

142. 1,2-Epoxy-Carotinoide

1. Mitteilung

Synthese von 1,2-Epoxy-lycopin und 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopin¹⁾

von Hanspeter Pfander, Matthias Kamber²⁾ und Yvonne Battegay-Nussbaumer³⁾

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Herrn Dr. Otto Isler zum 70. Geburtstag gewidmet

(28.IV.80)

1,2-Epoxy-Carotenoids

Synthesis of 1,2-Epoxy-lycopene and 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopene

Summary

The synthesis of the naturally occurring 1,2-epoxy-lycopene and of 1,2,1',2'-diepoxy-lycopene is described.

Einleitung und Problemstellung. - Innerhalb der Carotinoide bilden Epoxy-carotinoide eine wichtige Gruppe, gehören doch von den 421 in der Liste von *Straub* [1] aufgeführten, in der Natur vorkommenden Carotinoiden, deren 59 in diese Klasse. Für Carotinoide mit cyclischen Endgruppen (β -, ϵ -Endgruppe) sind hauptsächlich die 5,6-Epoxide charakteristisch, wie beispielsweise in Violaxanthin und Neoxanthin. Daneben wurden auch 5,8-Epoxide gefunden, deren ursprüngliches Vorkommen aber oft in Frage gestellt werden muss, da sich die 5,6-Epoxide unter Einwirkung von Säurespuren leicht in die entsprechenden 5,8-Isomeren umlagern.

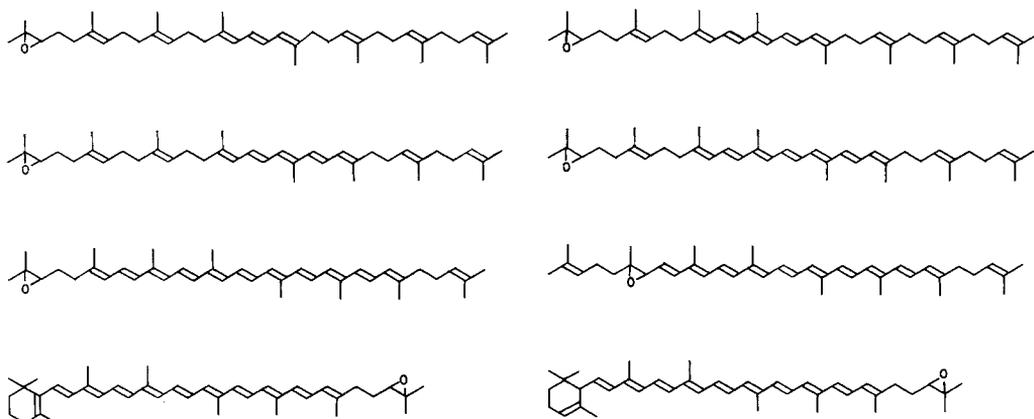
Carotinoide mit der Epoxyfunktion in der acyclischen ψ -Endgruppe wurden erstmals von *Britton et al.* [2-4] aus Tomaten isoliert. Wie in *Schema 1* gezeigt ist, gehören diese Carotinoide mit einer Ausnahme zu den 1,2-Epoxy-carotinoiden. Diese unterscheiden sich einerseits im Sättigungsgrad der Polyenkette und andererseits in der Struktur der zweiten Endgruppe, welche sowohl cyclisch als auch acyclisch sein kann. Die geringen Mengen der in den erwähnten Arbeiten isolierten Carotinoide erlaubten Strukturvorschläge lediglich durch Elektronen- und Massenspektren sowie durch ihr chemisches und chromatographisches Verhalten. Für

¹⁾ Teilweise vorgetragen am 5. International Symposium on Carotenoids 1978, Madison, Wisconsin, USA.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von *M. Kamber*.

³⁾ Teil der Dissertation von *Y. Battegay-Nussbaumer*, Bern, 1977.

Schema 1



den endgültigen Strukturbeweis fehlten dagegen die NMR.-Daten. Zudem ist über die absolute Konfiguration am C(2) dieser Pigmente bisher nichts bekannt.

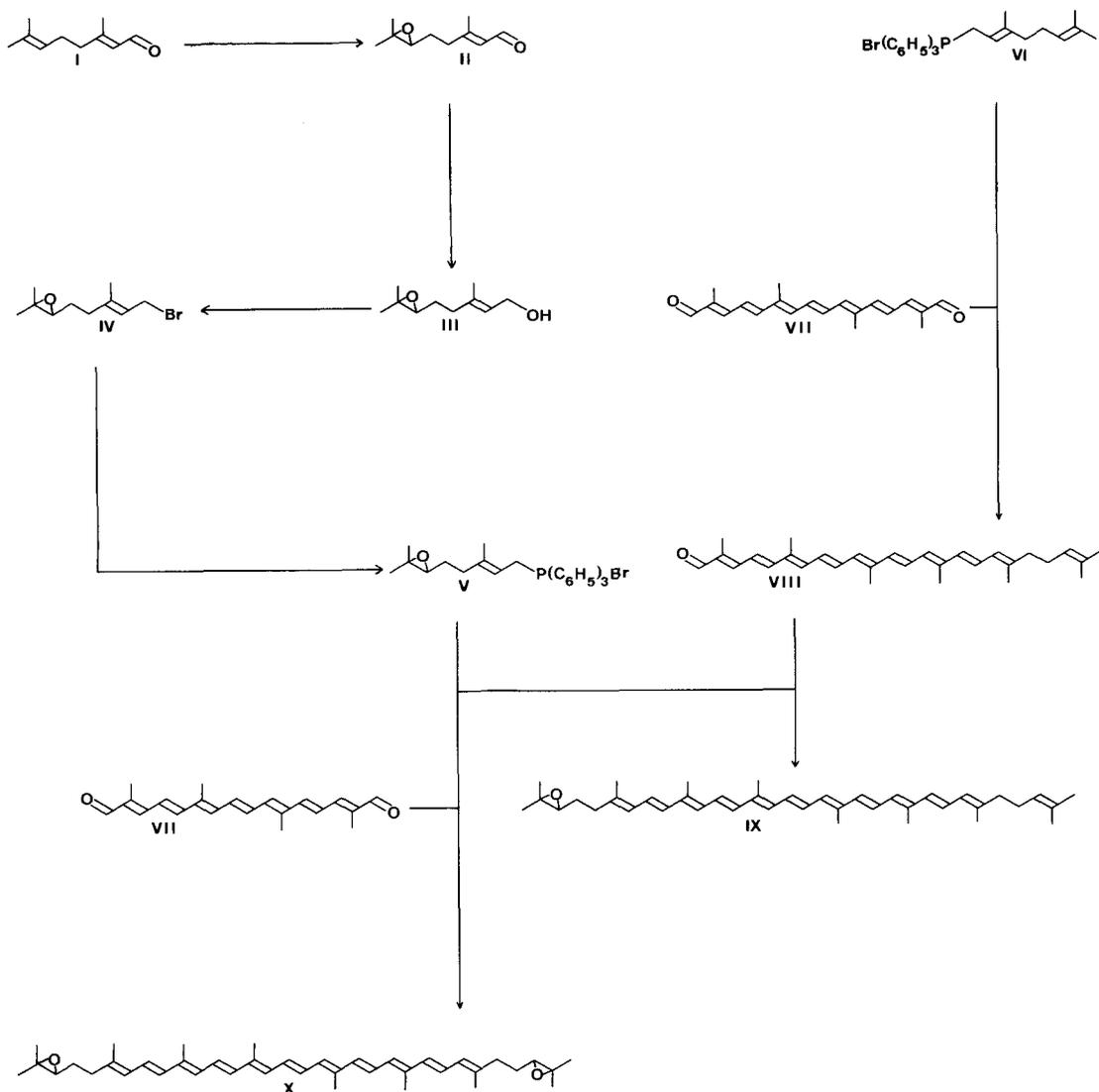
Partialsynthesen von 1,2-Epoxy-carotinoiden durch Oxydation der entsprechenden Carotinoide mit *m*-Chlor-perbenzoesäure erwiesen sich aus präparativer Sicht als ungenügend. Ein möglicher Syntheseweg für 1,2-Epoxy-lycopen (IX) (1,2-Epoxy-1,2-dihydro- ψ,ψ -carotin), ausgehend von Acrolein *via* Apo-2'-lycopenal (2'-Apo- ψ -carotin-2'-al), wurde von *Rønneberg & Jensen* [5] vorgeschlagen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese von 1,2-Epoxy-lycopen (IX) und von 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopen (X) (1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ,ψ -carotin), insbesondere auch im Hinblick auf die Verwendung dieser Verbindungen als Vergleichssubstanzen zur erneuten Isolierung und Charakterisierung dieser Pigmente aus natürlichen Quellen.

Ergebnisse und Diskussion. - Für die Synthese der gewünschten Verbindungen wurde das Aufbauprinzip $C_{10} + C_{20} + C'_{10} = C_{40}$ gewählt, wobei als symmetrisches Mittelstück der leicht zugängliche Crocetindialdehyd (VII) (8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial) verwendet wurde⁴). Dieser Syntheseweg wurde bereits von *Isher* [6] für die Herstellung des Lycopins (ψ,ψ -Carotin) angewendet. Da eine selektive Epoxydierung eines kleinen Bausteins im allgemeinen leicht erreichbar ist, sollte die Epoxygruppe durch Oxydation einer C_{10} -Verbindung eingeführt werden.

Wie in *Schema 2* gezeigt ist, wurde das Ausgangsmaterial, *trans*-Citral (I), in einem Zweiphasengemisch $CH_2Cl_2/NaHCO_3$ wässrig mit *m*-Chlor-perbenzoesäure in das Citralepoxid (II) übergeführt. Charakteristisch für II ist im ¹H-NMR.-Spektrum das Triplett von H-C(6) bei 2,7 ppm. Anschliessend wurde das Citralepoxid (II) mit $NaBH_4$ quantitativ zum Geraniolepoxid (III) reduziert, welches ohne weitere Reinigung für die Synthese verwendet wurde. Die Herstellung des Epoxy-Wittigsalzes V, der eigentlichen Schlüsselverbindung der Synthese, aus dem Geraniolepoxid (III) bildete die Hauptschwierigkeit der Synthese. Nachdem die

⁴) Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Überlassung dieser Verbindung.

Schema 2



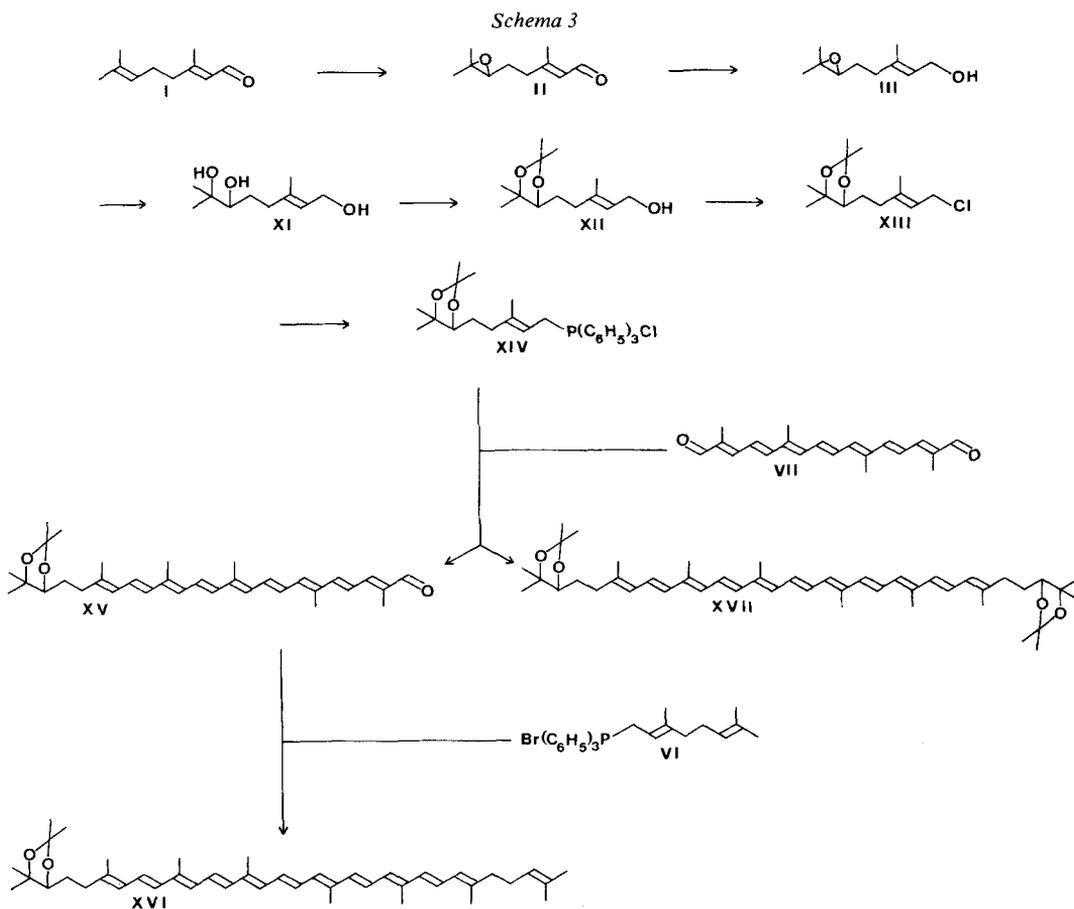
Veresterung von Geraniolepoxid mit Bromwasserstoffsäure nach verschiedenen Methoden nicht gelang, wurde die gewünschte Verbindung **IV** schliesslich nach der Methode von Corey [7] durch Umsetzung vom **III** mit Dimethylsulfid und *N*-Bromsuccinimid in CH_2Cl_2 bei 0° in einer Ausbeute von ca. 60% erhalten. Das Epoxy-Wittigsalz wurde anschliessend durch Reaktion des Bromides **IV** mit Triphenylphosphin in Toluol in einer Ausbeute von 63% hergestellt. Die direkte Umwandlung des Geraniolepoxides (**III**) zum Epoxy-Wittigsalz **V**, durch Umsetzung mit Triphenylphosphoniumbromid erwies sich präparativ als unbefriedigend, da

dabei komplexe Gemische entstanden. Die Synthese von 1,2-Epoxy-lycopin (**IX**) gelang durch Umsetzung des Epoxy-*Wittigs*salzes **V** mit 8'-Apo- ψ -carotin-8'-al (**VIII**) (Mol-Verhältnis 2:1) in CH_2Cl_2 mit Natriumäthanolat als Base in 45% Ausbeute.

Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der postulierten Struktur: Im Elektronenspektrum sind erwartungsgemäss die Maxima bei 499, 468 und 443 nm und der Habitus identisch mit Lycopin. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Signale der geminalen Methylgruppen am C(1) bei 1,27 und 1,33 ppm und sind somit gegenüber dem Lycopin (1,61 und 1,68 ppm) gegen höheres Feld verschoben. Das Signal von H-C(2) erscheint als Triplet bei 2,73 ppm und $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$ bei 1,70 und 2,25 ppm. Das Massenspektrum zeigt das Molekellion bei m/z 552 und u.a. die charakteristischen Fragmente $M^+ - 69$, $M^+ - 92$ und $M^+ - 106$, wobei das Spektrum praktisch identisch ist mit demjenigen der aus Tomaten isolierter Verbindung [3].

Die Synthese von 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopin (**X**) gelang durch Umsetzung von Crocetininaldehyd (**VII**) mit dem Epoxy-*Wittigs*salz **V** (Mol-Verhältnis 1:4) in einer Ausbeute von 31%.

Nachdem die Herstellung des Epoxybromides **IV** Schwierigkeiten bereitet hatte, wurde zusätzlich ein weiterer Syntheseweg untersucht. Wie in *Schema 3* gezeigt



ist, wurde der Oxiranring von **III** zum Diol geöffnet und die beiden Hydroxylgruppen als Isopropylidenderivat geschützt. Nach dem Aufbau des C₄₀-Gerüstes sollte die Schutzgruppe wieder abgespalten und anschliessend das Epoxid neu gebildet werden. Zu diesem Zweck wurde Geraniolepidoxid (**III**) in THF/H₂O mit Perchlorsäure in das Triol **XI** (Ausbeute 60%) und anschliessend mit Aceton/CuSO₄ in das Acetal **XII** übergeführt. Die Herstellung des entsprechenden Chlorids **XIII** (Ausbeute 52%) erfolgte nach *Stork* [8] mit Methylithium, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Lithiumchlorid in Äther, worauf die Verbindung mit Triphenylphosphin in das *Wittig*salz **XIV** übergeführt wurde (80% Ausbeute). Die anschliessende *Wittig*reaktion mit Crocetininaldehyd (**VII**) ergab einerseits das geschützte 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopin (**XVII**), andererseits das geschützte C₃₀-Epoxy-apocarotinal (**XV**), welches durch Reaktion mit dem Geranyl-*Wittig*salz **VI** zum entsprechenden 1,2-Epoxy-lycopinderivat **XVI** umgesetzt wurde. Die anschliessenden Versuche zur Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppe scheiterten jedoch, da bisher keine Reaktionsbedingungen gefunden werden konnten, welche ohne eine Zerstörung der Polyenkette die Spaltung der Acetalgruppe bewirken.

Die von uns angestrebte Synthese des natürlich vorkommenden 1,2-Epoxy-lycopins in racemischer Form konnte in guten Ausbeuten erreicht werden. Dabei ist das Hauptproblem die Herstellung des Epoxygeranyl bromides (**IV**). Zwar konnte diese Verbindung in einigen Experimenten in Ausbeuten bis zu 62% aus dem Geraniolepidoxid synthetisiert werden, doch liess andererseits die Reproduzierbarkeit der Reaktion zu wünschen übrig.

Das aus dem Epoxygeranyl bromid (**IV**) hergestellte Epoxygeranyl-*Wittig*salz (**V**) bildet nicht nur die eigentliche Schlüsselsubstanz für die beschriebene Synthese von 1,2-Epoxy-lycopin und 1,2,1',2'-Diepoxy-lycopin, sondern öffnet auch den Weg für die Herstellung von weiteren natürlich vorkommenden 1,2-Epoxy-carotinoiden. Über die Synthese von 1',2'-Epoxy-1',2'-dihydro- β , ψ -carotin und 1',2'-Epoxy-1',2'-dihydro- ϵ , ψ -carotin, welche von *Britton* [4] aus Tomaten isoliert wurden, werden wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Als offene Fragen nach der soeben beschriebenen Synthese von racemischem 1,2-Epoxy-lycopin bleiben die endgültige Strukturaufklärung des natürlichen Pigmentes, insbesondere mittels NMR-Spektren, der Nachweis, dass es sich nicht um ein Artefakt handelt, die Abklärung der absoluten Konfiguration an C(2) sowie die Synthese der chiralen Verbindung. Alle diese Untersuchungen sind zur Zeit in unseren Laboratorien im Gang. Als möglicher Weg zur Synthese von optisch aktiven 1,2-Epoxy-carotinoiden bietet sich die von *Yamada* [9] allerdings mangelhaft beschriebene Synthese von (*S*)-Epoxygeraniol aus (*L*)-Glutaminsäure an, welches gemäss unserem Syntheseschema zu den gewünschten chiralen Pigmenten umgesetzt werden könnte.

Im übrigen bleibt zu untersuchen, ob die 1,2-Epoxygeranylverbindungen als Zwischenprodukte für die Synthese von weiteren natürlichen Carotinoiden angewendet werden können. Im Vordergrund stehen dabei Cyclisierungsreaktionen zur 2-Hydroxy- β -Endgruppe, welche erstmals von *Jensen* [10] isoliert und deren Synthese des *S*-Isomeren von *Ito* [11] beschrieben wurde. Dazu bleibt abzuklären, ob die beschriebenen Epoxyverbindungen zur Herstellung von C₄₅- und C₅₀-Carotinoiden angewendet werden können.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.159-0.78) und der Fa. *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* (Basel) für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. *H. Mayer* und seiner Gruppe für die anregenden Diskussionen und den Herrn Dres. *L. Chopard*, *G. Englert* und *W. Vetter* sowie Herrn *W. Meister* für die Aufnahme von Spektren. Für die Aufnahme der 200-MHz-¹H-NMR-Spektren danken wir Herrn Prof. *R. Tabacchi* und Herrn *S. Claude* (Universität de Neuchâtel).

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Sämtliche Operationen wurden unter Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden [12] vorgereinigt und destilliert. Crocetindialdehyd wurde uns freundlicherweise von der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* überlassen. UV/VIS-Spektren mit *Perkin-Elmer* 554 (Lösungsmittel: *Uvasol, Merck*); Angabe von λ_{\max} in nm. IR.-Spektren mit *Beckmann* IR-9. Angaben in cm^{-1} , w =schwache, m =mittlere und s =starke Absorption. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: A-60 (Fa. *Varian*) bei 60 MHz; WP-80 (Fa. *Bruker-Spectrospin*) bei 80 MHz; WP-200 (Fa. *Bruker-Spectrospin*) bei 200 MHz; HX-270 (Fa. *Bruker-Spectrospin*) bei 270 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: XL-100 (Fa. *Varian*) bei 100 MHz. Chemische Verschiebungen in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, m =Multipllett. Massenspektren mit *Varian-Mat*. CH7A mit direkter Probeneinführung, Ionisierungsspannung 70 V; Angabe von m/z (% relative Intensität). Abkürzungen: RV.=Rotationsverdampfer, RT.=Raumtemperatur, Smp.=Schmelzpunkt.

Für VIII, IX, X, XV, XVI und XVII wurden die IUPAC-Namen für Carotinoide verwendet.

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-6,7-epoxy-2-octenal (II). Zu 7,6 g *trans*-Citral (I) (50 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 und 150 ml 7proz. wässriger NaHCO_3 -Lösung wurden bei 40–45° unter starkem Rühren innert 20 bis 30 Min. 12,5 g *m*-Chlorperbenzoesäure (72,4 mmol) in 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschliessend wurde während 4 bis 5 Std. weiter unter Rückfluss gekocht. Dann wurde zwischen Äther/Wasser verteilt, die organische Phase mehrmals mit H_2O gewaschen, getrocknet und i.RV. eingedampft. Rohausbeute: 8,1 g (48 mmol, 96%). Die Reinigung erfolgte an der 80–100fachen Menge Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Petroläther/Äthanol 100:5 als Eluierungsmittel. Ausbeute: 6,38 g (38 mmol, 76%) gelbliche, klare Flüssigkeit. – IR. (CHCl_3): *u.a.* 860–875 m , 900 w , 1120 s , 1180–1230 m , 1320 w , 1380 s , 1430 m , 1665 s , 2860–2960 s . – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,28 und 1,3 (je s , 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,5–2,4 (m , 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 2,25 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,75 (t , $J=6$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(6)$); 5,9 (d , $J=8$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(2)$); 10,1 (d , $J=8$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(1)$). – MS.: *u.a.* 153 ($M^+ - 15$, 0,8), 150 (0,4), 139 (1), 135 (0,8), 125 (4), 110 (4), 109 (5), 97 (36), 95 (17), 85 (84), 82 (40), 81 (97), 79 (18), 71 (27), 67 (18), 59 (100), 57 (22), 43 (32), 41 (64), 39 (28), 32 (20), 28 (72).

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-6,7-epoxy-2-octen-1-ol (III). Zu einer Lösung von 4,36 g Geranial-epoxid (II) (26 mmol) in 80 ml abs. Äthanol wurden unter Rühren 2,2 g NaBH_4 (58 mmol) bei 0° portionenweise gegeben. Nach 2 bis 3 Std. Rühren bei RT. wurde auf ges. NaCl-Lösung gegossen, 3mal mit Äther extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingengt. Die Rohausbeute betrug 4,18 g (25 mmol, 96%) klare, leicht gelbliche Flüssigkeit. – IR. (CHCl_3): *u.a.* 870 m , 910 m , 990 s , 1120 m , 1200–1240 m , 1320 w , 1380 s , 1450 m , 2880–3000 s , 3350 w , 3600 s . – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,24 und 1,3 (je s , 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,7 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,4–1,85 und 1,95–2,25 (m , 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 2,7 (t , $J=6$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(6)$); 3,45 (d , $J=6$, 1 H, $\text{HO}-\text{C}(1)$); 4,15 (d , $J=7$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 5,4 (t , $J=7$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(2)$). – MS.: 155 ($M^+ - 15$, 0,6); 152 (0,7), 139 (11), 137 (2), 121 (1), 109 (11), 85 (65), 84 (35), 81 (72), 79 (28), 71 (64), 67 (31), 59 (98), 43 (40), 41 (72), 32 (29), 28 (100), 18 (9).

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-6,7-epoxy-2-octen-1-bromid (IV). Zu 4 g NBS (22 mmol) in 75 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wurden bei 0° 1,98 ml Dimethylsulfid (27,1 mmol) langsam getropft, wobei sich ein gelbgefärbter Komplex bildete. Zum anschliessend auf –20° gekühlten Gemisch wurden 2,55 g Epoxygeraniol (III) (15 mmol) in 8 ml CH_2Cl_2 getropft. Die gelbe Farbe verschwand. Danach wurde die Temperatur wieder auf 0° erhöht und 3 bis 4 Std. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit Pentan verdünnt, mit Eiswasser mehrmals extrahiert, die vereinigten organischen Phasen durch 5 g Aluminiumoxid filtriert, über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Das noch nach Dimethylsulfid riechende Produkt wurde während 14 bis 16 Std. unter 150 Torr entgast. Die Rohausbeute betrug 2,05 g (8,79 mmol, 59%) leicht gelbliche Flüssigkeit. Das Rohprodukt konnte ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet werden. – IR. (CHCl_3): *u.a.* 870 m , 895 w , 1120 m , 1195 m , 1280 m , 1340 w , 1380 s , 1450 m , 1655 m , 1730 w , 2870 m , 2925 s , 2960 s , 3040 w . – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,26 und 1,32 (je s , 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,5–2,4 (m , 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 1,7 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,76 (t , $J=6$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(6)$); 3,98 (d , $J=8$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 5,55 (t , $J=8$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(2)$). – MS.: *u.a.* 153 ($M^+ - \text{Br}$, 13), 135 (8), 111 (5), 109 (5), 107 (5), 95 (18), 93 (13), 85 (39), 81 (46), 79 (22), 77 (9), 72 (11), 71 (70), 69 (13), 68 (14), 67 (35), 59 (56), 57 (21), 55 (26), 53 (20), 43 (100), 41 (76), 39 (27), 32 (14), 31 (13), 29 (17), 28 (66), 27 (21), 18 (19).

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-6,7-epoxy-2-octen-1-triphenylphosphoniumbromid (V). Zu 1,12 g Epoxygeranyl bromid (IV) (4,8 mmol) in 5 ml Toluol wurden 1,28 g Triphenylphosphin in 5 ml Toluol

getropft. Nach ca. 36 Std. wurde der weisse Niederschlag abgenutscht und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umkristallisiert. Ausbeute: 1,48 g (2,99 mmol, 62%); weisse Kristalle; Smp.: 178–179°. - IR. (CHCl_3): u.a. 660m, 690m, 800m, 870m, 910m, 1000m, 1115s, 1210m, 1240m, 1280m, 1290m, 1380m, 1385m, 1440s, 1490w, 1590w, 1740m, 2450w, 2940s, 3060w. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,2 und 1,38 (je s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,38 (d, $J=3$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,65–2,3 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 2,6 (t, $J=6$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(6)$); 4,3–4,7 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 5,02–5,35 (m, 1 H, $\text{H}-\text{C}(2)$); 7,55–8,05 (m, 15 H, aromatische H). - $^{13}\text{C-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 17,02 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,7$, $\text{C}-\text{C}(3)$); 18,70 (s, $\text{C}-\text{C}(7)$); 24,4 (d, $^1J_{\text{C,P}}=49,9$, $\text{C}(1)$); 24,77 (s, $\text{C}(8)$); 26,95 (d, $^5J_{\text{C,P}}=2,8$, $\text{C}(5)$); 36,44 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,6$, $\text{C}(4)$); 58,11 (s, $\text{C}(7)$); 63,31 (s, $\text{C}(6)$); 108,77 (d, $^2J_{\text{C,P}}=9,0$, $\text{C}(2)$); 117,9 (d, $^1J_{\text{C,P}}=85,4$, C_{ipso}); 130,2 (d, $^3J_{\text{C,P}}=12,1$, C_{meta}); 133,59 (d, $^2J_{\text{C,P}}=9,3$, C_{ortho}); 134,92 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,6$, C_{para}); 145,92 (d, $^3J_{\text{C,P}}=13,3$, $\text{C}(3)$).

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-triphenylphosphoniumbromid (VI). Das Wittigsalz VI wurde nach Isler [6] hergestellt. Weisse Kristalle, Smp.: 188°. - IR. (CHCl_3): u.a. 655m, 685w, 835w, 865w, 1000m, 1110s, 1205m, 1235m, 1375w, 1385w, 1440s, 1485w, 1590w, 1655w, 2475w, 2930s, 3050w. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,32 (d, $J=3$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,48 und 1,55 (je s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,8–2,1 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 4,3–4,7 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 4,75–5,25 (m, 2 H, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 7,55–8,05 (m, 15 H, aromatische H). - $^{13}\text{C-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 17,09 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,6$, $\text{C}-\text{C}(3)$); 17,67 (s, $\text{C}-\text{C}(7)$); 24,43 (d, $^1J_{\text{C,P}}=50$, $\text{C}(1)$); 25,55 (s, $\text{C}(8)$); 25,83 (d, $^5J_{\text{C,P}}=3,0$, $\text{C}(5)$); 39,59 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,6$, $\text{C}(4)$); 108,04 (d, $^2J_{\text{C,P}}=9,9$, $\text{C}(2)$); 118,02 (d, $^1J_{\text{C,P}}=85,2$, C_{ipso}); 123,22 (s, $\text{C}(6)$); 130,16 (d, $^3J_{\text{C,P}}=12,1$, C_{meta}); 131,78 (s, $\text{C}(7)$); 133,63 (d, $^2J_{\text{C,P}}=10,0$, C_{ortho}); 134,88 (d, $^4J_{\text{C,P}}=2,7$, C_{para}); 146,67 (d, $^3J_{\text{C,P}}=13,2$, $\text{C}(3)$).

Synthese von 8'-Apo- ψ -carotin-8'-al (VIII). Eine Lösung von 1,48 g (5 mmol) Crocetininaldehyd (VII) in 40 ml CH_2Cl_2 wurde mit 40 ml 2N NaOH überschichtet und innert 3 Min. mit 2,71 g (5,6 mmol) Geranyl-Wittigsalz (VI) in 4 ml CH_2Cl_2 unter starkem Rühren tropfenweise versetzt. Nach weiteren 5 Min. zeigte das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Toluol/Petroläther/Äthanol 50:50:6) neben wenig Lycopin und Crocetininaldehyd (VII) hauptsächlich 8'-Apo- ψ -carotin-8'-al (VIII). Aufarbeitung durch Verteilung in Äther/Phosphatpuffer (pH=7), Trocknen und Einengen der organischen Phase. Das Gemisch wurde an 600 g Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol/Äthanol 100:1 bis 100:10). Es wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Ausbeute: 689 mg (33%) rote Kristalle. Smp. 137°. - $^{13}\text{C-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): u.a. 9,63 ($\text{C}(19')$); 12,67 und 12,901 ($\text{C}(20)$, $\text{C}(20')$ und $\text{C}(19)_{\text{trans}}$); 16,44 ($\text{C}(18)_{\text{cis}}$); 16,96 ($\text{C}(18)_{\text{trans}}$); 17,43 ($\text{C}(19)_{\text{cis}}$); 17,68 ($\text{C}(17)$); 25,67 ($\text{C}(16)$); 26,67 ($\text{C}(3)$); 40,21 ($\text{C}(4)_{\text{trans}}$); 40,44 ($\text{C}(4)_{\text{cis}}$); 194,07 ($\text{C}(8')$). Die weiteren spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit [13].

Synthese von 1,2-Epoxy-1,2-dihydro- ψ , ψ -carotin (IX). Zu einer Lösung von 258 mg 8'-Apo- ψ -carotin-8'-al (VIII) (0,62 mmol) und 631,6 mg Epoxygeranyl-Wittigsalz (V) (1,27 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurde langsam 1 ml frisch zubereitetes 2,55M Natriumäthanolat getropft und während 12 bis 16 Std. gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Toluol/Petroläther/Äthanol 50:50:6) zeigte, dass alles VIII reagiert hatte. Anschliessend wurde zwischen Äther/Phosphatpuffer (pH=7) verteilt, die mehrmals gewaschene organische Phase getrocknet, eingeengt und an 300 g Aluminiumoxid (Aktivität III) mit Toluol chromatographiert. Die Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ergab 156 mg (0,28 mmol, 45,5%) tiefrote Kristalle. Smp.: 162–164°. - UV./VIS. (Petroläther): 499, 467, 441. - IR. (CHCl_3): u.a. 820w, 960s, 1350w, 1370w, 1430w, 1600m, 2920m, 2980m, 3680w. - $^1\text{H-NMR}$. (270 MHz, CDCl_3): 1,27 und 1,33 (je s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,62 und 1,69 (je s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,70 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(3)$); 1,82 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(5')$); 1,84 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(5)$); 1,97 (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,11 (s, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(3')$ und $\text{H}_2\text{C}(4')$); 2,25 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$); 2,73 (t, $J=6,20$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(2)$). - Der olefinische Bereich (von 5,9 bis 6,8 ppm) steht im Einklang mit [14]. Es gibt Anzeichen, dass die Verbindung zum Teil noch mit einem oder zwei cis-Isomeren (nach der Reaktionssequenz vermutlich zwischen $\text{C}(7)$ und $\text{C}(8)$ oder $\text{C}(7')$ und $\text{C}(8')$) verunreinigt ist. - MS.: 553 ($M^+ + 1$, 20), 552 (M^+ , 35), 483 (3), 460 (6), 447 (20), 446 (50), 383 (8), 377 (18), 374 (4), 279 (13), 211 (18), 209 (18), 197 (22), 185 (17), 183 (21), 173 (17), 171 (28), 169 (19), 167 (35), 149 (100), 147 (22), 145 (49), 143 (26), 139 (19), 135 (16), 133 (33), 131 (21), 121 (33), 119 (47), 109 (42), 107 (40), 106 (55), 105 (56), 97 (27), 95 (38), 93 (38), 91 (85), 83 (92), 81 (41), 79 (22), 69 (80), 57 (21), 55 (37), 43 (21), 41 (29), 28 (18).

Synthese von 1,2,1',2'-Diepoxy-1,2,1',2'-tetrahydro- ψ , ψ -carotin (X). Zu 152 mg Crocetininaldehyd (VII) (0,51 mmol) und 1,05 g Epoxygeranyl-Wittigsalz (V) (2,12 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren langsam 2 ml frisch zubereitetes 2,2M Natriumäthanolat getropft und 12 bis 16 Std. gerührt.

Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Toluol/Petroläther/Äthanol 50:50:6) zeigte neben entstandenem Diepoxycycopin noch zwei schwache, nicht identifizierte Banden. Zur Aufarbeitung wurde zwischen Äther/Phosphatpuffer (pH=7) verteilt, die mehrmals gewaschene organische Phase getrocknet, eingengt und an 150 g Aluminiumoxid (Aktivität III) mit Toluol chromatographiert. Die Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ergab 90 mg (0,16 mmol, 31%) tiefrotes, kristallines Diepoxycycopin (X), Smp.: 152–155°. - UV./VIS. (Petroläther): 499, 468, 433. - IR. (CHCl_3): u.a. 610m, 630m, 965s, 1330w, 1360w, 1440w, 1600s, 2920m, 2990m, 3690m. - $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 1,27 und 1,33 (je s, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$ und $\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,70 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(3')$); 1,83 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,97 (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,25 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(4')$); 2,73 (t, $J=6,20$, 2 H, H-C(2) und H-C(2')). Der olefinische Bereich von 5,8 bis 6,8 ppm steht im Einklang mit [14]. Signale bei 1,80 und 2,05 ppm sowie eine leichte Aufspaltung des Triplets bei 2,73 ppm deuten darauf hin, dass die Verbindung nicht in reiner all-*trans*-Form vorliegt. - MS.: 569 ($M^+ + 1$, 4), 568 (M^+ , 9), 476 (5), 462 (11), 410 (1), 209 (8), 197 (8), 183 (9), 171 (10), 169 (9), 159 (9), 157 (17), 145 (17), 143 (15), 133 (13), 131 (10), 125 (25), 119 (18), 107 (21), 106 (49), 105 (37), 93 (16), 92 (20), 91 (100), 81 (15), 79 (14), 77 (14), 71 (38), 69 (10), 65 (10), 43 (22), 28 (30).

Synthese von trans-3,7-Dimethyl-6,7-dihydroxy-2-octen-1-ol (XI). Zu einem Gemisch aus 14,3 g Geraniolperoxid (III) (84,4 mmol) in 200 ml THF und 100 ml Wasser wurden unter Rühren 7 ml 8proz. Perchlorsäure getropft [15]. Nach 5 Std. wurde auf Wasser gegossen und 3mal mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde 3mal mit wenig Wasser gewaschen. Das Triol XI ging fast quantitativ in die Wasserphase über, die auf ca. $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingengt wurde. Anschliessend wurde NaCl zugegeben und mehrere Male mit einer Mischung aus Äther und CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt, eine klare, farblose und visköse Flüssigkeit, konnte ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Ausbeute: 8,4 g (44,7 mmol, 53%). - IR. (CHCl_3): u.a. 990s, 1080s, 1160m, 1200–1240m, 1340m, 1375s, 1380s, 1450m, 1760w, 2850–2900s, 3200–3600s, 3600m. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,2 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,65 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,8–2,4 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(3)$); 3,25 (m, 1 H, HO-C(1)); 3,7–4,2 (m, 2 H, HO-C(6) und HO-C(7)); 4,15 (d, $J=7$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 5,45 (t, $J=7$, 1 H, H-C(2)). - MS.: u.a. 170 ($M^+ - 18$, 0,6), 155 (2), 143 (3), 137 (2), 125 (2), 106 (9), 94 (18), 85 (26), 83 (40), 81 (20), 72 (18), 71 (94), 67 (40), 66 (18), 59 (92), 43 (44), 42 (40), 41 (38), 32 (95), 31 (30), 28 (100), 18 (30).

Synthese von trans-6,7-O-Isopropyliden-3,7-dimethyl-6,7-dihydroxy-2-octen-1-ol (XII). Eine Lösung von 12 g 1,2-Dihydroxygeraniol (XI) (63 mmol) in 100 ml reinem Aceton (vorgetrocknetes Aceton) wurde 2 Std. über Kaliumpermanganat unter Rückfluss gekocht, anschliessend destilliert und bis zum Gebrauch über CaCl_2 aufbewahrt) wurde mit ca. 3 g wasserfreiem CuSO_4 versetzt. Anschliessend wurde bei RT. gerührt bis die Lösung tiefblau war (15 bis 48 Std.), zwischen Wasser/Äther verteilt, die organische Phase getrocknet und eingedampft. Die säulenchromatographische Reinigung an der 50- bis 80fachen Menge Kieselgel (Laufmittel: Äther/Äthanol 10:1) ergab 7,9 g (34,7 mmol, 54%) klare, farblose Flüssigkeit. - IR. (CHCl_3): u.a. 860m, 910m, 1000s, 1120s, 1200–1240s, 1370s, 1375s, 1450m, 1660w, 2850–2900s, 3200–3600s, 3600m. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 1,1 und 1,25 (je s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,35 und 1,4 (je s, je 3 H, $-\text{CH}_3$ der Isopropylidengruppe); 1,75 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,6–2,5 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(4)$ und $\text{H}_2\text{C}(5)$); 3,5–3,8 (m, 2 H, HO-C(1) und H-C(6)); 4,2 (d, $J=7$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(1)$); 5,5 (t, $J=7$, 1 H, H-C(2)). - MS.: u.a. 229 ($M^+ + 1$, 0,18), 228 (M^+ , 0,25), 213 (6), 201 (4), 170 (1), 153 (5), 152 (4), 143 (4), 142 (15), 141 (4), 135 (9), 127 (7), 109 (6), 107 (6), 97 (12), 85 (31), 84 (39), 81 (54), 72 (21), 71 (100), 68 (20), 59 (72), 58 (28), 43 (82), 41 (31), 32 (15), 28 (58), 18 (10).

Synthese von trans-6,7-O-Isopropyliden-3,7-dimethyl-6,7-dihydroxy-2-octen-1-yl-chlorid (XIII). Ein Gemisch von 3,1 g geschütztem Geraniol (XII) (13,6 mmol), 4,8 ml HMPA und einer Spatelspitze Triphenylmethan wurde in 14 ml frisch destilliertem Äther gelöst und auf 0° gekühlt. Unter Rühren wurde langsam Methylithium in Äther zugegeben, bis die Lösung tief rot wurde. Anschliessend wurde innert 20 bis 30 Min. 2,8 g frisch umkristallisiertes *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (14,7 mmol) in 14 ml Äther zugegeben. Die Lösung entfärbte sich sofort und wurde dann langsam gelb bis bräunlich. Danach wurde auf RT. erwärmt, 580 mg Lithiumchlorid (13,7 mmol) zugegeben und noch 18 bis 20 Std. weitergerührt. Weisses Lithiumtosylat fiel aus. Das Gemisch wurde auf Wasser gegossen und mehrmals mit Äther extrahiert. Die getrocknete und eingedampfte organische Phase ergab 3,28 g Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an der 80- bis 100fachen Menge Kieselgel (Laufmittel: Petroläther/Äthanol 8:1) und ergab 1,75 g (7,08 mmol, 52%) leicht

gelbliche Flüssigkeit. - IR. (CHCl₃): u.a. 860m, 920s, 1010s, 1120s, 1200-1300s, 1375s, 1380s, 1460m, 1600w, 2880s, 2950s, 3000s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 1,15 und 1,3 (je s, je 3 H, H₃C(8) und H₃C-C(7)); 1,4 und 1,45 (je s, je 3 H, -CH₃ der Isopropylidengruppe); 1,8 (s, 3 H, H₃C-C(3)); 1,6-2,6 (m, 4 H, H₂C(4) und H₂C(5)); 3,6-3,9 (m, 1 H, H-C(6)); 4,2 (d, J=8, 2 H, H₂C(1)); 5,6 (t, J=8, 1 H, H-C(2)). - MS.: u.a. 233/231 (M⁺-15, 9/25), 191/189 (2/5), 174/172 (3/9), 154 (9), 153 (82), 142 (9), 135 (28), 107 (10), 95 (43), 94 (13), 93 (23), 85 (66), 81 (74), 79 (21), 72 (20), 71 (100), 68 (20), 67 (10), 66 (23), 59 (79), 58 (27), 55 (15), 43 (81), 41 (34), 32 (15), 28 (45).

Synthese von trans-6,7-O-Isopropyliden-3,7-dimethyl-6,7-dihydroxy-2-octen-1-yl-triphenylphosphoniumchlorid (XIV). Ein Gemisch von 460 mg des geschützten Geranylchlorids (XIII) (1,86 mmol) und 650 mg Triphenylphosphin (2,49 mmol) in ca. 8 ml Toluol wurde bei 95-100° über Nacht gerührt, anschließend zwischen Äther/Wasser (zweifach destilliert) verteilt und die wässrige Phase lyophilisiert. Die Ausbeute betrug 770 mg (1,51 mmol, 81%) feines weisses Pulver, Smp. 227-228° (Zers.). - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): 1,0 und 1,2 (je s, je 3 H, H₃C(8) und H₃C-C(7)); 1,3 und 1,35 (je s, je 3 H, -CH₃ der Isopropylidengruppe); 1,7 (d, J=6, 3 H, H₃C-C(3)); 1,2-1,9 (m, 4 H, H₂C(4) und H₂C(5)); 3,5 (t, J=7, 1 H, H-C(6)); 4,4-4,8 (m, 2 H, H₂C(1)); 5,3 (m, 1 H, H-C(2)).

Synthese von 1,2-O-Isopropyliden-1,2-dihydroxy-1,2-dihydro-8'-apo-ψ-carotin-8'-al (XV). Zu 74,3 mg geschütztem Wittigsalz XIV (0,15 mmol) und 15 mg Crocetininaldehyd (VII) (0,13 mmol) in 22 ml abs. Äthanol und 6 ml Methylenchlorid wurde bei 0° unter Rühren langsam frisch zubereitete Natriumäthanolat-Lösung (15 mg Natrium=0,65 mmol in 1 ml abs. Äthanol) getropft. Anschließend wurde auf RT. aufgewärmt, 16 bis 20 Std. gerührt, zwischen Äther/Wasser verteilt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Das Gemisch wurde mittels präp. Schichtchromatographie (Laufmittel: Äther/Aceton 8:2) aufgetrennt. Die Ausbeute betrug 33 mg an XV (0,07 mmol, 52% bezogen auf Crocetininaldehyd (VII)). Anschließend wurde aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert. Tieftrote Kristalle, Smp.: 143-145°. - UV./VIS. (Petroläther): 498, 468. - IR. (CHCl₃): u.a. 980s, 1010s, 1160s, 1190s, 1280w, 1375m, 1380m, 1520w, 1560m, 1610s, 1660s, 1740w, 2850-3000m. - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): u.a. 1,13 und 1,24 (je s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,33 und 1,42 (je s, je 3 H, -CH₃ der Isopropylidengruppe); 1,63 (m, 2 H, H₂C(3)); 1,84 und 1,89 (je s, je 3 H, H₃C(18) und H₃C(19')); 1,98 (s, 9 H, H₃C(19), H₃C(20) und H₃C(20')); 2,19-2,46 (m, 2 H, H₂C(4)); 3,6-3,8 (m, 1 H, H-C(2)); 9,43 (s, 1 H, H-C(8')). - MS.: u.a. 490 (M⁺, 22), 475 (3), 432 (2), 398 (1), 384 (1), 326 (2), 259 (10), 211 (11), 209 (15), 197 (20), 195 (15), 185 (25), 183 (18), 173 (13), 171 (23), 169 (18), 159 (21), 157 (36), 145 (41), 143 (35), 133 (31), 131 (27), 119 (45), 107 (36), 105 (52), 93 (40), 91 (57), 81 (33), 71 (95), 69 (22), 59 (50), 55 (32), 43 (75), 41 (35), 32 (76), 28 (100), 18 (15).

Synthese von 1,2-O-Isopropyliden-1,2-dihydroxy-1,2-dihydro-ψ,ψ-carotin (XVI). In gewohnter Weise wurde zu 108 mg Apocarotinal (XV) (0,22 mmol) und 220 mg Geranyl-Wittigsalz (VI) (0,46 mmol) in 8 ml abs. Äthanol und 4 ml CH₂Cl₂ innert 30 bis 40 Min. bei 0° frisch zubereitete Natriumäthanolat-Lösung (35 mg Natrium, 1,52 mmol, in 1 ml abs. Äthanol) getropft. Anschließend wurde 16 bis 20 Std. bei RT. weitergerührt. Der Ansatz wurde zwischen Äther/Wasser verteilt, die organische Phase getrocknet und eingedampft. Das Gemisch wurde säulenchromatographisch vorgereinigt und anschließend mittels präp. Schichtchromatographie (Laufmittel: Petroläther/Toluol/Äthanol 50:50:4) aufgetrennt. Die Ausbeute betrug 55 mg (0,09 mmol, 41% bezogen auf Apocarotinal (XV)). Umkristallisation aus Petroläther/Äthanol ergab tieftrote Kristalle, Smp.: 153-155°. - UV./VIS. (Petroläther): 500, 469, 442. - IR. (CHCl₃): u.a. 980s, 1010m, 1120m, 1280w, 1375s, 1380s, 1450m, 1560w, 1630w, 1720w, 2860-3000s. - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): u.a. 1,14 und 1,26 (je s, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,35 und 1,44 (je s, je 3 H, -CH₃ der Isopropylidengruppe); 1,63 und 1,71 (je s, je 3 H, H₃C(16') und H₃C(17')); 1,70 (m, 2 H, H₂C(3)); 1,84 (s, 6 H, H₃C(18) und H₃C(18')); 1,96 (s, 12 H, H₃C(19), H₃C(20), H₃C(19') und H₃C(20')); 2,10 (s, 4 H, H₂C(3') und H₂C(4)); 2,16 (s, 2 H, H₂C(4)); 3,60-3,76 (m, 1 H, H-C(2)); 5,13 (m, 1 H, H-C(2')). - MS.: u.a. 611 (M⁺, 9), 596 (1), 553 (1), 519 (1), 505 (5), 368 (2), 285 (2), 223 (5), 211 (9), 209 (13), 199 (8), 197 (11), 195 (7), 185 (11), 183 (13), 177 (10), 173 (11), 171 (14), 159 (16), 157 (26), 147 (14), 145 (32), 143 (21), 133 (30), 123 (18), 121 (27), 119 (38), 109 (27), 107 (38), 105 (48), 97 (18), 95 (35), 93 (40), 91 (57), 83 (28), 81 (55), 71 (75), 69 (100), 59 (31), 57 (47), 55 (49), 43 (78), 41 (36), 28 (36), 18 (8).

Synthese von 1,2,1',2'-Di-O-Isopropyliden-1,2,1',2'-tetrahydroxy-1,2,1',2'-tetrahydro-ψ,ψ-carotin (XVII). Zu 1,12 g geschütztem Wittigsalz XIV (2,19 mmol) und 223 mg Crocetininaldehyd (VII) (0,52 mmol) in 60 ml abs. Äthanol/CH₂Cl₂ 5:1 wurde innert ca. 1 Std. unter Rühren bei 0° eine frisch zubereitete Natriumäthanolat-Lösung (230 mg Natrium, 10 mmol, in 5 ml abs. Äthanol) getropft. Anschließend wurde bei RT. während 16 bis 20 Std. weitergerührt. Der Ansatz wurde

zwischen Äther/Wasser verteilt, die organische Phase getrocknet und eingeengt. Die Vorreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petroläther/Toluol/Äthanol 50:50:6). Anschliessend wurde mittels präp. Schichtchromatographie aufgetrennt und die apolarste Komponente aus Petroläther/Äthanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 65 mg XVII (0,09 mmol, 18% bezogen auf eingesetztes Crocetininaldehyd (VII)). Rote Kristalle, Smp.: 158–160°. – UV./VIS. (Petroläther): 500, 468, 440. – IR. (CHCl₃): u.a. 980s, 1005m, 1160m, 1195m, 1280w, 1375s, 1380s, 1450m, 1560w, 1720w, 2850–3000s. – ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): u.a. 1,11 und 1,23 (je s, je 6 H, H₃C(16), H₃C(17), H₃C(16') und H₃C(17')); 1,33 und 1,44 (je s, je 6 H, –CH₃ der Isopropylidengruppen); 1,62 (m, 4 H, H₂C(3) und H₂C(3')); 1,85 (s, 6 H, H₃C(18) und H₃C(18')); 1,96 (s, 12 H, H₃C(19), H₃C(20), H₃C(19') und H₃C(20')); 2,2–2,4 (m, 4 H, H₂C(4) und H₂C(4')); 3,6–3,8 (m, 2 H, H–C(2) und H–C(2')). – MS.: u.a. 685 (M⁺, 15), 670 (1), 627 (1), 593 (2), 579 (9), 285 (5), 224 (10), 211 (10), 209 (18), 197 (19), 195 (14), 185 (12), 183 (20), 173 (12), 171 (20), 169 (16), 159 (19), 157 (33), 145 (39), 143 (28), 133 (25), 131 (19), 127 (30), 125 (27), 121 (17), 119 (37), 107 (32), 106 (41), 105 (50), 93 (33), 91 (81), 81 (32), 71 (100), 69 (20), 59 (42), 55 (19), 43 (55), 32 (15), 28 (51).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Straub, 'Key to Carotenoids', Birkhäuser, 1976.
- [2] G. Britton & T. W. Goodwin, *Phytochemistry* 8, 2257 (1969).
- [3] A. Ben-Aziz, G. Britton & T. W. Goodwin, *Phytochemistry* 12, 2759 (1973).
- [4] G. Britton & T. W. Goodwin, *Phytochemistry* 14, 2530 (1975).
- [5] H. Rønneberg & S. Liaaen-Jensen, IV. Internat. Symp. on Carotenoids, Berne 1975, Abstr. Contributed Papers, S. 53.
- [6] O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller, *Helv.* 39, 463 (1956).
- [7] E. J. Corey, C. U. Kim & Makoto Takeda, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4339.
- [8] G. Stork, P. A. Grieco & M. Gregson, *Org. Synth.* 54, 68 (1974).
- [9] S. Yamada, N. Oh-hashi & K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2557.
- [10] M. Kjøsen, N. Arpin & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* 26, 3053 (1972).
- [11] M. Ito, R. Masahara & K. Tsukida, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2767.
- [12] R. K. Müller & R. Keese, «Grundoperationen der präparativen organischen Chemie», Juris-Verlag, Zürich 1975.
- [13] R. Bonnett, A. A. Spark & B. C. L. Weedon, *Acta Chem. Scand.* 18, 1739 (1964).
- [14] U. Schwieter, G. Englert, N. Rigassi & W. Vetter, *Pure Appl. Chem.* 20, 365 (1970).
- [15] R. J. Anderson, C. A. Henrick, J. B. Siddall & R. Zurflüh, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5379 (1972).