und Massenspektren des aus *Asterias rubens* isolierten, acetylierten Alkadiins stimmen gut überein mit den entsprechenden Spektren unseres synthetischen all-*trans*-Diacetats **33**, hergestellt aus **1** mit Acetanhydrid/Pyridin bei 0°. Ein dünnschichtchromatographischer Vergleich von **33** mit einer aus Seestern isolierten Probe²⁾ des acetylierten Alkadiins ergab identische R_f-Werte, welche sich eindeutig von demjenigen der *cis*-Isomeren **25** und **26** unterschieden. Somit ist die vorgeschlagene absolute Konfiguration [5] der Hauptkomponenten der Asterinsäure, all-*trans*-(3*S*, 3'*S*)-7, 8, 7', 8'-Tetradehydroastaxanthin (**1**), bestätigt.

Für den Aufbau der Alkine **34** (Schema 3) und **2** (Schema 4) wurden zunächst 12'-Apo-β-carotinale synthetisiert. Wittig-Olefinierung von Phosphoniumbromid **35** [11] mit Dialdehyd **20** lieferte in rund 50proz. Ausbeute kristallines all-*trans*-(3*S*)-12'-Apoastaxanthin-12'-al (**36**). Phenoxyacetylierung der 3-Hydroxy-Gruppe (→ **37**) und anschliessende Wittig-Reaktion mit den Phosphoniumbromiden **16** oder **18** ergab als Hauptprodukt 9-*cis*-(3*S*, 3'*S*)-7, 8-Didehydroastaxanthin (**34**) verunreinigt mit nur wenig all-*trans*-Isomerem **2**. Chromatographische Reinigung und Kristallisation lieferte reines **34**, welches spektroskopisch und durch seine Derivate **38** und **39** charakterisiert wurde.

Durch Wittig-Reaktion der Phosphoniumbromide **16** oder **18** mit Dialdehyd **20** entstand 9-*cis*-(3*S*)-7, 8-Didehydro-12'-apoastaxanthin-12'-al (**40**), welches, nach Veresterung der Hydroxylgruppe (→ **41**), mit Phosphoniumbromid **35** ebenfalls ins 9-*cis*-Isomere **34** überführt wurde.

²⁾ Von Frau Prof. S. Liaaen-Jensen, Trondheim, wurden uns freundlicherweise 95 µg zur Verfügung gestellt.

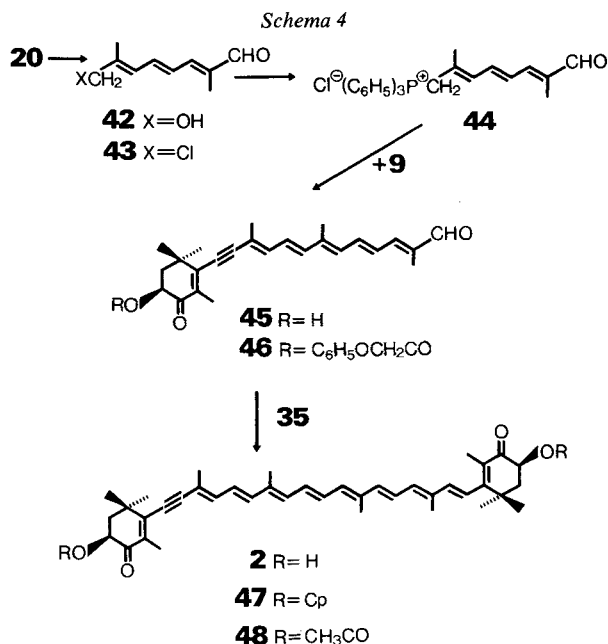
Schema 3



Für die Synthese des natürlichen all-*trans*-Alkins **2** musste wiederum die umgekehrte *Wittig*-Reaktion angewandt werden. Einseitige Reduktion von Dialdehyd **20** mit Natriumborhydrid [16] ergab in 70proz. Ausbeute den Hydroxyaldehyd **42**, der über das Chlorid **43** in das kristalline Phosphoniumchlorid **44** überführt wurde. Nach Acetalisierung der Aldehydfunktion wurde **44** mit dem (*E*)-Aldehyd **9** umgesetzt. Durch Säurebehandlung wurde all-*trans*-(3*S*)-7,8-Didehydro-12'-apostaxanthin-12'-al (**45**) freigesetzt. Chromatographische Reinigung und Kristallisation ergaben reines **45** in 36proz. Ausbeute. Eine weitere *Wittig*-Reaktion des daraus erhaltenen Esters **46** mit dem Phosphoniumbromid **35** ergab als Hauptprodukt das gewünschte all-*trans*-(3*S*,3'*S*)-7,8-Didehydroastaxanthin (**2**), verunreinigt mit wenig 9-*cis*-Isomerem **34** und weiteren *cis*-Isomeren. Chromatographische Reinigung und Kristallisation lieferten reines **2** in 32proz. Ausbeute (bzgl. **45**). HPLC.-Analyse zeigte 4% Gehalt an *cis*-Isomeren. HPLC. des Di(-)-camphansäureesters **47** [15] ergab einen (3*S*,3'*S*)-Enantiomergehalt von über 98%.

Elektronen-, IR-, CD- und Massenspektren des aus *Asterias rubens* isolierten, acetylierten Alkins [5] stimmen überein mit den entsprechenden Spektren unseres synthetischen all-*trans*-Diacetats **48** und sind dünnschichtchromatographisch identisch³⁾, während sich das 9-*cis*-Isomere **38** deutlich unterscheidet. Die postulierte absolute Konfiguration [5] der zweiten Asterinsäure-Komponente, all-*trans*-(3*S*,3'*S*)-7,8-Didehydroastaxanthin (**2**), ist damit ebenfalls bestätigt.

³⁾ Von Frau Prof. S. Liaaen-Jensen wurden uns freundlicherweise 44 µg zur Verfügung gestellt.



3. Diskussion. - Gemäss Literatur [17-20] und den in dieser Mitteilung angegebenen Resultaten lassen sich all-*trans*-7,8-Didehydro- und all-*trans*-7,8,7',8'-Tetradehydro-carotinoide durch *Wittig*-Reaktion zwischen einem 9-*trans*-7,8-Didehydrophosphoniumsalz und einem Aldehyd auch unter schonenden Bedingungen bestenfalls in wenigen Prozent Ausbeute erhalten. Als Hauptprodukte treten immer die 9-*cis*- bzw. 9,9'-di-*cis*-Isomeren auf.

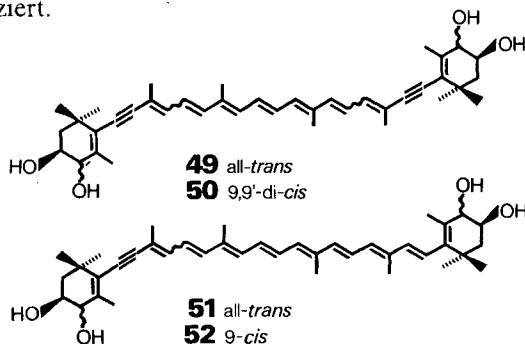
Wie unsere NMR.-Untersuchungen zeigten, lagern sich 9-*trans*-Phosphoniumsalze, welche unter *Wittig*-Reaktionsbedingungen in die entsprechenden Phosphorane übergeführt wurden und innerhalb von Minuten durch Bromwasserstoffs gas wieder in die Salzform zurückreagierten, zu einem Isomerengemisch 9-*cis*/9-*trans* von ca. 3:2 um (zur Numerierung vgl. Fussnote 4 im exper. Teil).

Bei jodkatalysierter Isomerisierung [21] mit den all-*trans*-Alkadiindionen **1** bzw. **33** und den 9,9'-di-*cis*-Alkadiindionen **21** bzw. **25** konnten wir zeigen, dass in allen Fällen im Gleichgewicht ein Gemisch von 9,9'-di-*cis*-, 9-*cis*- (ca. 1:1) und wenig eines instabilen (poly?-)-*cis*-Isomeren entstand. Die all-*trans*-Isomeren konnten nicht nachgewiesen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit einer vor kurzem erschienenen Mitteilung [22], in der auch das Isomerisierungsverhalten der 7,8-Didehydrocarotinoide **48** und **5** sowie des 7,8,7',8'-Tetradehydrocarotinoids **4** und dessen 9,9'-di-*cis*-Isomeren untersucht bzw. kommentiert wurde. Aufgrund dieser Beispiele zeigte sich, dass im Isomerisierungsgleichgewicht 7,8-Didehydrocarotinoide höchstens zu 50% als all-*trans*-Isomere vorliegen, 7,8,7',8'-Tetradehydrocarotinoide jedoch keine nachweisbaren Anteile des all-*trans*-Isomeren enthalten. Die grössere Stabilität der 9-*cis*- bzw. 9,9'-di-*cis*-Isomeren bei 7,8-Didehydro- bzw. 7,8,7',8'-Tetradehydrocarotinoiden verglichen mit den 9-*trans*-

Isomeren oder den 9-*cis*-Isomeren von Carotinoiden mit 7,8-Doppelbindung, wird auf die geringere sterische Hinderung bei den 9-*cis*-Alkinen zurückgeführt [23].

Zur Unterscheidung der 9-*cis*- von den 9-*trans*-Isomeren eignete sich die NMR.-Spektroskopie besonders gut [24]. Während in den ^1H -NMR.-Spektren die chemischen Verschiebungen der H_3C (16)- und H_3C (17)-Signale gut unterscheidbar waren (9-*trans*: 1,31 und 1,35 ppm; 9-*cis*: 1,36 und 1,40 ppm), ergab in den ^{13}C -NMR.-Spektren die chemische Verschiebung der H_3C (19)-Gruppe noch bessere Hinweise (9-*trans*: 17–18 ppm; 9-*cis*: ca. 23 ppm).

Die CD.-Spektren der hier synthetisierten Verbindungen wurden kürzlich besprochen [25]. Ein Vergleich der CD.-Kurven von synthetischem all-*trans*-(3*R*, 3'*R*)-Alloxanthin (**4**) [20], dessen 9,9'-di-*cis*-Isomeren [20], dem aus **1** durch Reduktion mit Natriumborhydrid synthetisierten all-*trans*-Tetrol **49** (Diastereomerengemisch) und dem aus **21** erhaltenen 9,9'-di-*cis*-Tetrol **50** (Diastereomerengemisch) ergab wie erwartet [5] annähernde Übereinstimmung. Die für all-*trans*-(3*R*, 3'*R*)-Diatoxanthin (**5**) veröffentlichte [26] CD.-Kurve stimmte gut mit derjenigen des aus **2** synthetisierten all-*trans*-Tetrols **51** (Diastereomerengemisch) überein. Die spiegelbildliche CD.-Kurve des 9-*cis*-Diatoxanthins [26] war derjenigen des aus **34** erhaltenen 9-*cis*-Tetrols **52** (Diastereomerengemisch) sehr ähnlich. Bei der Reduktion der Alkine **2** und **34** mit Natriumborhydrid wurde die Ketogruppe in Stellung 4 vor derjenigen in Stellung 4' reduziert.



Partialhydrierungsversuche der 7,8-Dreifachbindungen an Alkatriin **31**, an 9,9'-di-*cis*-Alkadiin **21** bzw. **25**, an all-*trans*-Alkadiin **1** und an all-*trans*-Alkin **2** mit H_2 /Lindlar-Katalysator, führten in keinem Fall zu Astaxanthin. Wie bei Alloxanthin (**4**) [27] wurden aus **21**, **25**, **1** und **2** nur Isomerengemische der Reaktanten erhalten; im Alkatriin **31** wurde wie erwartet nur die 15,15'-Dreifachbindung partialhydriert. Dieser Unterschied dürfte vor allem sterische Gründe haben [28].

Oxydation von **21** mit Sauerstoff/Kaliumhydroxid [29] in Alkoholen lieferte ein sehr komplexes Gemisch, aus dem das erwartete [3] Oxydationsprodukt **23** nur nach aufwendigen Trennoperationen in geringer Ausbeute isoliert werden konnte. Das entsprechende all-*trans*-Isomere **24** wurde deshalb analog **1** durch Wittig-Reaktion synthetisiert.

Für die Aufnahme und Interpretation der Spektren danken wir den Herren Dr. G. Englert, Dr. W. Arnold und W. Grunauer (NMR.), W. Meister (MS.), Frau Dr. M. Grosjean (UV/VIS. und optische Drehungen), Dr. L. Chopard (IR.) und Dr. K. Noack (CD.), für die HPLC.-Analysen den Herren Dr. M. Vecchi und E. Glinz und für die Mikroanalysen Dr. A. Dirscherl.

Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von *Stefan Jäggi* und *Ursula Läubli*.

Allgemeines. Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon im Dunkeln ausgeführt. Das Trocknen der Extraktionslösungen erfolgte mit wasserfreiem Natriumsulfat. Lösungsmittel (*p.a. Merck*) wurden im Rotationsverdampfer (RV.) bei 30–35°/15–20 Torr abdestilliert. Schmelzpunkte (Smp.) sind unkorrigiert. RT. = Raumtemperatur. – **Chromatographie:** Dünnschichtchromatographie mit DC.-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ (*Merck*), Rf-Werte für 17 cm Laufstrecke; Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 (0,063–0,200 mm und 0,040–0,063 mm Teilchengrösse; *Merck*); HPLC.: stationäre Phase *Lichrosorb SI 60* oder *Spherisorb S5-CN*, Detektion mit *Uvikon LCD 725*. – **Spektroskopie:** UV./VIS.: *Beckman DK-2A*; Angabe von $\lambda_{\max}(\epsilon)$ in nm. CD.: *Jouan-185-Dichrograph*; Angabe von $\lambda_{\max}(\Delta\epsilon)$ in nm, Lösungsmittel Äther/Isopentan/Äthanol 5:5:2 (v/v) bei 20°. – IR.: *Beckman IR 9*; Angaben in cm⁻¹, *w* = schwache, *m* = mittlere, *s* = starke Absorption; KBr-Pille. **Raman-Spektren:** *Varian Cary 82*. – MS.: *AEI MS9* (Manchester, GB); Ionenquellentemp. 200°, Ionisierungsenergie 70 eV; Verdampfung von der Spitze eines Glasstabes (Ø 1,5 mm) direkt in die Ionenquelle. Angabe von *m/z* (relative Intensität in %). – NMR.: *Varian A-60D* und *HA-100*, *Bruker HX-90/15* (16 K Daten), *Bruker HX-270* und *WM-400 FT*. mit *Aspect 2000* Computer (32 K Daten); chemische Verschiebungen in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *m* = Multipllett, Lösungsmittel CDCl₃. Bei den Zwischenprodukten wurden für IR., MS.- und NMR.-Daten meist nur signifikante Werte angegeben.

Herstellung von Phenoxycyessigsäure-[(1*S*,3'E)-4-(4'-formyl-3'-methyl-3'-buten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (9). Zu einer Lösung von 34 g (138 mmol) **8** in 70 ml Methylenchlorid/Pyridin 5:2 wurden bei 0° innerhalb von 10 Min. unter Rühren 35 g (207 mmol) Phenoxycetylchlorid getropft. Nach vollständigem Umsatz (DC., Hexan/Essigester 1:1), d.h. ca. 20 Min., wurde auf eisgekühlte Phosphatpufferlösung von pH 6 gegossen, 3mal mit Äther extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft: 59,5 g Rohprodukt (ölrig), das ohne Reinigung für die nächste Stufe verwendbar war. – UV./VIS. (EtOH): 315 (20626). – ¹H-NMR. (400 MHz⁴): 1,32 und 1,39 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 10,085 (*d*, *J* = 7,6, 1 H, H–C(11)). – MS.: 380 (60, M⁺).

Herstellung von Essigsäure-[(1*S*,3'E)-4-(4'-formyl-3'-methyl-3'-buten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (10). Zu einer Lösung von 10 g (40,6 mmol) **8** in 20 ml Pyridin wurden bei 0° 10,8 g (106 mmol) Essigsäureanhydrid gegeben. Die Lösung wurde bei 0° bis zum vollständigen Umsatz gerührt (DC. wie **9**), d.h. ca. 5 Std., auf gesättigte, wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und 3mal mit Äther extrahiert. Weitere Aufarbeitung wie bei **9** gab öliges Rohprodukt **10**, das aus Diisopropyläther kristallisiert wurde: 7,4 g (63,2%) **10**, Smp. 53–55°, $[\alpha]_D^{20} = -157,9^\circ$ (*c* = 1, EtOH). – UV./VIS. (EtOH): 245 (10132), 315 (23283). – ¹H-NMR. (60 MHz⁴): 1,31 und 1,37 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)). – ¹³C-NMR. (22,63 MHz⁴): 18,27 (*qa*, H₃C(19)). – MS.: 288 (8, M⁺), 229 (25), 202 (24), 174 (100), 159 (32), 43 (61).

C₁₇H₂₀O₄ (288,34) Ber. C 70,81 H 6,99% Gef. C 70,70 H 6,91%

Herstellung von (6*S*,3'E)-6-Hydroxy-3-(5'-hydroxy-3'-methyl-3'-penten-1'-inyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-on (11). Zu einer Lösung von 10 g (40,6 mmol) **8** in 200 ml Methanol wurden unter Rühren bei –30° innerhalb von 30 Min. portionenweise 424 mg (11,2 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Nach 2½ Std. Rühren bei –30° wurde auf Phosphatpufferlösung von pH 6 gegossen, 3mal mit Chloroform extrahiert und wie bei **9** weiterbehandelt: 10 g gelbes öliges Rohprodukt, das an 500 g Kieselgel (Hexan/Essigester 4:1 bis 1:1) chromatographiert wurde: 8,7 g Öl, das aus Essigester/Pentan als farbloses kristallines **11** in 76proz. Ausbeute anfiel, Smp. 93–94°, $[\alpha]_D^{20} = 209,9^\circ$ (*c* = 1, EtOH). – UV./VIS. (EtOH): 307 (21218). – IR.: 2186*m* (C≡C), 1680*s* (C=O, konj.), 967*s* (CH=CH, *trans*). – ¹H-NMR. (100 MHz⁴): 1,30 und 1,35 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,78 (*t*, *J*_{gem} = 12,5, 1 H, H_{ax}–C(2)); 1,92 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 2,00 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 2,22 (*d* × *d*, *J*_{gem} = 12,5, *J*_{2,3} = 5,7, 1 H, H–C(2)). – ¹³C-NMR. (22,63 MHz⁴): 14,23 (*qa*, H₃C(18)); 17,35 (*qa*, H₃C(19)); 26,08 und 30,94 (2 *qa*, H₃C(16) und H₃C(17)); 58,91 (*t*, C(11)); 84,40 und 108,17 (2*s*, C(7) und C(8)). – MS.: 248 (30, M⁺), 219 (12), 204 (100), 176 (33), 161 (28), 159 (20), 133 (25), 105 (26), 91 (39), 77 (28).

⁴) Des besseren Vergleichs wegen wurden zur Beschreibung der NMR.-Daten alle Verbindungen nach der Carotenoid-Nomenklatur numeriert.

Herstellung von Phenoxyessigsäure-[(1S,3'E)-4-(5'-hydroxy-3'-methyl-3'-penten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (12). Eine Lösung von 59,5 g (ca. 120 mmol) rohem **9** in 300 ml Tetrahydrofuran wurde bei -40° unter Rühren auf einmal mit einer Lösung von 1,5 g (40 mmol) Natriumborhydrid in 12 ml Wasser versetzt. Dabei stieg die Temp. kurzfristig auf ca. -10° an. Es wurde noch 2 Std. bei -35° gerührt, dann aufgearbeitet wie bei **11**: 58 g rotes Öl. Reinigung an 1 kg Kieselgel (Hexan/Essigester 2:1) ergab 42,2 g (80%) **12** als gelbliches Öl, das noch ca. 5% (3'Z)-Isomeres enthielt (HPLC.-Nachweis), $[\alpha]_D^{20} = -128,4^{\circ}$ ($c = 0,05$, EtOH). – UV./VIS. (EtOH): 307 (15563). – IR.: 3504s (OH), 2184s ($C\equiv C$), 1773s ($C=O$, Ester), 1685s ($C=O$, konj. Keton). – 1H -NMR. (270 MHz) 4): 1,314 und 1,377 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$); 1,39 (t, $J = 5,6$, 1 H, $HO-C(11)$); 1,923 (s, 3 H, $H_3C(19)$); 1,981 (s, 3 H, $H_3C(18)$); 2,11 (m, 2 H, 2 H-C(2)); 4,315 (t, $J = 5,7$, 2 H, $H_2C(11)$). – MS.: 382 (38, M^+), 289 (14), 247 (11), 232 (31), 204 (55), 107 (46), 77 (61), 43 (100).

Herstellung von Essigsäure-[(1S,3'E)-4-(5'-hydroxy-3'-methyl-3'-penten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (13). Zu 28,8 g (100 mmol) **10** gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran wurden bei -40° unter Rühren in einem Guss 1,23 g (32,5 mmol) Natriumborhydrid in 10 ml Wasser gegeben. Weiteres Verfahren wie für **12**: 30,5 g braunes Öl, das an 3 kg Kieselgel (Hexan/Essigester 2:1) gereinigt wurde: 23 g (79%) öliges **13**. – IR.: 1086s, 1049s, 1027s (sek. OH). – 1H -NMR. (90 MHz) 4): 1,31 und 1,36 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$). – MS.: 290 (16, M^+).

Herstellung von Phenoxyessigsäure-[(1S,3'E)-4-(5'-brom-3'-methyl-3'-penten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (14). Zu einer Lösung von 55,4 g (145 mmol) **12** in 250 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid wurden bei 0° unter Rühren während 30 Min. 14,3 g (5 ml, 52,6 mmol) Phosphortribromid getropft. Nach $2\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei 0° wurde die Mischung auf eisgekühlte, halbgesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und mit einer Mischung Äther/Hexan 3:1 extrahiert. Die organische Phase wurde 1mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft: 51,4 g (80%) gelbes, öliges Rohprodukt **14**, das in die nächste Stufe eingesetzt wurde. – 1H -NMR. (100 MHz) 4): 1,31 und 1,37 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$). – ^{13}C -NMR. (22,63 MHz) 4): 17,01 (qa, $H_3C(19)$).

Herstellung von Essigsäure-[(1S,3'E)-4-(5'-brom-3'-methyl-3'-penten-1'-inyl)-3,5,5-trimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-yl]ester (15). Gleiches Verfahren wie für **14** mit 9,6 g (33 mmol) **13** in 20 ml *N,N*-Dimethylformamid und 3,0 g (11 mmol) Phosphortribromid gab rotes öliges Rohprodukt (76%), das in die nächste Stufe eingesetzt wurde. Durch Reinigung an 220 g Kieselgel (Hexan/Essigester 1:10 bis 1:1) waren 3,7 g (32%) **15** als farbloses Öl erhältlich, Sdp. ca. $200^{\circ}/0,01$ Torr (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = -143,0^{\circ}$ ($c = 1$, EtOH). – UV./VIS. (EtOH): 235 (8555), 313 (23379). – IR.: 2182m ($C\equiv C$), 1749s ($C=O$, Ester), 1685s ($C=O$, konj. Keton), 968s ($HC=CH$, *trans*). – 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$) 4): 1,31 und 1,36 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$). – MS.: 352 (3, M^+ , 1 Br enthaltend), 273 (100), 231 (10), 213 (62), 187 (32), 158 (34), 129 (29), 91 (26), 77 (23), 43 (88).

$C_{16}H_{21}BrO_3$ (353,26) Ber. C 57,80 H 5,99 Br 22,62% Gef. C 57,90 H 6,19 Br 22,01%

Herstellung von (4'S,2E)-[5-(4'-Acetoxy-2',6',6'-trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexen-1'-yl)-3-methyl-2-penten-4-inyl]triphenylphosphoniumbromid (17). Eine Lösung von 8,7 g (33 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml Essigester wurde unter Rühren im zugedeckten Kolben bei -10° innerhalb von 2 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 10,6 g (30 mmol) **15** in 50 ml Essigester versetzt. Dann wurde 24 Std. unter langsamem Ansteigenlassen der Temp. auf 0° gerührt. Dabei fiel langsam gelbliches **17** aus: 11,2 g (60%) **17** mit Smp. $143-145^{\circ}$. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methylenchlorid/Essigester kristallisiert (43% bzgl. **15**), Smp. $145-148^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -80,6^{\circ}$ ($c = 1$, EtOH). – UV./VIS. (EtOH): 268 (12536), 276 (14910), 306 (24281), 319 Sch. (21908). – IR.: 2190w ($C\equiv C$), 1751s ($C=O$, Ester), 1688s ($C=O$, konj. Keton), 970m ($CH=CH$, *trans*). – 1H -NMR. (100 MHz) 4): 1,23 und 1,31 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$). – ^{13}C -NMR. (22,63 MHz) 4): 18,513 (qa, $H_3C(19)$).

$C_{35}H_{36}BrO_3P$ (615,55) Ber. C 68,29 H 5,90% Gef. C 67,87 H 6,04%

Phosphoniumbromid **16** wurde in analoger Weise erhalten. – 1H -NMR. (270 MHz): 1,23 und 1,31 (2s, je 3 H, $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$).

Herstellung von (4'S,2Z)-[5-(4'-Phenoxyacetoxy-2',6',6'-trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexen-1'-yl)-3-methyl-2-penten-4-inyl]triphenylphosphoniumbromid (18). Eine Lösung von 51,4 g (ca. 115 mmol) rohem **14** in 400 ml Essigester wurde mit 34 g (130 mmol) Triphenylphosphin versetzt und bei RT. gerührt. Nach 20 Std. wurde die Lösung vom entstandenen Öl abdekantiert, das Öl 3mal mit Essigester nach-

gewaschen und eingedampft: 80 g fester Schaum. Dieser wurde in 240 ml Methylenchlorid gelöst und unter intensivem Rühren bei -70° innerhalb von 30 Min. in 2000 ml Äther getropft. Die farblose Fällung wurde genutscht, mit Äther (-70°) gewaschen und sofort i.HV. getrocknet: 63,6 g (62%) bräunliches Pulver mit Smp. $149-151^\circ$, Wiederholung der Fällung mit der eingedampften Mutterlauge ergab weitere 7,0 g bräunliches Pulver mit Smp. $145-147^\circ$ (total 69% bzgl. **12**). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz) 4): 1,142 und 1,209 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$) für (2Z)-Isomer; daneben 1,222 und 1,306 (2s, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$) für (2E)-Isomer (ca. 15%). – $^{13}\text{C-NMR}$. (22,63 MHz) 4): 23,25 (qa, $\text{H}_3\text{C}(19)$).

Phosphoniumbromid **19** wurde in analoger Weise erhalten. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz) 4): 1,14 und 1,21 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$).

Herstellung von 9,9'-di-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetrahydroastaxanthin (21). In 200 ml Methylenchlorid wurden 18,4 g (26,0 mmol) **18** und 2,0 g (12,2 mmol) **20** 15 Min. mit Argon gesättigt. Dann wurden bei RT. innerhalb von 20 Min. 34 ml (34 mmol) 1M Natriumäthylat in Äthanol unter Rühren zugetropft. Nach ca. 2 Std. wurde die rote Lösung auf eisgekühlte Phosphatpufferlösung von pH 6 gegossen, 2mal mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Wasser extrahiert und getrocknet. Das nach dem Eindampfen anfallende rote Öl wurde 16 Std. in 260 ml Methanol unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen auf ca. 2° kristallisierten 3,2 g Rohprodukt **21** aus. Einengen der Mutterlauge auf 100 ml und Kühlen auf -20° lieferten weitere 1,0 g Kristalle ähnlicher Qualität: total 4,2 g (58% bzgl. **20**) **21** mit Smp. $183-186^\circ$ (ca. 85proz.). Zur weiteren Reinigung wurde an 200 g Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}/\text{Ameisensäure}$ 95:5:3) gereinigt und aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert: 2,9 g (40% bzgl. **20**) **21** in Form violetter Plättchen, Smp. $192-193^\circ$. HPLC.: 96% 9,9'-di-cis-Isomer; DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 4:1) Rf 0,43. – UV/VIS. (Benzol): 300 (21059), 330 (22955), 456 Sch. (75814), 481 (96873), 510 (78446). UV/VIS. (Chloroform): 300 (21672), 335 (24685), 486 (92422), 514 Sch. (75803). – CD.: 370 Sch. (+1,4), 357 (+1,46), 310 (–4,85), 287 (–5,56), 249 (–6,26), 224 (+4,47). – IR.: 3502m (OH), 2162m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1666s ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1576m ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1376m, 1363m (gem. Dimethyl), 1077s (sek. OH), 994m, 974s, 964s ($\text{CH}=\text{CH}$, trans). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,363 und 1,397 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,832 (t, $J=13,5$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2')$); 1,942 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,053 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 2,079 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 2,224 ($d \times d$, $J_{\text{gem}}=12,7$, $J_{2\text{aq},3\text{ax}}=5,7$, 2 H, $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(2')$); 3,629 (d , $J_{\text{OH}}=1,9$, 2 H, $\text{HO}-\text{C}(3)$ und $\text{HO}-\text{C}(3')$); 4,36 ($d \times d \times d$, $J_{2\text{ax},3\text{ax}}=13,5$, $J_{2\text{aq},3\text{ax}}=5,7$, $J_{\text{OH}}=1,9$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3')$); 6,32 (d , $J=9$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(14)$ und $\text{H}-\text{C}(14')$); 6,417–6,686 (6 H, $\text{H}-\text{C}(12)$, $\text{H}-\text{C}(12')$, $\text{H}-\text{C}(10)$, $\text{H}-\text{C}(10')$, $\text{H}-\text{C}(15)$ und $\text{H}-\text{C}(15')$); 6,801 ($d \times d$, $J=15$, $J=11$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(11)$ und $\text{H}-\text{C}(11')$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (22,63 MHz): 12,66 (qa, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 14,42 (qa, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 22,92 (qa, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 26,30 und 31,17 (2 qa, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 36,69 (s, C(1) und C(1')); 44,28 (t, C(2) und C(2')); 69,35 (d, C(3) und C(3')); 93,44 und 106,10 (2s, C(7), C(8), C(7'), C(8')); 118,25 (s, C(9) und C(9')); 126,75 (d, C(11) und C(11')); 130,84 (d, C(15) und C(15')); 133,96–139,35 (C(5), C(5'), C(14), C(14'), C(13), C(13'), C(10), C(10'), C(12), C(12')); 147,40 (s, C(6) und C(6')); 199,28 (s, C(4) und C(4')). – MS.: 592 (68, M^+), 590 (28), 574 (12), 559 (7), 500 (8), 296 (15), 91 (100).

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (592,82) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,67 H 8,26%

Herstellung von 9,9'-di-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetrahydroastaxanthin-diacetat (25) und 9-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetrahydroastaxanthin-diacetat (26). Eine Lösung von 1 g (1,69 mmol) rohem **21** in 30 ml Pyridin wurde auf 0° gekühlt und 16 Std. mit 16,3 g (160 mmol) Essigsäureanhydrid gerührt. Die Lösung wurde auf eisgekühlte, halbgesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und wie bei **21** aufgearbeitet: 1,6 g rotes Öl. Dieses wurde auf 200 g Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 100:0 bis 95:5) in **25** und **26** aufgetrennt und jede Komponente aus Chloroform/Diisopropyläther 2mal kristallisiert: 360 mg **25** und 110 mg **26** als feinkristalline rote Pulver. **25**: Smp. 184° , DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 95:5) Rf 0,46. – UV/VIS. (Benzol): 300 (21137), 330 (22269), 456 Sch. (72973), 483 (95620), 512 (78006). UV/VIS. (Chloroform): 300 (22129), 333 (24732), 486 (93072), 514 Sch. (75239). – CD.: 363 (+1,45), 310 (–3,55), 304 (–3,44), 290 (–3,92), 270 (–0,03), 245 (–7,04), 232 Sch. (–3,71). – IR.: 2170m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1749s ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1685s ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1242s (Ester), 965s ($\text{CH}=\text{CH}$, trans). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,378 und 1,426 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,938 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,05–2,11 (m, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(18')$, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(2')$); 2,193 (s, 6 H, 2 CH_3COO); 5,544 ($d \times d$, $J_{2\text{ax},3\text{ax}}=11,0$, $J_{2\text{aq},3\text{ax}}=8,4$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3')$); 6,3–6,9 (10 H, $\text{H}-\text{C}(14)$, $\text{H}-\text{C}(14')$, $\text{H}-\text{C}(12)$, $\text{H}-\text{C}(12')$, $\text{H}-\text{C}(10)$, $\text{H}-\text{C}(10')$, $\text{H}-\text{C}(15)$, $\text{H}-\text{C}(15')$).

H-C(11) und H-C(11')). - ^{13}C -NMR. (67,89 MHz): 22,91 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$). - MS.: 676 (51, M^+), 658 (34), 640 (12), 616 (27), 598 (9), 60 (24), 45 (45), 43 (100).

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (676,89) Ber. C 78,07 H 7,74% Gef. C 77,98 H 8,26%

26: Smp. 89-91°, DC. (CH_2Cl_2 /Äther 95:5) Rf 0,37. - UV./VIS. (Chloroform): 470 Sch. (79922), 491 (93786), 520 Sch. (75844). - CD.: 394 (-3,15), 381 (-3,25), 313 (+1,64), 273 (-5,59). - ^1H -NMR. (270 MHz): Überlagerung von **25** und **33**. - MS.: 676 (20, M^+), 618 (9), 616 (8), 588 (6), 91 (26), 60 (22), 45 (32), 43 (100).

Herstellung von 9,9'-di-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin-diphenoxycetat (27). Eine Lösung von 2,5 g (3,54 mmol) **18** und 205 mg (1,24 mmol) **20** in 6 ml (69,1 mmol) 1,2-Epoxybutan wurde 7 Std. unter Rückfluss gekocht, dann auf Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid wie beschrieben extrahiert und aufgearbeitet: 1,9 g rotes Öl, das an 250 g Kieselgel (Methylenchlorid/Diisopropyläther 99:1 bis 95:5) gereinigt wurde: Die 500 mg Rohprodukt wurden 2mal aus Essigester kristallisiert, 290 mg (27% bzgl. **20**) **27** als dunkelrotes Kristallpulver, Smp. 162-163°. - UV./VIS. (Benzol): 305 Sch. (21420), 330 (22848), 456 Sch. (74256), 483 (96248), 512 (78540). - ^1H -NMR. (270 MHz): 1,387 und 1,433 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$). - MS.: 860 (0,3 M^+), 842 (0,4), 824 (0,3), 708 (4), 690 (3), 574 (3), 556 (6), 203 (6), 152 (72), 107 (90), 94 (27), **79** (30), 77 (100), 65 (22), 51 (31), 39 (24).

Herstellung von 9,9'-di-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin-di(-)-camphanat (28). Eine Lösung von 139 mg (0,23 mmol) **21** in 6 ml Pyridin wurde mit 153 mg (0,7 mmol) (-)-Camphanoylchlorid 20 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde mit 60 ml Eiswasser versetzt, 5 Min. nachgerührt und das Kristallisat abgenutscht. Umkristallisation aus Pyridin/Wasser ergab 175 mg (80%) reines **28** als rotes Kristallpulver, Smp. 214-216°. - UV./VIS. (Benzol): 333 (22385), 456 Sch. (69611), 484 (91130), 512 (74232). - IR.: 2172s (C $\equiv$ C), 1798s (C=O, 5-Ring-Lacton), 1764s (C=O, Ester), 1686s (C=O, konj. Keton), 966m (CH=CH, *trans*). - ^1H -NMR. (270 MHz): 1,400 und 1,449 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$). - MS.: 952 (0,8, M^+), 934 (0,8), 916 (0,7), 754 (7), 736 (5), 574 (5), 558 (21), 556 (22), 541 (4), 203 (7), 170 (17), 139 (19), 125 (15), 109 (100), 83 (40).

Herstellung von 9,9'-di-cis-2,3,7,8,2',3',7',8'-Octadehydroastaxanthin (23). Eine Lösung von 400 mg (0,675 mmol) **21** in 55 ml Pyridin wurde mit 220 ml 2M KOH in Butanol/Pyridin 1:1 unter Rühren versetzt. Bei RT. wurde unter Normaldruck aus einer Gasbürette reiner Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach Aufnahme der theoretisch benötigten Sauerstoffmenge wurden noch weitere 10% eingeleitet, d.h. total 17 ml. Das Gemisch wurde auf eisgekühlte 2M H_2SO_4 gegossen, die saure wässrige Phase 3mal mit Essigester extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Filtration einer Chloroformlösung durch 10 g Kieselgel, dann 2mal Chromatographie an je 50 g Kieselgel (CH_2Cl_2 /Aceton/Ameisensäure 95:5:1) lieferte nach Kristallisation 77 mg (20%) **23** als violette Kristalle, Smp. 204-205°, DC. (CH_2Cl_2 /Aceton/Ameisensäure 95:5:3) Rf 0,44. - UV./VIS. (Benzol): 300 (17740), 350 (17317), 486 (93767), 514 Sch. (74338). - IR.: 2164s (C $\equiv$ C), 1629s (C=O, konj. Keton), 1583s (C=C, konj.), 1255s (Enol), 967s (CH=CH, *trans*). - ^1H -NMR. (270 MHz): 1,42 (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,959 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,077 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 2,217 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 6,112 (s, 2 H, H-C(2) und H-C(2')); 6,3-6,9 (10 H, H-C(14), H-C(14'), H-C(12), H-C(12'), H-C(10), H-C(10'), H-C(15), H-C(15'), H-C(11) und H-C(11')); 6,388 (s, 2 H, HO-C(3) und HO-C(3')). - MS.: 588 (100, M^+), 573 (15), 496 (5), 482 (2), 165 (32), 105 (24), 91 (42), 83 (81), 55 (30).

Herstellung von all-trans-2,3,7,8,2',3',7',8'-Octadehydroastaxanthin (24). Ausgehend von einem **9** analogen 2,3-Didehydro-aldehyd wurde **24** auf dieselbe Weise wie **1** synthetisiert (Ausbeute 21% bzgl. **20**). Smp. 225-226°, DC. (CH_2Cl_2 /Aceton/Ameisensäure 95:5:3) Rf 0,51. - UV./VIS. (Benzol): 300 (19453), 347 (15563), 470 Sch. (85595), 496 (107772), 525 (86243). - IR.: 2162s (C $\equiv$ C), 1630s (C=O, konj. Keton), 1575s, 1564s, (C=C, konj.), 1285s (Enol), 971s (CH=CH, *trans*). - ^1H -NMR. (270 MHz): 1,374 (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,992 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,077 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 2,163 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 6,084 (s, 2 H, H-C(2) und H-C(2')); 6,3-6,8 (10 H, H-C(14), H-C(14'), H-C(12), H-C(12'), H-C(10), H-C(10'), H-C(15), H-C(15'), H-C(11) und H-C(11')); 6,38 (s, 2 H, HO-C(3) und HO-C(3')). - MS.: 588 (100, M^+), 573 (10), 496 (4), 296 (5), 106 (10), 105 (11), 91 (35), 83 (34).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8,15,7',8',15'-Hexadehydroastaxanthin (31). Synthese aus **9** und **29** analog Synthese von **1** (s. unten). Das Rohprodukt **31** wurde durch Säulenchromatographie an der

100fachen Menge Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}/\text{Ameisensäure } 95:5:3$ und anschliessende 2malige Kristallisation aus Äther gereinigt: reines **31** (18% bzgl. **9**), rote Kristalle, Smp. 205° , DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther } 4:1$) Rf 0,23. – UV./VIS. (Benzol): 320 (13103), 460 (79807), 488 (60749). – CD. (CH_2Cl_2): 347 (+1,11), 318 Sch. (–2,20), 277 (–6,71), 258 (–3,46), 225 (+4,22). – IR.: 2168s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1666s ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1580s ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1076s (sek. OH), 994s, 960s ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,306 und 1,352 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,805 (t, $J=13,2$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2')$); 2,024 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 2,062 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 2,113 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,225 ($d \times d$, $J_{\text{gem}}=13,2$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,7$, 2 H, $\text{H}_{\text{äq}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{äq}}-\text{C}(2')$); 3,612 (s, 2 H, $\text{HO}-\text{C}(3)$ und $\text{HO}-\text{C}(3')$); 4,34 ($d \times d$, $J_{2\text{ax},3\text{ax}}=14$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,6$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3')$); 5,827 (s, 2 H, $\text{H}-\text{C}(14)$ und $\text{H}-\text{C}(14')$); 6,4–6,7 (6 H, $\text{H}-\text{C}(10)$, $\text{H}-\text{C}(10')$, $\text{H}-\text{C}(11)$, $\text{H}-\text{C}(11')$, $\text{H}-\text{C}(12)$ und $\text{H}-\text{C}(12')$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (22,63 MHz): 17,68 (qa, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$). – MS.: 590 (100, $\text{M}^+ + 2$), 588 (72, M^+), 586 (25, $\text{M}^+ - 2$), 203 (75), 91 (60), 83 (100).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin (1). Zu einer Lösung von 51,2 g (62,5 mmol) **30** in 210 ml Methanol wurden unter Rühren bei -5° innerhalb von 30 Min. 20 ml (20 mmol) 1M Natriummethylat in Methanol gegeben. Dann wurden bei -5° gleichzeitig 47,5 g (125 mmol) **9** gelöst in 100 ml Methylenchlorid und weitere 105 ml (105 mmol) 1M Natriummethylat innerhalb von 20 Min. zugetropft. Darauf wurde $1\frac{1}{2}$ Std. bei 0° gerührt, dann auf eisgekühlte Phosphatpufferlösung von pH 6 gegossen, 2mal mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Wasser nachgewaschen und i.R.V. eingedampft. Die 81 g wasserhaltigen, klebrigen Rückstandes wurden in 150 ml 80proz. wässrigem Methanol aufgenommen und 16 Std. bei 0° gerührt. Die entstandene Fällung wurde abgentscht und mit Methanol (-20°) nachgewaschen: 24,3 g rotes Pulver, das an 1,5 kg Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}/\text{Ameisensäure } 95:5:3$) chromatografiert wurde: 13,5 g Rohprodukt, welches aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diisopropyläther } 8,9$ g (24% bzgl. **9**) violette Kristalle ergab (HPLC.: 80% all-*trans*- und 16% 9-*cis*-Isomer), Smp. $211-213^\circ$. Für Analysenzwecke wurde mittels präp. DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther } 4:1$) nachgereinigt und aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert: 1 als sehr feine, nadelige Kristalle, Smp. $216-218^\circ$ ($[\alpha]_D^{20}$: 210°). HPLC.: 95% all-*trans*- und 5% *cis*-Isomer. HPLC. Di-(–)-camphanat **32** (Herstellung s. unten): >98% (3S,3'S). DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther } 4:1$) Rf 0,22. – UV./VIS. (Benzol): 300 (16818), 326 (16820), 466 Sch. (85489), 493 (111417), 524 (89974) ($[\alpha]_D^{20}$: 492, 522). UV./VIS. (Chloroform): 300 (19416), 330 (19420), 498 (119729), 526 Sch. (99666). – CD.: 359 (+1,31), 313 (–4,45), 279 Sch. (–3,2), 255 (+4,19). – IR.: 3495m (OH), 2160s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1669s ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1580m, 1560m ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1379m, 1365m (gem. Dimethyl), 1079s (sek. OH), 970s ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). – $^1\text{H-NMR}$. (400 MHz): 1,311 und 1,355 (2s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,805 (t, $J=13,3$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2')$); 1,984 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,026 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 2,048 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 2,220 ($d \times d$, $J_{\text{gem}}=12,8$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,6$, 2 H, $\text{H}_{\text{äq}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_{\text{äq}}-\text{C}(2')$); 3,610 (d , $J_{\text{OH}}=1,5$, 2 H, $\text{HO}-\text{C}(3)$ und $\text{HO}-\text{C}(3')$); 4,33 ($d \times d \times d$, $J_{2\text{ax},3\text{ax}}=13,4$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,6$, $J_{\text{OH}}=1,4$, 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3)$ und $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3')$); 6,34 (d , $J=9$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(14)$ und $\text{H}-\text{C}(14')$); 6,44–6,65 (6 H, $\text{H}-\text{C}(12)$, $\text{H}-\text{C}(12')$, $\text{H}-\text{C}(11)$, $\text{H}-\text{C}(11')$, $\text{H}-\text{C}(10)$ und $\text{H}-\text{C}(10')$); 6,69 ($d \times d$, $J=8$, $J=3$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(15)$ und $\text{H}-\text{C}(15')$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (67,89 MHz, CDCl_3): 12,80 (qa, $\text{H}_3\text{C}(20)$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 14,31 (qa, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 17,62 (qa, $\text{H}_3\text{C}(19)$ und $\text{H}_3\text{C}(19')$); 26,28 und 31,11 (2 qa, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 36,71 (s, C(1) und C(1')); 44,44 (t, C(2) und C(2')); 69,42 (d , C(3) und C(3')); 88,12 und 110,87 (2s, C(7), C(7'), C(8) und C(8')); 117,76 (s, C(9) und C(9')); 124,04 (d , C(11) und C(11')); 131,14 (d , C(15) und C(15')); 133,84 (s, C(5) und C(5')); 134,78 (d , C(14) und C(14')); 136,77 (s, C(13) und C(13')); 138,87 und 140,56 (2d, C(10), C(10'), C(12) und C(12')); 147,64 (s, C(6) und C(6')); 199,29 (s, C(4) und C(4')). – MS.: 592 (75, M^+), 590 (57), 486 (7), 296 (20), 145 (40), 106 (47), 105 (49), 91 (100), 83 (52).

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (592,82) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,45 H 8,04%

In der Mutterlauge war 9-*cis*-Isomer **22** angereichert.

In geringer Ausbeute wurde **1** auch aus **31** erhalten: In 50 ml Äthanol wurden 106 mg (0,18 mmol) **31** bei 20° unter Zugabe von 212 mg Lindlar-Katalysator (5proz.) hydriert. Innerhalb von 10 Min. nahm die Mischung 5,83 Mol-Äquiv. Wasserstoff auf. Das Gemisch wurde genutscht; das Filtrat ergab nach Abdampfen 107 mg rotes Öl, in dem durch HPLC. u.a. 4% **1**, 6% **21** und über 40% Reaktant **31** nachgewiesen wurden.

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin-diacetat (33). Ausgehend von **1** wie für **25**. Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diisopropyläther}/\text{Hexan}$ ergab **33** in Form rotvioletter Nadelchen, Smp. $202-204^\circ$, DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther } 95:5$) Rf 0,39. – UV./VIS. (Benzol): 300 (18256), 325 (18367),

465 Sch. (88474), 493 (110130), 525 (89715). UV./VIS. (Chloroform): 300 (19038), 327 (19040), 497 (109290), 525 (90958). UV./VIS. (Aceton): 483 (102840), 510 Sch. (89024). - CD.: 351 (+1,25), 313 (-3,34), 305 (-2,99), 298 (-3,18), 273 (-0,93), 245 (-1,91), 228 (-1,78). - IR.: 2158s (C≡C), 1748s (C=O, Ester), 1678s (C=O, konj. Keton), 1576m und 1556m (C=C, konj.), 1244s (Ester), 978s (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz): 1,329 und 1,385 (2s, je 6 H, H₃C(16), H₃C(16'), H₃C(17) und H₃C(17'))); 1,986 (s), 1,994 (s), 2,051 (m) und 2,084 (s) (20 H, H₃C(20), H₃C(20'), H₃C(18), H₃C(18'), H₃C(19), H₃C(19'), H-C(2) und H-C(2'))); 2,185 (s, 6 H, 2 CH₃COO); 5,526 (*d* × *d*, J_{2ax,3ax} = 11,2, J_{2aq,3ax} = 9,4, 2 H, H_{ax}-C(3) und H_{ax}-C(3'))); 6,3-6,8 (10 H, H-C(14), H-C(14'), H-C(12), H-C(12'), H-C(10), H-C(10'), H-C(15), H-C(15'), H-C(11) und H-C(11')). - MS.: 676 (100, M⁺), 658 (71), 634 (53), 616 (79), 598 (16), 574 (20), 237 (31), 203 (30), 119 (22), 105 (23), 91 (29), 83 (37), 60 (35), 45 (38), 43 (90).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydroastaxanthin-di(-)-camphanat (32). Aus **1** nach Vorschrift für **28**. Smp. 215-217°. - UV./VIS. (Benzol): 325 (19568), 464 Sch. (93646), 492 (122998), 522 (99237). - CD. (CH₂Cl₂): 397 Sch. (0,00), 379 (+0,49), 348 Sch. (-0,84), 319 (-4,19), 309 (-3,71), 304 (-3,75), 274 (-1,70), 249 (-3,21), 243 Sch. (-2,73). - IR. und MS.: wie **28**. - ¹H-NMR. (270 MHz): 1,352 und 1,409 (2s, je 6 H, H₃C(16), H₃C(16'), H₃C(17) und H₃C(17'))).

C₆₀H₇₂O₁₀ (953,23) Ber. C 75,60 H 7,61% Gef. C 75,77 H 7,44%

Herstellung von all-trans-(3S)-3-Hydroxy-4-oxo-12'-apo-β-carotin-12'-al (36). Zu einer Lösung von 1,71 g (10,5 mmol) **20** und 3,5 ml (7,0 mmol) 2M methanolischer Natriummethylatlösung in 40 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren bei 0° eine Lösung von 5,0 g (7,0 mmol) **35** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 30 Min. bei 0° wurde aufgearbeitet wie bei **1**. Das orangefarbene Öl wurde an 200 g Kieselgel (Hexan/Essigester 5:1 bis 1:1) gereinigt: rotes Öl, das aus CH₂Cl₂/Hexan kristallisiert 1,20 g (46%) **36** als orange Plättchen ergab, Smp. 154-156°. - UV./VIS. (Benzol): 336 (11416), 434 (72429). UV./VIS. (Chloroform): 340 (13122), 439 (83979). - CD. (CH₂Cl₂): 368 Sch. (-0,07), 332 (-6,37), 260 (-1,02), 254 (-1,37). - IR.: 3532m (OH), 2718w (CHO), 1671s (C=O, konj.), 1613s, 1596s, 1581s (C=C, konj.), 1384m, 1357m (gem. Dimethyl), 1078m, 1039s, 1009s (sek. OH), 971s (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz): 1,211 und 1,327 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,822 (*t*, J = 13,4, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,893 (s, 3 H, H₃C(20')); 1,945 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,028 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,059 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,165 (*d* × *d*, J_{gem} = 12,7, J_{2aq,3ax} = 5,7, 1 H, H_{aq}-C(2)); 3,715 (*d*, J_{OH} = 1,9, 1 H, HO-C(3)); 4,33 (*d* × *d* × *d*, J_{2ax,3ax} = 14, J_{2aq,3ax} = 5,7, J_{OH} = 1,9, 1 H, H_{ax}-C(3)); 6,23-7,20 (9 H, H-C(7), H-C(10), H-C(14), H-C(8), H-C(12), H-C(12'), H-C(11), H-C(14'), H-C(15')); 9,467 (s, 1 H, H-C(12')). - MS.: 380 (100, M⁺), 365 (9), 300 (11), 203 (49), 167 (52), 165 (49), 119 (46), 105 (48), 95 (42), 91 (78), 43 (40).

Herstellung von 9-cis-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin (34). Zu einer Lösung von 1,4 mmol **37** (hergestellt aus **544 mg 36** nach der Vorschrift für **9**) und 1,35 g (1,90 mmol) **18** in 15 ml Methylenchlorid wurde bei RT. unter Rühren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 1,9 ml (1,9 mmol) 1M methanolischer Natriummethylatlösung getropft. Nach weiteren 3 Std. wurde aufgearbeitet wie bei **21**: 1,9 g rotes öliges **34** u.a. verunreinigt mit wenig **2**. Chromatographie an 200 g Kieselgel (CH₂Cl₂/Äther/Methanol 90:10:0,5) ergab nach Kristallisation aus Diisopropyläther 341 mg (41% bzgl. **36**) **34** als violette feines Pulver mit Smp. 89-91°. Für Analysenzwecke wurde wie bei **1** nachgereinigt und kristallisiert, Smp. 92-94°, DC. (CH₂Cl₂/Äther 4:1) R_f 0,15. - UV./VIS. (Benzol): 390 Sch. (25227), 487 (92944), 515 Sch. (75683). - CD.: 372 (-10,26), 312 (+7,93), 276 (-21,91), 243 (+5,88). - IR.: 3296m (OH), 2166m (C≡C), 1668s (C=O, konj. Keton), 1570m (C=C, konj.), 1376m und 1367m (gem. Dimethyl), 1077s (sek. OH), 964s (CH=CH, *trans*). - ¹H-NMR. (270 MHz): 1,212 und 1,322 (2s, je 3 H, H₃C(16') und H₃C(17')); 1,363 und 1,398 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,813 (*t*, J = 13,4, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,840 (*t*, J = 13,4, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,945 (s, 6 H, H₃C(20) und H₃C(18')); 1,993 (s, 3 H, H₃C(20')); 2,003 (s, 3 H, H₃C(19')); 2,052 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,079 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,16 (*d* × *d*, J_{gem} = 12,6, J_{2aq,3'ax} = 5,6, 1 H, H_{aq}-C(2)); 2,25 (*d* × *d*, J_{gem} = 12,5, J_{2aq,3ax} = 5,7, 1 H, H_{aq}-C(2)); 3,626 (*d*, J_{OH} = 1,7, 1 H, H_{aq}-C(3)); 3,702 (*d*, J_{OH} = 1,8, 1 H, H_{aq}-C(3)); 4,28-4,36 (m, 2 H, H_{ax}-C(3) und H_{ax}-C(3')); 6,215 (*d*, J = 16, 1 H, H-C(7)); 6,28-6,70 (10 H, H-C(10'), H-C(14), H-C(14'), H-C(8'), H-C(12), H-C(12'), H-C(11), H-C(10), H-C(15) und H-C(15')); 6,805 (*d* × *d*, J = 15, J = 11, 1 H, H-C(11)). - ¹³C-NMR. (67,89 MHz): 12,59 (*qa*, H₃C(19')); 12,72 und 12,83 (2 *qa*, H₃C(20) und H₃C(20')); 13,91 (*qa*, H₃C(18')); 14,42 (*qa*, H₃C(18)); 22,94 (*qa*, H₃C(19)); 26,23 und 30,81 (2 *qa*, H₃C(16') und H₃C(17')); 26,35 und 31,22 (2 *qa*, H₃C(16) und H₃C(17)); 36,69 (s, C(1)); 36,87 (s, C(1')); 44,39 (*t*, C(2)); 45,71 (*t*, C(2')); 69,28 und 69,41 (2 *d*, C(3) und C(3)); 93,48 und 106,13 (2s, C(7) und C(8)); 118,22 (s, C(9)); 123,47 (*d*), 124,47 (*d*), 126,68 (*d*), 127,07 (*s*), 130,62 (*d*), 131,01 (*d*), 133,73 (*d*), 134,00, 134,43 (*d*), 134,69, 135,11, 136,39 (*s*), 136,93 (*s*), 139,29 (*s*), 139,39 (*d*), 139,73 (*s*),

142,22 (*d*) (C(9'), C(11), C(11'), C(15), C(15'), C(5), C(5'), C(14), C(14'), C(13), C(13'), C(10), C(10'), C(12), C(12'), C(8'), C(7')); 146,45 (*s*, C(6)); 162,06 (*s*, C(6')); 199,28 (*s*, C(4)); 200,39 (*s*, C(4')). - MS.: 594 (85, M^+), 592 (27), 223 (13), 203 (32), 145 (56), 119 (59), 105 (69), 91 (92), 43 (100).

Herstellung von 9-cis-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin-diacetat (38). Veresterung von **34** analog Vorschrift für **25**. Dunkelrotes kristallines **38** aus CHCl_3 /Diisopropyläther/Hexan, Smp. 98–100°, DC. (CH_2Cl_2 /Äther 95:5) Rf 0,32. - UV./VIS. (Benzol): 386 Sch. (25143), 484 (92118), 512 Sch. (74107). - CD.: 380 (–8,98), 310 (+7,39), 275 (–18,49), 265 Sch. (–13,25), 245 (5,45). - IR.: 2160 *m* ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1748 *s* ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1683 *s* ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1538 *m* ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1240 *s* (Ester), 970 *s* ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). - $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,227 und 1,351 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,381 und 1,427 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); Überlagerung der Signale von **25** und 3-Diacetat. - MS.: 678 (22, M^+), 620 (7), 618 (20), 590 (12), 119 (20), 105 (21), 91 (29), 60 (28), 45 (39), 43 (100).

Herstellung von 9-cis-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin-di(-)- γ -camphanat (39). Aus **34** analog der Vorschrift für **28**. **39**: Smp. 156–158°. - UV./VIS. (Benzol): 485 (82977), 514 Sch. (65610). - CD. (CH_2Cl_2): 382 (–9,65), 309 (+6,98), 281 (–17,87), 250 (+3,82). - IR.: 2162 *m* ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1795 *s* ($\text{C}=\text{O}$, 5-Ring-Lacton), 1762 *s* ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1680 *s* ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 971 *m* ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). - $^1\text{H-NMR}$. (400 MHz): 1,245 und 1,373 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,400 und 1,449 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$). - MS.: 954 (12, M^+), 936 (3), 862 (3), 756 (38), 558 (12), 530 (7), 170 (33), 109 (75), 83 (100), 55 (56), 41 (48).

Herstellung von 9-cis-(3S)-3-Hydroxy-4-oxo-7,8-didehydro-12'-apo- β -carotin-12'-al (40). Zu einer Lösung von 5,0 g (7,06 mmol) **18** und 1,16 g (7,06 mmol) **20** in 50 ml Methylenchlorid wurde bei 0–5° unter Rühren eine Lösung von 7,1 ml (7,1 mmol) 1 *M* äthanolischer Natriumäthylatlösung getropft. Nach 2 Std. Rühren bei RT. und Aufarbeiten wie bei **21** wurden 6,8 g rotes Öl erhalten. Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Äther 2:1 bis 1:1) und anschließende 2malige Kristallisation aus Äther ergaben 721 mg (27%) **40** als orangefarbene Kristalle, Smp. 142–143°. - UV./VIS. (Benzol): 325 Sch. (17254), 338 (22107), 406 Sch. (53381), 426 (71498), 451 (59959). - CD.: 347 (+0,31), 332 (–0,74), 281 Sch. (–1,98), 264 (–5,56), 255 Sch. (–3,63), 228 Sch. (+1,94), 220 (+3,43). - IR.: 3498 *m* (OH), 2728 *w* (CHO), 2162 *s* ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1672 *s* ($\text{C}=\text{O}$, konj.), 1609 *s* und 1567 *s* ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1081 *s* (sek. OH), 980 *s* und 970 *s* ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). - $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,365 und 1,402 (2 *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,840 (*t*, $J=13,5$, 1 H, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(2)$); 1,896 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,006 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,072 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 2,085 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 2,253 ($d \times d$, $J_{\text{gem}}=12,7$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,7$, 1 H, $\text{H}_{\text{äq}}-\text{C}(2)$); 3,611 (d , $J_{\text{OH}}=1,9$, 1 H, $\text{HO}-\text{C}(3)$); 4,365 ($d \times d \times d$, $J_{2\text{ax},3\text{ax}}=14,0$, $J_{2\text{äq},3\text{ax}}=5,7$, $J_{\text{OH}}=1,9$, $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}(3)$); 6,359 (d , $J=11,5$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(14)$); 6,43–7,07 (6 H, $\text{H}-\text{C}(12)$, $\text{H}-\text{C}(10)$, $\text{H}-\text{C}(11)$, $\text{H}-\text{C}(14')$, $\text{H}-\text{C}(15)$); 9,473 (*s*, 1 H, $\text{H}-\text{C}(12')$). - $^{13}\text{C-NMR}$. (22,63 MHz): 9,59 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 12,85 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 14,44 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 23,04 (*qa*, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 26,27 und 31,12 (2 *qa*, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); 36,59 (*s*, C(1)); 44,27 (*t*, C(2)); 69,36 (d , C(3)); 93,72 und 105,39 (2 *s*, C(7) und C(8)); 120,05 (*s*, C(9)); 128,54 (d , C(11)); 128,70 (d , C(15')); 132,88–140,72 (C(14), C(5), C(15), C(13'), C(10), C(12), C(13)); 147,00 (*s*, C(6)); 148,16 (d , C(14')); 194,07 (d , C(12')); 199,17 (*s*, C(4)). - MS.: 378 (100, M^+), 363 (10), 349 (7), 345 (11), 165 (38), 128 (35), 91 (60).

Synthese von **34** ausgehend von **40** analog wie aus **36**.

Herstellung von all-trans-(7-Formyl-2-methyl-2,4,6-octatrienyl)triphenylphosphoniumchlorid (44). Zu einer Lösung von 12,8 g (77 mmol) **42** in 115 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 0–5° innert 10 Min. 23,1 ml (200 mmol) rauchende Salzsäure (*p.a. Merck*) getropft. Dann wurde weitere 2½ Std. bei 0° gerührt, auf Eiswasser gegossen und 3mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Extrakte wurden mit halbgesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Aus dieser Lösung wurde nach Eindampfen und Kristallisation aus Diisopropyläther reines **43** erhalten: gelbliches Kristallpulver mit Smp. 51–52°. - UV./VIS. (EtOH): 326 (47151). - MS.: 184 (33, M^+ , 1 Cl enthaltend).

Für die Herstellung von **44** wurde die oben erhaltene Methylenchloridlösung von **43** verwendet. Nach Zugabe von 23,1 g (88,0 mmol) Triphenylphosphin wurde aus der Lösung unter gleichzeitigem Zutropfen von Essigester (*ca.* 300 ml) CH_2Cl_2 abdestilliert, bis der Sdp. reinen Essigesters erreicht war. Die entstandene Suspension wurde 16 Std. unter Rückfluss gekocht, auf RT. gekühlt und genutscht. 27 g bräunliche, feste Substanz, welche aus CH_2Cl_2 /Essigester umkristallisiert wurde: 19,5 g (57% bzgl. **42**) leicht bräunliches Pulver, Smp. 236–237°. - UV./VIS. (EtOH): 330 (45915). - IR.: 2794 *w* (CHO), 1658 *s* ($\text{C}=\text{O}$, konj. Aldehyd), 1488 *w* (Aromat), 999 *s* ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 753 *s* und 689 *s* (monosubst. Benzol).

Herstellung von all-trans-(3S)-3-Hydroxy-4-oxo-7,8-didehydro-12'-apo- β -carotin-12'-al (45). Eine Lösung von 4,47 g (10 mmol) **44** in 10 ml Methanol wurde bei 35° mit 11,8 ml (11 mmol) Ortho-ameisensäure-trimethylester und 3 Tropfen 1proz. methanolischer *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 16 Std. Rühren bei 30° wurde die Lösung auf –30° gekühlt, dann unter starkem Rühren mit 3 Tropfen Triäthylamin und einer Lösung von 3,04 g (8 mmol) **9** in 10 ml Methanol versetzt. Dann wurden bei –20° innerhalb von 30 Min. 8 ml (8 mmol) 1M äthanolische Natriumäthylatlösung zuge tropft. Es wurde 3½ Std. bei RT. gerührt (DC.-Kontrolle: Hexan/Äther 1:2), dann unter Eiskühlung 1N H₂SO₄ bis pH 3 zuge tropft und nach 10 Min. auf eisgekühlte, halbgesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen. Zweimalige Extraktion mit Methylenchlorid und übliche Aufarbeitung (vgl. **1**) ergaben 5,4 g rotoranges Öl, das an 400 g Kieselgel (Hexan/Äther 2:1 bis 1:1) chromatographisch gereinigt wurde und nach Kristallisation aus Äther 1,09 g (36% bzgl. **9**) **45** als rotorange Kristalle ergab, Smp. 152–153°. – UV/VIS. (Benzol): 325 Sch. (11308), 337 (15474), 412 Sch. (64872), 432 (89869), 458 (77489). UV/VIS. (Chloroform): 271 (10603), 340 (17070), 417 Sch. (68918), 438 (94789), 463 (83020). – CD.: 351 (+0,76), 327 (–1,35), 302 (–0,64), 264 (–3,84), 256 Sch. (–2,44), 223 Sch. (+2,20), 216 (+2,91). – IR.: 3482m (OH), 2158s (C $\equiv$ C), 1671s (C=O, konj.), 1612s, 1600s, 1571s und 1553s (C=C, konj.), 1379m, 1358m (gem. Dimethyl), 1079s, 1011s (sek. OH), 974s (CH=CH, *trans*). – ¹H-NMR. (270 MHz): 1,313 und 1,359 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,808 (t, *J* = 13,3, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,901 (s, 3 H, H₃C(20')); 2,030 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,044 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,072 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,226 (*d* $\times$ *d*, *J*_{gem} = 13,0, *J*_{2aq,3ax} = 5,6, 1 H, H_{aq}-C(2)); 3,618 (*d*, *J*_{OH} = 1,5, 1 H, HO-C(3)); 4,339 (*d* $\times$ *d* $\times$ *d*, *J*_{2ax,3ax} = 13,8, *J*_{2aq,3ax} = 5,6, *J*_{OH} = 1,5, 1 H, H_{ax}-C(3)); 6,38 (*d*, *J* = 11,6, 1 H, H-C(14)); 6,45–7,08 (6 H, H-C(12), H-C(11), H-C(10), H-C(15'), H-C(14'), H-C(15)); 9,475 (s, 1 H, H-C(12')). – ¹³C-NMR. (67,89 MHz): 9,59 (*qa*, H₃C(20')); 12,91 (*qa*, H₃C(20)); 14,29 (*qa*, H₃C(18)); 17,65 (*qa*, H₃C(19)); 26,19 und 31,02 (2 *qa*, H₃C(16) und H₃C(17)); 36,59 (s, C(1)); 44,38 (t, C(2)); 69,32 (*d*, C(3)); 88,39 und 110,16 (2s, C(7) und C(8)); 119,24 (s, C(9)); 125,80 (*d*, C(11)); 128,71 (*d*, C(15')); 133,18 (*d*, C(14)); 134,06 (s, C(5)); 137,01 (*d*, C(15)); 137,70 (s, C(13')); 138,26 (*d*, C(10)); 139,70 (*d*, C(12)); 140,62 (s, C(13)); 147,17 (s, C(6)); 147,93 (*d*, C(14')); 193,92 (*d*, C(12')); 199,11 (s, C(4)). – MS.: 378 (100, *M*⁺), 376 (32), 203 (23), 165 (29), 105 (21), 91 (40), 43 (30).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin (2). Eine Lösung von ca. 5,3 mmol **46** (aus 2,2 g (5,8 mmol) **45** nach Vorschrift für **9** hergestellt) und 3,7 g (5,3 mmol) **35** in 15 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren bei 0° tropfenweise innerhalb von 60 Min. mit 5,3 ml (5,3 mmol) 1M äthanolischer Natriumäthylatlösung versetzt. Die Mischung wurde 22 Std. bei RT. gerührt, dann auf eisgekühlte, halbgesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung gegossen, mit Methylenchlorid 2mal extrahiert und wie bei **1** weiter aufgearbeitet: 6 g dunkelroter, fester Schaum, der an 400 g Kieselgel (CH₂Cl₂/Diisopropyläther 99:1 bis 90:10) gereinigt wurde. Zweimalige Kristallisation der Hauptfraktion aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther gab 1,009 g (32% bzgl. **35**) **2** als feine violette Plättchen, Smp. 211–212° ([4]: 187–189°). HPLC.: 96% all-trans- und 4% cis-Isomere. HPLC. Di(–)-camphanat **47** (Herstellung s. unten): >98% (3S,3'S). DC. (CH₂Cl₂/Äther 4:1) R_f 0,20. – UV/VIS. (Benzol): 300 Sch. (17381), 325 Sch. (16416), 460 Sch. (85942), 491 (111050), 516 Sch. (90771). UV/VIS. (Chloroform): 300 Sch. (16466), 330 (16481), 493 (102913). UV/VIS. (Pyridin): 324 (20175), 496 (109336), 520 Sch. (96320). UV/VIS. (CS₂): 480 Sch. (83718), 507 (103546), 540 Sch. (81515); ([4]: ca. 475 (Benzol); 515 (Pyridin); 504 (CS₂)). – CD.: 372 (+4,02), 317 (–14,13), 300 Sch. (–11,3), 275 (+3,78), 263 Sch. (1,0), 247 (–3,35), 224 (+4,10). – IR.: 3506m (OH), 2160m (C $\equiv$ C), 1664s (C=O, konj. Keton), 1564m (C=C, konj.), 1374m, 1365m (gem. Dimethyl), 1079s (sek. OH), 970s (CH=CH, *trans*). – ¹H-NMR. (400 MHz): 1,211 und 1,323 (2s, je 3 H, H₃C(16') und H₃C(17')); 1,312 und 1,356 (2s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,801 (t, *J* = 13,4, 1 H, H_{ax}-C(2)); 1,811 (t, *J* = 13,4, 1 H, H_{ax}-C(2')); 1,945 (s, 3 H, H₃C(18')); 1,976 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,999 (s, 3 H, H₃C(20')); 2,003 (s, 3 H, H₃C(19')); 2,026 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,047 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,16 (*d* $\times$ *d*, *J*_{gem} = 12,6, *J*_{2aq,2'ax} = 5,6, 1 H, H_{aq}-C(2')); 2,22 (*d* $\times$ *d*, *J*_{gem} = 12,6, *J*_{2aq,3ax} = 5,5, 1 H, H_{aq}-C(2)); 3,610 (*d*, *J*_{OH} = 1,6, 1 H, H_{aq}-C(3)); 3,682 (*d*, *J*_{OH} = 1,8, 1 H, H_{aq}-C(3)); 4,30–4,36 (*m*, 2 H, H_{ax}-C(3') und H_{ax}-C(3)); 6,222 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(7)); 6,28–6,70 (11 H, H-C(10'), H-C(14), H-C(14'), H-C(8'), H-C(12), H-C(12'), H-C(11), H-C(10), H-C(11'), H-C(15) und H-C(15')). – ¹³C-NMR. (67,89 MHz): 12,59 (*qa*, H₃C(19')); 12,74 und 12,85 (2 *qa*, H₃C(20) und H₃C(20')); 13,99 (*qa*, H₃C(18')); 14,33 (*qa*, H₃C(18)); 17,60 (*qa*, H₃C(19)); 26,15 und 30,74 (2 *qa*, H₃C(16') und H₃C(17')); 26,18 und 31,04 (2 *qa*, H₃C(16) und H₃C(17)); 36,63 (s, C(1)); 36,80 (s, C(1')); 44,20 (t, C(2)); 45,47 (t, C(2')); 69,21 und 69,32 (2 *d*, C(3') und C(3)); 88,01 und 110,99 (2s, C(7) und C(8)); 117,43 (s, C(9)); 123,41, 123,77, 124,86, 126,87, 130,52, 131,27, 133,60, 133,72, 134,73, 134,95, 135,14, 136,32, 137,13, 138,99, 139,65, 140,62 und 142,30 (C(9'), C(11), C(11'), C(15), C(15'), C(5), C(5'), C(14), C(14'), C(13),

C(13'), C(10), C(10'), C(12), C(12'), C(8'), C(7''); 147.71 (s, C(6)); 162.18 (s, C(6')); 199.28 (s, C(4)). – MS.: 594 (65, M^+), 592 (26), 578 (18), 576 (19), 203 (93), 119 (67), 105 (70), 91 (100).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin-diacetat (48). Veresterung von **2** nach Vorschrift für **25**: rotviolett kristallines **48** aus Äther, Smp. 206–207°, DC. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 95:5) Rf 0,37. – UV./VIS. (Benzol): 300 (17350), 320 Sch. (16344), 460 Sch. (88007), 491 (118180), 517 Sch. (96179). UV./VIS. (Aceton): 481 (127144). – CD.: 380 (+5,20), 318 (–13,50), 311 Sch. (–12,78), 300 Sch. (–10,64), 275 (+7,80), 268 (+5,65), 262 (+3,24), 243 (–4,30), 228 (–1,14), 218 (–2,80). – IR.: 2164s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1751s ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1685s ($\text{C}=\text{O}$, konj. Keton), 1567m ($\text{C}=\text{C}$, konj.), 1241s und 1045s (Ester), 972s ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,227 und 1,350 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17'')$); 1,329 und 1,385 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); Überlagerung der Signale von **33** und **3-Diacetat**. – MS.: 678 (27, M^+), 660 (21), 636 (10), 619 (15), 618 (24), 602 (10), 600 (11), 106 (17), 105 (23), 91 (52), 60 (47), 45 (58), 43 (100).

Herstellung von all-trans-(3S,3'S)-7,8-Didehydroastaxanthin-di-(–)-camphanat (47). Ausgehend von **2** analog Vorschrift für **28** hergestellt. **47**: Smp. 136–139°. – UV./VIS. (Benzol): 300 (17771), 322 (17277), 490 (112917), 520 Sch. (89470). – IR. und MS. wie bei **39**. – $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz): 1,249 und 1,374 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17'')$); 1,351 und 1,409 (2s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tetrole 49–52. Eine Lösung von 200 mg (0,336 mmol) **1**, **2**, **21** oder **34** in 17 ml $\text{CHCl}_3/\text{Äthanol}$ 7:10 wurde bei 0° unter Rühren mit 127 mg (3,36 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach 30 Min. bei 0° wurde auf Phosphatpufferlösung von pH 6 gegossen, mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft: 200 mg oranges Öl, das aus Aceton/Hexan kristallisiert wurde, ergab 155–164 mg orange Kristalle der Tetrole **49**, **50**, **51** oder **52**. *all-trans-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydro- β , β -carotin-3,4,3',4'-tetrol (49)*: Smp. 195–197°. – UV./VIS. (Aceton): 431 Sch. (100258), 455 (142114), 485 (127294). – CD.: 346 (1,01), 289 (–1,73), 277 (–0,03), 262 (+0,96), 252 (+1,56), 241 (+0,85). – IR.: 3454s und 3426s (OH). – Raman: 2171 ($\text{C}\equiv\text{C}$). – MS.: 596 (36, M^+), 578 (35), 560 (24), 504 (14), 490 (6), 105 (62), 91 (100), 43 (74).

9,9'-di-cis-(3S,3'S)-7,8,7',8'-Tetradehydro- β , β -carotin-3,4,3',4'-tetrol (50): Smp. 216–218°. – UV./VIS. (Aceton): 396 Sch. (36217), 421 (70986), 445 (106044), 474 (97497). – CD.: 348 (+6,82), 340 (+3,19), 334 (+4,38), 290 (–6,74), 252 (+10,31). – IR.: 3528s (OH). – MS.: 596 (95, M^+), 578 (28), 562 (15), 560 (8), 504 (4), 490 (2), 105 (60), 91 (100).

all-trans-(3S,3'S)-7,8-Didehydro- β , β -carotin-3,4,3',4'-tetrol (51): Smp. 176–178°. – UV./VIS. (Aceton): 343 (10382), 432 Sch. (89065), 454 (128407), 482 (112889). – CD.: 342 (+3,43), 286 (–11,95), 248 (+6,83), 222 (–2,70). – IR.: 3468s (OH). – Raman: 2168 ($\text{C}\equiv\text{C}$). – MS.: 598 (58, M^+), 583 (20), 506 (6), 91 (100).

9-cis-(3S,3'S)-7,8-Didehydro- β , β -carotin-3,4,3',4'-tetrol (52): Smp. 123–125°. – UV./VIS. (Aceton): 343 (15668), 426 Sch. (78341), 448 (111418), 476 (97490). – CD.: 342 (–11,37), 286 (+13,32), 249 (–19,92), 225 (+17,66). – IR.: 3422s (OH). – MS.: 598 (23, M^+), 580 (9), 562 (10), 544 (2), 91 (100).

Isomerisierungsversuche. Eine Lösung von 100 mg **1**, **33**, **21** oder **25** in 100 ml Benzol wurde mit 1 ml 0,1proz. benzolischer Jodlösung versetzt und 8 Std. unter Rühren und Luftkühlung mit zwei 115-W-Fluoreszenzröhren (Weisslicht, Abstand zur Probe 40 cm) bestrahlt. Die beiden jeweiligen Hauptkomponenten **21** und **22** bzw. **27** und **26** wurden isoliert und anhand unserer Vergleichsubstanzen identifiziert. Das Verhältnis 9,9'-di-cis/9-cis betrug ca. 1.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. von Euler & H. Hellström, Z. Physiol. Chem. 223, 89 (1934); H. von Euler, H. Hellström & E. Klusmann, Z. Physiol. Chem. 228, 77 (1934).
- [2] N.A. Sørensen, S. Liaaen-Jensen, B. Børdalen, A. Haug, C. Enzell & G. Francis, Acta Chem. Scand. 22, 344 (1968).
- [3] G.W. Francis, R.R. Upadhyay & S. Liaaen-Jensen, Acta Chem. Scand. 24, 3050 (1970).
- [4] Y. Tanaka & T. Katayama, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fisheries 42, 807 (1976).
- [5] R. Berger, G. Borch & S. Liaaen-Jensen, Acta Chem. Scand. B31, 243 (1977).
- [6] A. Elgsaeter, J.D. Tauber & S. Liaaen-Jensen, Biochim. Biophys. Acta 530, 402 (1978).
- [7] C.C. Shone, G. Britton & T.W. Goodwin, Comp. Biochem. Physiol. 62B, 507 (1979).

- [8] R. R. Upadhyay & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3055 (1970).
- [9] H. Thommen, F. Leuenberger, R. Berger & S. Liaaen-Jensen, *Biochem. Syst. Ecol.* **4**, 131 (1976).
- [10] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry & IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 'Nomenclature of Carotenoids' (Rules approved 1974), *Pure Appl. Chem.* **41**, 407 (1975).
- [11] F. Kienzle & H. Mayer, *Helv.* **61**, 2609 (1978).
- [12] H. G. W. Leuenberger, W. Boguth, E. Widmer & R. Zell, *Helv.* **59**, 1832 (1976).
- [13] J. Buddrus, *Chem. Ber.* **107**, 2050 (1974).
- [14] J. D. Surmatis & A. Ofner, *J. Org. Chem.* **26**, 1171 (1961).
- [15] M. Vecchi & R. K. Müller, *J. High Resolution Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* **2**, 195 (1979); R. K. Müller, K. Bernhard, H. Mayer, A. Rüttimann & M. Vecchi, *Helv.* **63**, 1654 (1980).
- [16] G. Pattenden, J. E. Way, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 235.
- [17] T. Ike, I. Inanaga, A. Nakano, N. Okukado & M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 350 (1974).
- [18] B. C. L. Weedon, *Pure Appl. Chem.* **47**, 166 (1976); *idem*, persönliche Mitteilung.
- [19] A. K. Chopra, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* **1977**, 467.
- [20] G. Saucy, persönliche Mitteilung.
- [21] L. Zechmeister, 'Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes', Springer, Wien 1962.
- [22] A. Fiksdahl, J. D. Tauber, S. Liaaen-Jensen, G. Saucy & G. F. Weber, *Acta Chem. Scand.* **B33**, 192 (1979).
- [23] B. C. L. Weedon, *Rev. Pure Appl. Chem.* **20**, 51 (1970).
- [24] G. Englert, *Helv.* **58**, 2367 (1975); G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **47**, 97 (1976); G. Englert, F. Kienzle & K. Noack, *Helv.* **60**, 1208 (1977).
- [25] K. Noack & A. J. Thomson, *Helv.* **62**, 1902 (1979).
- [26] S. Hertzberg, G. Borch & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* **B33**, 42 (1979).
- [27] B. C. L. Weedon, *Brit. Pat.* 1173063 (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 67148 (1970).
- [28] E. N. Marvell, *Synthesis* **1973**, 457.
- [29] R. Kuhn & N. A. Sørensen, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **71**, 1879 (1938).