

## 18. Die Synthese von Actinioerythrol, Violerythrin und anderen 2,2'-Dinor-carotinoiden

von Frank Kienzle und Rudolf E. Minder

Pharmazeutische Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, CH-4002 Basel

(20. X. 77)

### The Synthesis of Actinioerythrol, Violerythrin and other 2,2'-Dinor-carotenoids

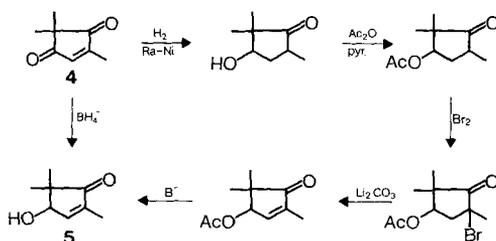
#### Summary

2,2'-Dinor-carotenoids including the naturally occurring actinioerythrol (**1**) and the blue carotenoid violerythrin (**2**), as well as 2,2'-dinor-rhodoxanthin (**25**) and 2,2'-dinor-zeaxanthin (**27**) and others have been obtained by total synthesis.

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Synthese verschiedener 2,2'-Dinor-carotinoide, unter anderem auch über die von Actinioerythrol (**1**) und Violerythrin (**2**) [1]. Die damals beschriebene Synthese führte zwar in guter Ausbeute zu 2,2'-Dinor-canthaxanthin (**3**), eignete sich aber weniger zur Herstellung von **1** und **2**. Im folgenden soll nun ein Weg beschrieben werden, nach welchem nicht nur leicht grössere Mengen von **1** und **2**, sondern auch andere, bis jetzt unbekannte 2,2'-Dinor-carotinoide und ähnliche Verbindungen hergestellt werden können.

Ausgangsmaterial ist 2,2,4-Trimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**4**), für dessen Herstellung einige Vorschriften in der Literatur bekannt sind [2] [3]. Dieses ungesättigte Diketon kann wie in *Schema 1* gezeigt auf zwei Arten in die für die Synthese wichtige Schlüsselverbindung 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-on (**5**) übergeführt werden. Dabei ist der längere Weg wegen seiner hohen Ausbeute der direkten Reduktion vorzuziehen, da letztere nicht selektiv verläuft und das Produkt nur durch umständliche Reinigung zu erhalten ist.

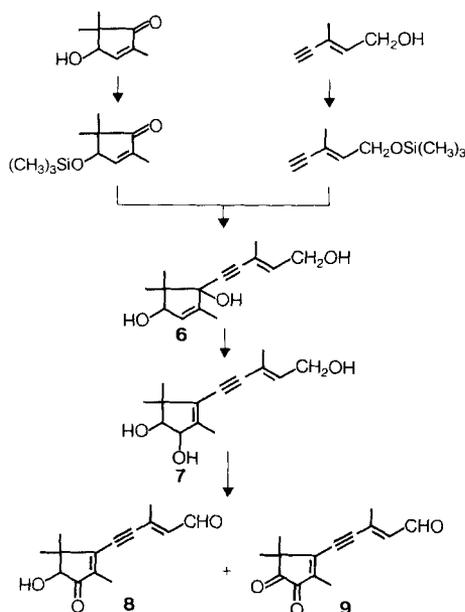
Schema 1



Als nächstes wird die Hydroxygruppe in **5** in Form eines Trimethylsilyläthers geschützt. Grignard-Addition von (*E*)-Trimethyl-[(3-methyl-2-penten-4-ynyl)oxy]silan gibt dann in guter Ausbeute nach alkalischer Aufarbeitung die Trihydroxyverbindung **6** (Schema 2). Die Trimethylsilyläther-Schutzgruppe hat sich in dieser Reaktion am besten bewährt. Andere wie Tetrahydropyranyl- oder IPM-Äther geben bedeutend schlechtere Ausbeuten in der Grignard-Addition.

Eine Allylumlagerung, durchgeführt in Ameisensäure, verwandelt **6** in das isomere Triol **7** (Schema 2). Bei **6** und **7** liegen jeweils Diastereomere gemischt vor, deren Auftrennung sich erübrigt, da in der folgenden Oxydation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) die verschiedenen Isomeren zum gleichen Produkt **8** führen. Neben **8** wird auch in kleinen Mengen das überoxydierte Produkt **9** gefunden. Letzteres wird zum Hauptprodukt beim Verwenden von Mangandioxid anstelle von DDQ.

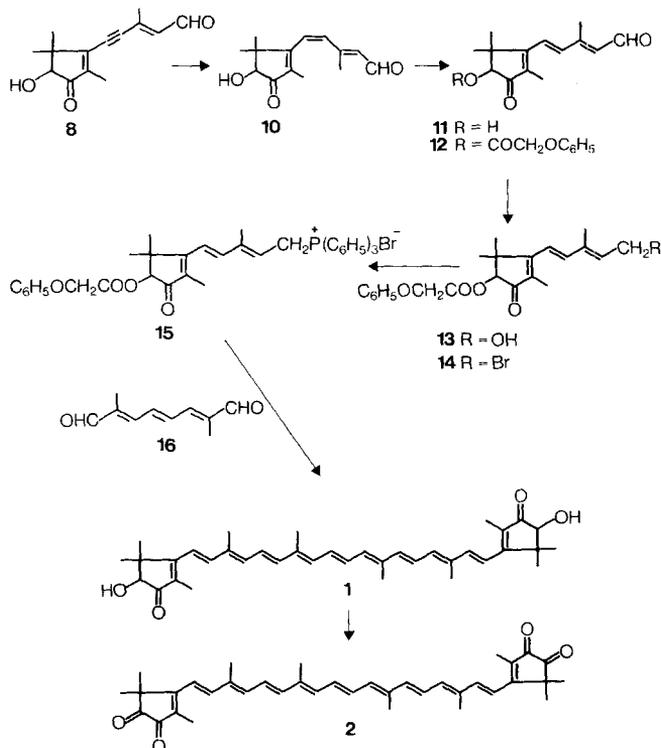
Schema 2



Die Dreifachbindung von **8** wird darauf partiell über Lindlar-Katalysator hydriert (Schema 3). Die intermediär auftretende *cis*-Verbindung **10** ist dabei nur mittels NMR.-Spektroskopie nachweisbar, schon beim Aufarbeiten lagert sie sich zur all-*trans*-Verbindung **11** um. Die Hydroxygruppe wird dann als Phenoxyessigester ( $\rightarrow$  **12**) geschützt, bevor der Aldehyd selektiv mit Natriumborhydrid zum Alkohol **13** reduziert wird. Das bevorzugte Reagens zur Umwandlung ins Bromid **14** ist ein Dimethylsulfid/*N*-Bromsuccinimid-Komplex [4]. Behandlung von **14** mit Triphenylphosphin führt schliesslich zum Phosphoniumsalz **15**. 2 Mol-Äquiv. **15** geben dann in einer Wittig-Olefinierung mit 1 Mol-Äquiv. C<sub>10</sub>-Dialdehyd **16**

Actinioerythrol (**1**), da sich unter den Reaktionsbedingungen (2-Propanol/KOH) gleichzeitig auch die Phenoxyacetylenschutzgruppe abspaltet. Oxydation von **1** mit Mangandioxid gibt quantitativ Violerythrin (**2**) (*Schema 3*).

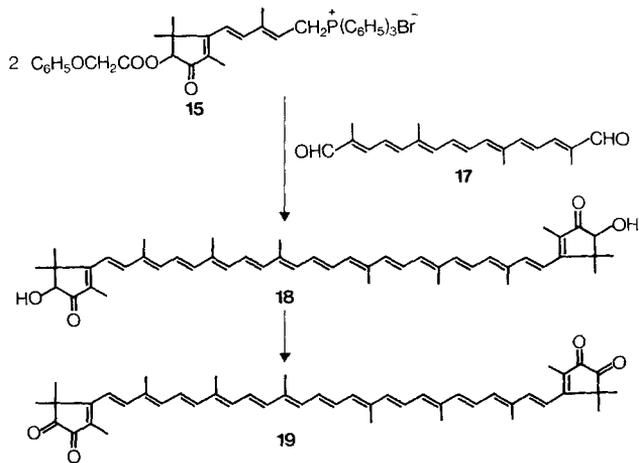
Schema 3



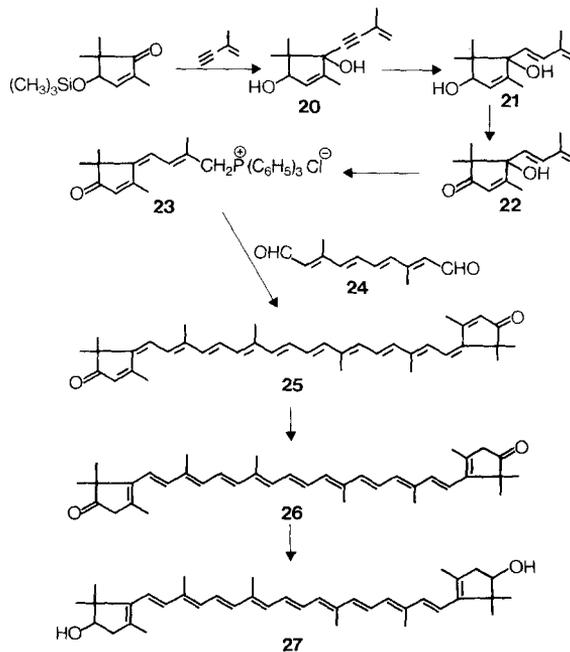
Eine *Wittig*-Olefinierung von 2 Mol-Äquiv. **15** mit Crocetin-dialdehyd (**17**) führt zu **18**, einem 48 Kohlenstoffatome enthaltenden Homologen von **1** (*Schema 4*). Durch Mangandioxidoxydation ist daraus **19**, das entsprechende Homologe von **2**, erhältlich. Die Einführung von zusätzlichen 4 Doppelbindungen hat wie erwartet eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande im sichtbaren Licht zur Folge. Das Absorptionsmaximum von **19** bei 610 nm ist unseres Wissens die langwelligste Absorption, die bis jetzt für ein Carotinoid bekannt ist.

Die Schlüsselreaktion in der Synthese von **1** und **2** ist eine Allylumlagerung. Eine ähnliche Umlagerung kann auch zur Herstellung anderer Nor-Carotinoide herangezogen werden. Ausgangsmaterial ist wiederum der oben erwähnte Trimethylsilyläther von **5**. Eine *Grignard*-Addition von 2-Methyl-1-buten-3-in führt zum diastereomeren Diolgemisch **20** (*Schema 5*). Die Dreifachbindung in **20** kann nun nicht wie im Falle von **8** katalytisch partiell hydriert werden, sondern muss mit Diisobutylaluminiumhydrid zum Diolgemisch **21** reduziert werden. Oxydation mit

Schema 4



Schema 5



Mangandioxid gibt daraus das kristalline Hydroxyketon **22**, welches durch Behandeln mit Triphenylphosphinhydrochlorid in das Phosphoniumsalz **23** umgelagert wird. Wittig-Olefinierung von 2 Mol-Äquiv. **23** mit 1 Mol-Äquiv.  $\text{C}_{12}$ -Dialdehyd **24** gibt 2,2'-Dinor-rhodoxanthin (**25**); (Schema 5). Reduktion von **25** mit

Zink in Eisessig führt zu 2,2'-Dinor-4,4'-dihydrorhodoxanthin (**26**), das mit Diisobutylaluminiumhydrid schliesslich zu 2,2'-Dinor-zeaxanthin (**27**) reduziert wird. Oxydation von **26** mit Selendioxyd gibt ausschliesslich **25** und nicht wie erhofft **2**.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der 2,2'-Dinor-carotinoide mit denjenigen der entsprechenden 6-Ring-Analogen bestätigt auch für die hier neu beschriebenen Verbindungen die schon früher gemachte Beobachtung [1], dass die Absorptionsmaxima der 5-Ring-Carotinoide um *ca.* 20 nm bathochrom verschoben sind (Tabelle 1). Eine mögliche, aber noch nicht bewiesene Erklärung für dieses Phänomen ist die Coplanarität der Cyclopenten-Doppelbindung mit der Polyenkette. Im Falle des Paares Rhodoxanthin/2,2'-Dinor-rhodoxanthin (**25**) ist die Ringdoppelbindung in beiden Verbindungen coplanar mit der Kette; ein grosser Unterschied in der Position des Absorptionsmaximums ist daher bei diesen Verbindungen nicht zu erwarten.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima im sichtbaren Licht

Carotinoid	Absorptionsmaxima (CHCl <sub>3</sub> ) in nm	Ref.
2,2'-Dinor- $\beta$ -carotin	458, 483, 515	a)
$\beta$ -Carotin	465, 493	[5]
2,2'-Dinor-zeaxanthin ( <b>27</b> )	456, 482, 515	
Zeaxanthin	429, 462, 494	[6]
2,2'-Dinor-4,4'-dihydrorhodoxanthin ( <b>26</b> )	454, 481, 514	
4,4'-Dihydro-rhodoxanthin	440, 462, 492	[7]
Actinioerythrol ( <b>1</b> )	490, 518, 550	
Astaxanthin	488	[8]
2,2'-Dinor-rhodoxanthin ( <b>25</b> )	482, 504, 525	
Rhodoxanthin	482, 510, 546	[9]

a) F. Kienzle, unveröffentlicht.

### Experimenteller Teil

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir unserer physikalischen Abteilung, Herrn Dr. K. Steiner danken wir für die selektive Hydrierung von **4**, Herrn Dr. H. Mayer für wertvolle Diskussionen.

*Allgemeines.* Vgl. [1]. Abweichend davon und zusätzlich: Eindampfungen bei 35–40°/15–20 Torr. Angabe der IR.-Spektren in  $\text{cm}^{-1}$ , der UV.-Spektren in nm ( $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ ) und der Massenspektren in *m/e*. Als Essigester wird der Essigsäureäthylester bezeichnet.

*3-Hydroxy-2,2,5-trimethylcyclopentanon.* Eine Lösung von 500 g **4** in 10 l Methanol wurde in Anwesenheit von 150 g Raney-Ni und 80 g pulverisiertem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Wasserstoff gerührt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Dann wurde der grösste Teil des Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand auf 10proz. NaCl-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, abgedampft und der Rückstand i.V. destilliert. Ausbeute: 420 g, Sdp. 78–80°/0,1 Torr.

*3-Acetoxy-2,2,5-trimethylcyclopentanon.* Eine Lösung von 410 g des oben erhaltenen Alkohols in 840 ml Pyridin und 420 ml Essigsäure-anhydrid wurde 24 Std. lang bei RT. gerührt. Dann wurde das Gemisch auf die Hälfte seines Volumens eingedampft, auf Wasser gegossen und mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dann mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert. Ausbeute: 510 g, Sdp. 55°/0,08 Torr.

*4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-on* (5). Zu einer auf 5° abgekühlten Lösung von 188 g des oben erhaltenen Acetates in 375 ml Eisessig und 5 Tropfen 48proz. HBr-Lösung wurden unter Kühlen und Rühren während 1 Std. 170 g Brom in 200 ml Eisessig getropft. Nach weiteren 15 Min. wurde auf Eis/Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft: 270 g rohes Bromid. Ohne weitere Reinigung wurde das rohe Bromid in 2 l DMF gelöst und nach Zugabe von 140 g Lithiumbromid und 200 g Lithiumcarbonat 90 Min. bei 80–90° gerührt. Nach Abkühlung wurde auf viel Wasser gegossen und mit 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 6 gestellt. Dann wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Die mit Wasser gewaschene organische Phase wurde getrocknet und eingedampft: 190 g rohes 4-Acetoxy-2,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-on. Das rohe Produkt wurde in 1 l Methanol gelöst, mit 190 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 500 ml Wasser versetzt und 90 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde auf 10proz. NaCl-Lösung gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert: 96 g 5, Sdp. 60–64°/0,2 Torr. - IR. (flüssig): starke Banden bei 3458, 1702, 1645, 1155, 1059, 1000, 975, 888. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,10 (d, 6 H); 1,72 (s, 3 H); 3,33 (d, 1 H); 4,48 (d, 1 H); 7,09 (s, 1 H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140,18) Ber. C 68,55 H 8,63% Gef. C 68,17 H 8,59%

*2,5,5-Trimethyl-4-(trimethylsilyloxy)-2-cyclopenten-1-on*. Zu einer Lösung von 96 g 5 in 600 ml trockenem Äther und 84 g Triäthylamin wurden unter Rühren bei 0–5° 80 ml Chlortrimethylsilan getropft. Nach 4 Std. wurde auf Eis/Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert: 120 g, Sdp. 63–66°/2 Torr.

(*E*)-1-(5-Hydroxy-3-methyl-3-penten-1-ynyl)-2,2,5-trimethyl-4-cyclopenten-1,3-diol (6). Zu einer aus 24,3 g Magnesiumspänen, 119 g Äthylbromid und 500 ml trockenem THF bereiteten Grignardlösung wurden unter Rühren bei RT. 168 g (*E*)-Trimethyl-[(3-methyl-2-penten-4-ynyl)oxy]silan in 200 ml THF getropft. Nach 2 Std. wurden dann während 15 Min. 63 g 2,5,5-Trimethyl-4-(trimethylsilyloxy)-2-cyclopenten-1-on in 120 ml THF zugetropft. Unter Argon wurde über Nacht gerührt. Jetzt wurde auf ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde 1mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch längeres Rühren bei 60°/0,1 Torr von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien befreit. Das so erhaltene Rohprodukt (180 g) wurde in 900 ml Methanol und 200 ml 5proz. KOH-Lösung gelöst. Nach 15 Min. bei RT. wurde auf die Hälfte des Volumens eingedampft, auf Wasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Essigester/Hexan 1:1). 54,5 g öliges 6. Für die Reaktion 6 → 7 ist eine Reinigung nicht nötig.

(*E*)-4-(5-Hydroxy-3-methyl-3-penten-1-ynyl)-3,5,5-trimethyl-3-cyclopenten-1,2-diol (7). Eine Lösung von 1,3 kg rohem, nicht chromatographiertem 6 in 7 l Methylenchlorid und 1,3 l Ameisensäure wurde bei RT. 2 Std. gerührt. Das Gemisch wurde dann 2mal mit Wasser und 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde ohne Trocknung eingedampft und der Rückstand in 3 l Methanol und 3 l Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1 kg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde 1 Std. gerührt. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Essigester/Hexan 3:1 als Laufmittel chromatographisch gereinigt: 430 g teilweise kristallines 7. Eine Probe wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert: Smp. 121–122°.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (236,31) Ber. C 71,16 H 8,53% Gef. C 70,86 H 8,57%

(*E*)-5-(4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-3-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-3-methyl-2-penten-4-inal (8). Eine Lösung von 420 g 7 in 7 l abs. Dioxan wurde mit 1,1 kg DDQ versetzt und unter Argon 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat auf viel Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Essigester/Hexan 2:1): 213,5 g reines 8. Nach Umkristallisation aus Essigester/Hexan, Smp. 109–111°.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (232,28) Ber. C 72,39 H 6,94% Gef. C 72,48 H 7,18%

(*E*)-3-Methyl-5-(2,5,5-trimethyl-3,4-dioxo-1-cyclopenten-1-yl)-2-penten-4-inal (9). Eine Lösung von 2 g 8 in 150 ml Methylenchlorid wurde nach Zugabe von 30 g Mangandioxid 15 Min. gerührt, dann abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde auf Äther/Hexan kristallisiert: 1,4 g 9 von Smp. 100–104°, das dünnstschichtchromatographisch in Essigester/Hexan 1:2 etwas schneller als 8 läuft. 9 zersetzte sich ziemlich schnell bei RT.

(2E,4E)-5-(4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-3-oxo-1-cyclopenten-1-yl)-3-methyl-2,4-pentadienal (**11**). Eine Lösung von 111,5 g **8** in 2 l Essigester wurde in Anwesenheit von 50 g Lindlar-Katalysator unter Wasserstoff geschüttelt. Die Reaktion wurde dabei mittels DC. (Essigester/Hexan 1:1) verfolgt. Nachdem nur noch Spuren von **8** nachgewiesen werden konnten ( $H_2$ -Aufnahme ca. 1,3 Äquiv.), wurde vom Katalysator über *Dicalit* abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt: 93 g teilweise kristallines **11**.

$C_{14}H_{18}O_3$  (234,29) Ber. C 71,77 H 7,74% Gef. C 71,72 H 7,74%

Das ölige Phenoxyacetat **12** wurde in üblicher Weise durch Reaktion von **11** mit Phenoxyessigsäure-chlorid in Pyridin hergestellt.

(2E,4E)-3-Methyl-5-(2,5,5-trimethyl-3-oxo-4-(phenoxyacetoxy)-1-cyclopenten-1-yl)-2,4-pentadien-1-ol (**13**). Zu einer Lösung von 126 g **12** in 1,8 l THF und 12 ml Wasser wurden unter Rühren bei  $-30^\circ$  portionenweise insgesamt 48 g  $NaBH_4$  gegeben. Nach 2 Std. wurde auf ges. NaCl-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt: 98 g öliges **13**.

(2E,4E)-[3-Methyl-5-(2,5,5-trimethyl-3-oxo-4-(phenoxyacetoxy)-1-cyclopenten-1-yl)-2,4-pentadienyl]-triphenylphosphonium-bromid (**15**). In eine Lösung von 117 g *N*-Bromsuccinimid in 2,4 l  $CH_2Cl_2$  wurden bei  $0^\circ$  48 g Dimethylsulfid in 50 ml  $CH_2Cl_2$  während 30 Min. getropft. Unter Rühren bei  $-20^\circ$  wurden während weiteren 30 Min. 166 g **13** in 400 ml  $CH_2Cl_2$  zugetropft und noch 2 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde auf Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (**14**) wurde in 1,2 l Essigester gelöst, mit 130 g Triphenylphosphin versetzt und 20 Std. bei RT. gerührt. Das ausgefallene Phosphoniumsalz **15** wurde abfiltriert, mit Essigester, dann mit Äther gewaschen und längere Zeit i.HV. getrocknet: 250 g, Smp. 165–170°. Trotz langem Trocknen enthielt das Produkt noch Lösungsmittel.

*Actinineriethrol* (**1**). Zu einem unter Argon gerührten Gemisch von 70 g **15** und 3,3 g **16** [10] in 1 l 2-Propanol wurden bei RT. während 5 Std. 40 ml 2N Natriummethylatlösung getropft. Diese langsame und kontrollierte Zugabe (DC.:  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  95:5) war entscheidend, da sonst Nebenprodukte entstanden. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch 20 Std. bei  $0^\circ$  stehen gelassen und das ausgefallene rohe **1** (10,2 g) abfiltriert. Das Filtrat wurde auf Wasser gegossen und mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1 l Methanol aufgeköcht, abgekühlt und nochmals filtriert. So wurden noch weitere 4 g rohes **1** erhalten. Die vereinigten Rohprodukte wurden in Methanol aufgeköcht, abgekühlt und filtriert: 7,2 g reines **1**, Smp. 200–202°. Das Produkt erwies sich in jeder Hinsicht mit früher erhaltenem Material [1] identisch.

*Violerithrin* (**2**). Eine Lösung von 9,5 g **1** in 3 l  $CH_2Cl_2$  wurde mit 200 g Mangandioxid 8 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Filtrerrückstand mit 9 l  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol digeriert und abfiltriert: 7 g **2**, Smp. 253°. Das Produkt war in jeder Hinsicht mit früher erhaltenem Material [1] identisch.

3,3'-(3,7,11,16,20,24-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25-hexacosatridecaenyl)-5,5'-dihydroxy-2,2',4,4,4',4'-hexamethyl-di(2-cyclopenten-1-on) (**18**). Zu einer unter Argon gerührten Lösung von 25 g **15** und 1 g Crocetin-dialdehyd (**17**) in 125 ml 2-Propanol und 125 ml THF wurden während 3 Tagen sehr langsam 12 ml 2N Natriummethylatlösung getropft. Nun wurden 200 ml Methanol zugegeben und das Produkt abfiltriert. Rohes **18** wurde mit Methanol/ $CH_2Cl_2$  3:2 nochmals zerrieben und abfiltriert: 850 mg **18**, Smp. 198–200°. - UV. ( $CHCl_3$ ): 531 (2030), 552 (2400), 590 (1920). - MS.: 700.

4,4'-(3,7,11,16,20,24-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25-hexacosatridecaenyl)-3,3',5,5',5',5'-hexamethyl-di(3-cyclopenten-1,2-dion) (**19**). Eine Lösung von 500 mg **18** in 1,5 l  $CH_2Cl_2$  wurde nach Zusatz von 10 g Mangandioxid 30 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde abfiltriert und auf 50 ml eingeeengt. Diese Lösung wurde mit 750 ml Methanol verdünnt und 310 mg praktisch reines **19**, Smp. 208–209°, abfiltriert. - UV. ( $CHCl_3$ ): 610 (1900). - MS.: 696.

2,2,5-Trimethyl-1-(3-methyl-3-buten-1-yl)-4-cyclopenten-1,3-diol (**20**). Zu einer Grignardlösung aus 2,43 g Magnesiumspänen und 12 g Äthylbromid in 50 ml THF wurden 6,6 g Isopropenylacetylen in 20 ml THF getropft. Nach 2 Std. wurden 10,6 g 2,5,5-Trimethyl-4-(trimethylsiloxy)-2-cyclopenten-1-on in 20 ml THF zugetropft und 20 Std. gerührt. Dann wurde auf ges.  $NH_4Cl$ -Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand in 70 ml Methanol, 150 ml THF und 50 ml 2proz. NaOH-Lösung 30 Min. gerührt. Nach teilweiser Eindampfung wurde auf ges. NaCl-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser ge-

waschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Essigester/Hexan 1:1): 9,7 g (94%) öliges **20**.

(E)-2,2,5-Trimethyl-1-(3-methyl-1,3-butadienyl)-4-cyclopenten-1,3-diol (**21**). Zu einer Lösung von 9,5 g **20** in 350 ml abs. THF wurden bei RT. 45 ml Natrium-bis(2-methoxyäthoxy)aluminiumhydrid (70proz. in Benzol) getropft, gefolgt nach 60 Min. von 100 ml Essigester. Das Gemisch wurde dann auf ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (9,3 g) wurde aus Äther/Hexan umkristallisiert, Smp. 100–102°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208,30) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,94 H 9,79%

(E)-4-Hydroxy-3,5,5-trimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2-cyclopenten-1-on (**22**). Eine Lösung von 8,5 g **21** in 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nach Zugabe von 300 g Mangandioxid 5 Std. gerührt. Dann wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand (7,8 g) wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert, Smp. 120–121°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206,28) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,59 H 8,81%

[2-Methyl-3-(2,5,5-trimethyl-4-oxo-2-cyclopenten-1-yliden)-2-propenyl]-triphenylphosphonium-chlorid (**23**). Eine Lösung von 3,3 g **22** in 40 ml Acetonitril wurde nach Zugabe von 4,35 g Triphenylphosphin und 2 ml konz.  $\text{HCl}$ -Lösung 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde unter starkem Rühren auf 500 ml kalten Äther gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde in Chloroform gelöst, getrocknet und eingedampft: Phosphoniumsalz **23** als glasiger Schaum.

2,2'-Dinor-rhodoxanthin (**25**). Zu einer Lösung von 8,7 g **23** und 630 mg **24** [11] in 100 ml 2-propanol und 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden langsam 7 ml 2N Natriummethylatlösung getropft. Nach 2 Std. wurde auf Wasser gegossen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Methanol kurz erwärmt, abgekühlt und abfiltriert. Das Rohprodukt (920 mg) wurde nochmals in Methanol suspendiert und abfiltriert: 850 mg reines **25**, Smp. 246–247°. - UV. ( $\text{CHCl}_3$ ): 482 (2040), 504 (2470), 525 (2000). MS.: 534.

$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_2$  (534,78) Ber. C 85,35 H 8,67% Gef. C 85,32 H 8,39%

2,2'-Dinor-4,4'-dihydro-rhodoxanthin (**26**). Zu einer Lösung von 1,1 g **25** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 1 ml Eisessig wurden bei RT. während 90 Min. 1 g Zn-Staub gegeben. Nach der letzten Zugabe wurde noch 15 Min. gerührt, dann über *Dicalit* abfiltriert, und das Filtrat 1mal mit Wasser, 1mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 1mal mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet, eingedampft und chromatographisch gereinigt (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther 98:2). Ausbeute an 2mal aus Benzol/Methanol umkristallisiertem **26**: 550 mg, Smp. 216–218°. - UV. ( $\text{CHCl}_3$ ): 454 (1760), 481 (2540), 514 (2170). - MS.: 536.

$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_2$  (536,80) Ber. C 85,03 H 9,01% Gef. C 85,57 H 8,88%

2,2'-Dinor-zeaxanthin (**27**). Zu einer Lösung von 370 mg **26** in 37 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei -20° langsam 4 ml 20proz. Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Toluol getropft. Nach 30 Min. wurden 2 ml Essigester dazugegeben und das Gemisch auf Wasser gegossen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert: 260 mg **27**, Smp. 170–171°. - UV. ( $\text{CHCl}_3$ ): 456 (1440), 482 (1850), 515 (1510). - MS.: 540.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Kienzle & R. E. Minder, *Helv.* 58, 439 (1976).
- [2] H. Stetter & H. J. Sandhagen, *Chem. Ber.* 100, 2837 (1967).
- [3] W. C. Agosta & A. B. Smith, *J. org. Chemistry* 35, 3856 (1970).
- [4] E. J. Corey, C. U. Kim & M. Takeda, *Tetrahedron Letters* 1972, 4339.
- [5] A. Baccarini, F. Bertossi & N. Bagni, *Phytochemistry* 4, 349 (1965).
- [6] A. J. Aasen & S. Liaaen-Jensen, *Acta chem. Scand.* 20, 2322 (1966).
- [7] J. D. Surmatis, A. Walsler, J. Gibas, U. Schwieter & R. Thommen, *Helv.* 53, 974 (1970).
- [8] G. Englert, F. Kienzle, K. Noack, *Helv.* 60, 1209 (1977).
- [9] 'Carotenoids', Ed. P. Karrer & E. Jucker, Elsevier, Amsterdam 1950.
- [10] P. Miller & B. C. L. Weedon, *J. chem. Soc.* 1953, 3294.
- [11] H. Mayer, M. Montavon, R. Rüegg & O. Isler, *Helv.* 50, 1606 (1967).