

273. Carotinoide aus marinen Schwämmen (*Porifera*): Isolierung und Struktur von sieben Hauptcarotinoiden aus *Agelas schmidtii*

von Richard Buchecker, Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und Carter Litchfield

Biochemistry Department, Rutgers University, New Brunswick
NJ-08903, USA

(3.VI.77)

Carotenoids from Marine Sponges (*Porifera*): Isolation and Structure of the Seven Main Carotenoids from *Agelas schmidtii*

Summary

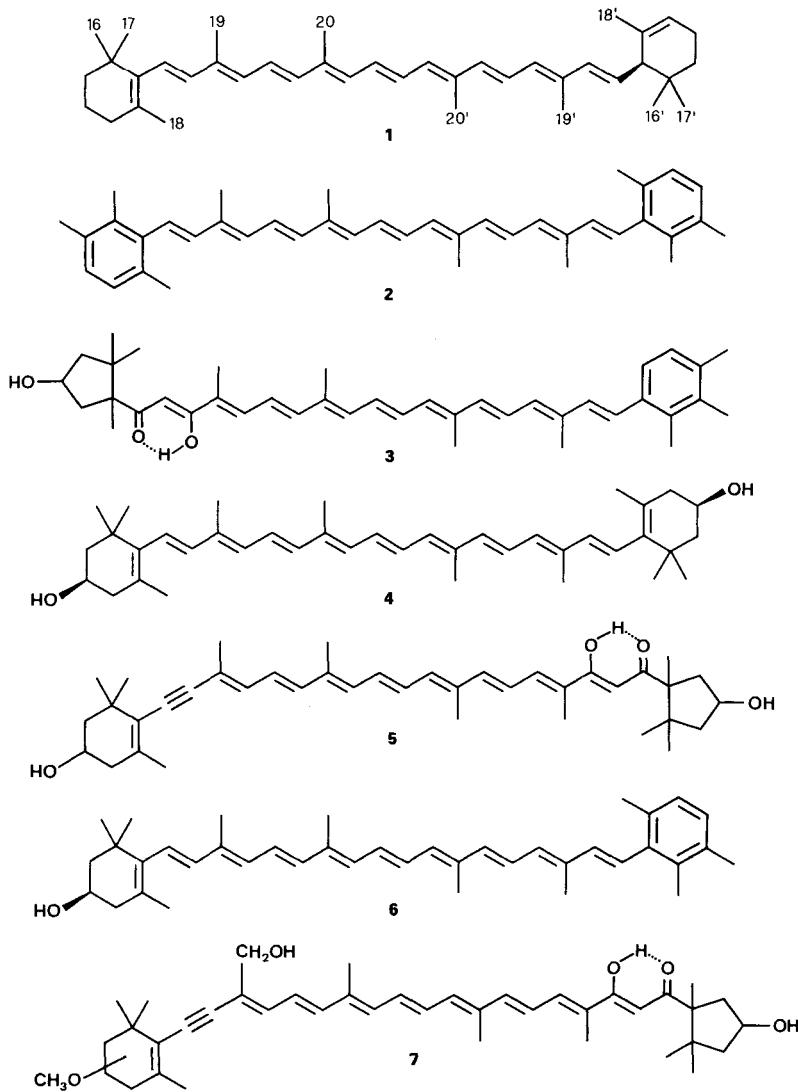
The following carotenoids were identified in the marine sponge *Agelas schmidtii*: α -carotene ((6'R)- β , ε -carotene (**1**)), isorenieratene (φ , φ -carotene (**2**)), trikentriorhodin (3,8-dihydroxy- κ , χ -caroten-6-one (**3**)) and zeaxanthin ((3R,3'R)- β , β -carotene-3,3'-diol (**4**)). In addition, three previously unknown carotenoids called agelaxanthin A, B and C were isolated. Spectroscopical and chemical structure elucidation showed agelaxanthin A to be (3R)- β , φ -caroten-3-ol (**6**) and agelaxanthin C to be a methoxy-19,3',8'-trihydroxy-7,8-didehydro- β , κ -caroten-6'-one (**7**) with the methoxy group at C(2), C(3) or C(4). The limited data on agelaxanthin B were compatible with the structure of a 19-*O*-methyl derivative of agelaxanthin C.

1. Einleitung. - Verglichen mit Pflanzen sind bis heute nur wenige Tierarten eingehend auf ihren Gehalt an Carotinoiden untersucht worden. Die allgemeine Annahme, dass nur autotrophe Organismen Carotinoide *de novo* synthetisieren können, ist noch nicht widerlegt; heterotrophe Organismen nehmen sie aus der Nahrung oder von Symbionten auf, haben jedoch eine oft ausgeprägte Fähigkeit zur strukturellen Umwandlung von Carotinoiden. Innerhalb der Tierwelt besitzen die Meeresschwämme (*Porifera*) eine recht ungewöhnliche Biochemie und sind deshalb auch in bezug auf Carotinoide von Interesse. So liegen bereits eine ganze Reihe älterer Arbeiten vor [1], doch sind bisher nur wenige Arten mit modernen Methoden untersucht worden (vgl. Kap. 3).

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Carotinoide aus *Agelas schmidtii* [2] (Klasse *Demospongiae*) untersucht.

2. Resultate. - In *A. schmidii* liegen alle hydroxylierten Carotine als Ester vor. Sie sind in dieser Form schwer trennbar. Nach Verseifung sind die folgenden sieben Hauptcarotinoide (mit Mengen > 1%) isoliert worden¹⁾: α -Carotin²⁾ (**1**) mit einer Spur β -Carotin³⁾ (15%), Isorenieratin⁴⁾ (**2**, 19%), Trikentriorhodin⁵⁾ (**3**, 25%),

Schema 1



¹⁾ Betreffend Nomenklatur s. [3].

²⁾ (6'R)- β , ϵ -Carotin.

³⁾ β , β -Carotin.

⁴⁾ φ , φ -Carotin.

⁵⁾ 3,8-Dihydroxy- κ , χ -carotin-6-on.

Zeaxanthin⁶) (**4**, 11%) sowie drei bisher unbekannte Carotinoide, hier genannt Agelaxanthin A (13%), Agelaxanthin B (4%) und Agelaxanthin C (13%). Die Identifizierung der bekannten Carotinoide **1-4** erfolgte aufgrund ihrer UV./VIS.- und Massenspektren, spezifischen chemischen Reaktionen (z.B. Acetylierungs- und Silylierungsversuche [4]) sowie durch Co-Chromatographie mit authentischen Proben (ausser bei **3**). Bei α -Carotin (**1**) und Zeaxanthin (**4**) wurde die Chiralität mittels CD.-Spektren sichergestellt.

Trikentriorhodin (**3**) ist bisher erst einmal beschrieben worden [5]. Die Stellung einer Hydroxylgruppe an C(3) ist zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch noch nicht streng bewiesen worden. Ferner ist die absolute Konfiguration von **3** noch unbekannt. Das von uns gemessene CD.-Spektrum stimmt in den Bandenlagen und Vorzeichen der *Cotton*-Effekte gut mit demjenigen von Capsorubin⁷) überein. Das Spektrum von **3** ist allerdings fünf- bis siebenmal weniger intensiv, was auf die unterschiedlichen chromophoren Systeme zurückzuführen sein dürfte. Der Befund weist daher auf vermutlich gleichartige absolute Konfiguration in der κ -Endgruppe von Capsorubin und Trikentriorhodin (**3**) hin. Dies dürfte auch für Mytiloxanthin⁸) (**5**) zutreffen, für das aufgrund biogenetischer Überlegungen (*3R, 3'S, 5'R*)-Chiralität vorgeschlagen wurde [6].

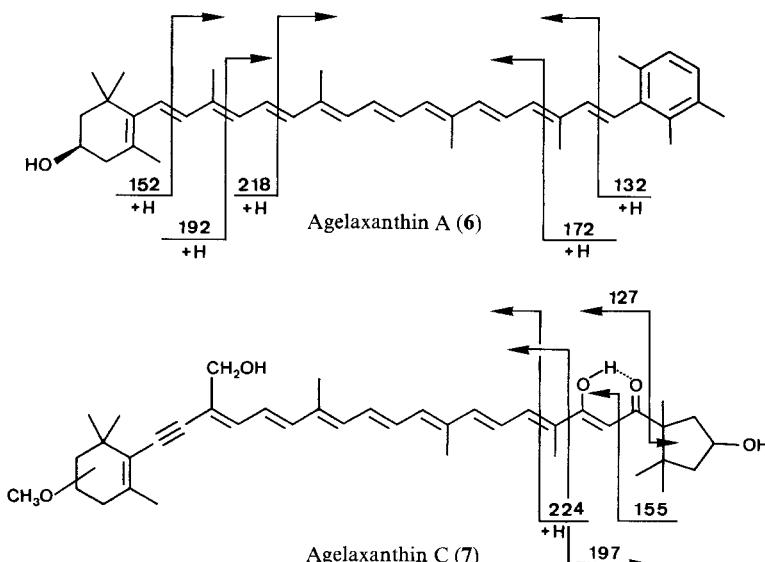
Agelaxanthin A (**6**), dessen Rf im DC. zwischen demjenigen von Isorenieratin (**2**) und Trikentriorhodin (**3**) liegt, hat ein mit β -Carotin identisches VIS.-Spektrum und besitzt somit eine Kette mit neun konjugierten Doppelbindungen und zwei nicht koplanaren Ring-Endgruppen. Gemäss MS. beträgt das Molekulargewicht 548, was $C_{40}H_{52}O$ entspricht. Abspaltung von H_2O im MS. und Bildung eines Monoacetats weisen auf eine primäre oder sekundäre OH-Gruppe hin; durch den Nachweis von zehn Methylgruppen im 1H -NMR.-Spektrum wird die primäre OH-Gruppe ausgeschlossen. Ferner sind Signale von drei aromatischen Methylgruppen und zwei aromatischen Protonen vorhanden, deren chemische Verschiebung und Multiplizität mit veröffentlichten Daten [7] für die φ -Endgruppe (2,3,6-Trimethylphenyl) übereinstimmen. Tatsächlich erscheinen im MS. die für die Trimethylphenylgruppe charakteristischen Fragmente $M^+ - 133$ und m/e 133 (Basispik; Schema 2) [8]. Eine χ -Endgruppe (2,3,4-Trimethylphenyl) kann zusätzlich aufgrund des VIS.-Spektrums von **6** ausgeschlossen werden, da o, o' -Dialkylsubstitution Nichtkoplanarität hervorruft und eine entsprechend starke hypsochrome Verschiebung auftreten sollte. Weitere Fragmente aus $M^+ - 153$ und $M^+ - 193$ weisen auf eine hydroxylierte β -Endgruppe [8]. Die Stellung der Hydroxygruppe ergibt sich aus 1H -NMR.-Spektren aufgrund der chemischen Verschiebungen für die CH_3 -Gruppen. Die Signale der geminalen Methylgruppen (C(16) und C(17)) fallen bei 1,075 ppm zusammen, was typisch ist für eine β -Endgruppe mit $HO-C(3)$ [9]. Bei C(2)- oder C(4)-Substitution sind die chemischen Verschiebungen von $H_3C(16)$ und $H_3C(17)$ stets verschieden [9-11]. Die absolute Konfiguration an C(3) folgt aus dem CD.-Spektrum von **6**. Das Spektrum stimmt mit demjenigen von Zeaxanthin (**4**) überein [12], wobei die Absorptionen allerdings nur halb so intensiv sind (vgl. dazu die ORD.-Additionshypothese bei Carotinoiden [13]).

⁶) (*3R,3'R*)- β, β -Carotin-3,3'-diol.

⁷) (*3S,5R, 3'S, 5'R*)-3,3'-Dihydroxy- κ, κ -carotin-6,6'-dion.

⁸) (*3R, 3'S, 5'R*)-3,3',8'-Trihydroxy-7,8-dihydro- β, κ -carotin-6'-on.

Schema 2. MS.-Fragmentierungen



Daraus folgt für Agelaxanthin A (3*R*)-Chiralität wie für Zeaxanthin [14]. Agelaxanthin A ist somit (3*R*)- β , φ -carotin-3-ol (**6**). Ein Carotin dieser Struktur ist bisher nicht beschrieben worden.

Agelaxanthin C (**7**) ist etwas polarer als Zeaxanthin (**4**). Im Sichtbaren absorbiert **7** bei um 5 nm kürzeren Wellen als Trikentriorhodin (**3**) bei sonst gleichem Kurvenverlauf. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 628, entsprechend der Summenformel C₄₁H₅₆O₅. Fragmente bei $M - 127$, m/e 127 und 109 (= 127-H₂O, Basispik) lassen auf eine hydroxylierte κ -Endgruppe schließen (Schema 2) [15]. Entsprechend erscheinen im ¹H-NMR.-Spektrum Dreiprotonen-Singulette bei 0,85, 1,19 und 1,35 ppm, die für den Trimethylcyclopentanring charakteristisch sind; vgl. [5] [6] [16]. Die beiden Einproton-Singulette bei 5,86 (COCH=COH) und 16,30 ppm (HO eines enolisierten β -Diketons) (vgl. [5] [6]) sowie IR.-Absorptionen bei 3410 (OH cheliert), 1613, 1595 und 1568 cm⁻¹ beweisen, dass **7** eine enolisierte β -Diketon-Funktion enthält, identisch mit derjenigen von Trikentriorhodin (**3**). Eine deutliche IR.-Bande bei 2175 cm⁻¹ ist charakteristisch für ein disubstituiertes Acetylen, und der geringe Einfluss der Dreifachbindung auf das VIS.-Spektrum weist auf ihre endständige Lage hin.

Bei der Reduktion von **7** mit LiAlH₄ entstehen vier Produkte; im VIS.-Spektrum zeigt dasjenige, welches die kurzwelligsten Absorptionen aufweist, eine charakteristische Feinstruktur (λ_{max} 453, 427, 407 nm). Sie ist praktisch identisch mit derjenigen im Absorptionsspektrum des NaBH₄-Reduktionsproduktes von Mytiloxanthin (**5**) [6], vgl. [17].

Acetylierung von Agelaxanthin C (**7**) ergibt ein Diacetat mit entsprechenden Fragmenten im MS. Die chelierte Hydroxygruppe lässt sich wie erwartet nicht acetylieren (NMR.). Im Diacetat ist ein Zweiprotonen-Singulett von ursprünglich 4,40 ppm nach 4,84 ppm verschoben. Diese Tatsache, zusammen mit der An-

wesenheit von nur 9 Methyldoppelbindungen, beweist das Vorhandensein einer Hydroxymethylgruppe.

Wird Agelaxanthin C (7) mit MnO_2 oxydiert, entsteht ein weniger polares Produkt, welches ein um 21 nm bathochrom verschobenes VIS.-Spektrum hat. Das Diacetat bleibt unter den gleichen Bedingungen unverändert. 7 enthält demnach eine primäre Alkoholfunktion. Ihre Lage ergibt sich aus folgenden Überlegungen: OH an C(20) oder C(20') kann wegen des Fehlens einer Abspaltung von Benzylalkohol ($M^+ - 108$) im MS. von 7 ausgeschlossen werden (vgl. [9]); 7 zeigt nur Abspaltung von Toluol; HO-C(19') gäbe durch Spaltung der Doppelbindung C(10')-C(11') im MS. das Fragment-Ion $M^+ - 241$; beobachtet wird jedoch $M^+ - 225$ wie in Trikentriorhodin (3) (vgl. *Schema 2*); HO-C(19') kann ferner ausgeschlossen werden aufgrund der identischen chemischen Verschiebung von H-C(7) in 3 bzw. H-C(7') in 7 und seinem Diacetat. Schliesslich entfällt auch HO-C(18) wegen der grossen bathochromen Verschiebung bei der Oxydation von 7 zum Aldehyd. Erfahrungsgemäss tragen nämlich Carbonylgruppen, welche über die Doppelbindung der β -Endgruppe mit der Kette konjugiert sind, nur ca. 5-9 nm zur Verschiebung bei; vgl. [9]. Die beobachtete starke bathochrome Verschiebung ist hingegen durch Kreuzkonjugation erklärbar [18] [19⁹]. Somit liegt HO-C(19) vor. Ein direkter Nachweis dieser Stellung, z.B. durch Abspaltung von 3-Methylbenzylalkohol aus C(8)-C(14) (vgl. [20]), wird durch die Acetylenbindung verunmöglich. Andererseits kann die intensive Abspaltung von HCO aus M^+ im MS. von 7, nicht aber in demjenigen seines Diacetates, am ehesten mit einer Disproportionierung von Acetylen und benachbarter Hydroxylgruppe erklärt werden¹⁰⁾.

Ein weiteres $^1\text{H-NMR}$ -Singulett bei 3,38 ppm (3 H) sowie das Fragment-Ion $M^+ - 32$ in den Spektren von 7 beweisen die Anwesenheit einer Methoxygruppe an einem sp^3 -C-Atom. Aufgrund der Fragmentierung im MS. kann sie nicht in der κ -Endgruppe enthalten sein (vgl. *Schema 2*). Als Substitutionsort kommen C(2), C(3) und C(4) der β -Endgruppe in Frage. Leider kann das zugehörige Methinproton im NMR. nicht sicher identifiziert werden, sodass die Lage der Methoxygruppe in der β -Endgruppe offen bleibt. Agelaxanthin C besitzt somit die in 7 angegebene Konstitution. Möglicherweise ist die Konfiguration der C(9), C(10)-Doppelbindung *cis*, wie bei anderen Carotinoiden mit endständiger Dreifachbindung [21] oder mit Doppelbindungen, welche mit CH_2OH substituiert sind [22].

Bei Agelaxanthin B, welches etwas weniger polar ist als Zeaxanthin (4), ist wegen der sehr geringen zur Verfügung stehenden Menge eine gültige Aussage über die Konstitution noch nicht möglich. Aus den bei Agelaxanthin C angeführten Gründen ist lediglich die κ -Endgruppe, eine (evtl. zwei) Methoxygruppe und ein Chromophor ähnlich demjenigen von 7 gesichert. Möglicherweise ist Agelaxanthin B das 19-*O*-Methylderivat von Agelaxanthin C (7), eine Vermutung, welche gestützt wird durch die Beobachtung, dass Behandlung von 7 mit $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ zu einem Produkt führt, das chromatographisch von Agelaxanthin B nicht unterschieden

⁹⁾ Oxydation von Loroxanthin (β,ε -carotin-3,19,3'-triol) mit MnO_2 unter den gleichen Bedingungen ergibt eine bathochrome Verschiebung von 25 nm; vgl. auch [20].

¹⁰⁾ Eine nähere Untersuchung dieser diagnostisch vermutlich wertvollen Beobachtung ist wünschenswert.

werden kann. Den gleichen Schluss lässt der Molekularpik bei m/e 642 im MS. von Agelaxanthin B zu.

3. Diskussion. - In allen bis jetzt mit modernen Methoden untersuchten Schwämmen sind Carotinoide mit aromatischen Endgruppen gefunden worden. Dies gilt für *Halichondria panicea* (= *Reniera japonica*) [23] [24], *Tedania digitata* [25], *Trikentrion helium* [5], *Microciona prolifera* [26] und *Agelas schmidii* (diese Arbeit). Sie alle gehören systematisch zur Klasse der *Demospongiae*. Daraus ergibt sich, dass aromatische Carotinoide bei Meeresschwämmen verbreitet vorkommen und möglicherweise für die Klasse der *Demospongiae* charakteristisch sind. Resultate älterer Untersuchungen an Meeresschwämmen [1], bei denen ohne Anwendung von NMR. oder MS. nur nichtaromatische Carotinoide gefunden wurden, sollten daher mit Vorsicht aufgenommen werden.

Von den drei hier erstmals beschriebenen Carotinoiden Agelaxanthin A (6), B und C (7) weist 6 eine Kombination von in der Natur häufig vorkommenden Endgruppen auf. Der damit verwandte Kohlenwasserstoff (β, φ -Carotin) wurde bereits synthetisiert [7] und ist später in photosynthetischen Bakterien gefunden worden [27].

Die Struktur von Agelaxanthin C (7) ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: Die HO-C(8)- κ -Endgruppe ist bisher erst zweimal, nämlich in Mytiloxanthin (5) aus den Muscheln *Mytilus edulis* und *M. californianus* [6] und in Trikentrriorhodin (3) aus dem Schwamm *Trikentrion helium* [5] aufgefunden worden. Methoxygruppen treten bei natürlichen Carotinoiden meist in Endgruppen von acyclischen Carotinoiden auf [28]. Eine Methoxygruppe als Substituent einer cyclischen Endgruppe ist bisher noch nicht nachgewiesen worden¹¹⁾). Neu ist auch die Hydroxylierung einer Kettenmethylgruppe unmittelbar neben einer Acetylenbindung.

Wir danken folgenden Personen und Institutionen: Prof. *W. v. Philipsborn*, Dr. *P. Rüedi* und dipl. chem. *W. Schwotzer* für NMR.-Spektren, Prof. *M. Hesse* und Mitarbeitern für Massenspektren, *H. Frohöfer* und Mitarbeiterinnen für IR.-Spektren, Dr. *H. Reiswig* und Dr. *Ch. Hawkins* für ihre Hilfe beim Sammeln und Identifizieren der Schwämme, dem *Bellairs Research Institute* in Barbados für die zur Verfügung gestellten Tauchgeräte und Laboreinrichtungen und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuche Nr. 2.129-0.74 und 2.525-0.76) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. - UV./VIS.: Spektrophotometer *Beckman Acta III* und Modell 25. CD.: *Roussel-Jouan Dichrograph II*. IR.: Spektrophotometer *Perkin Elmer 257*. $^1\text{H-NMR.}$: *Varian-XL-100-15* mit 620-L-on-line-Computer für Puls-Fourier-Spektren oder *Varian-HA-100-MHz-Spektrometer*. MS.: *CEC* Typ 21-110B (70 eV, 8 kV, Direkteinlass) oder *Varian MAT 711* (70 eV, 8 kV, Direkteinlass). Spektraldaten: UV./VIS. (Lösungsmittel): λ_{max} in nm (ϵ_{max}). IR. (Lösungsmittel): Hauptbanden in cm^{-1} , s = stark, m = mittel, w = schwach. $^1\text{H-NMR.}$ (Lösungsmittel): δ in ppm, TMS = 0 (Multiplizität,

¹¹⁾ Über das Vorkommen eines Äthyläthers (4'-Äthoxy- β, β -carotin-4-on), s. [29]. Eine andere Angabe s. [30]. Beide Befunde können nicht als bewiesen gelten.

Kopplungskonstante J in Hz, Anzahl Protonen, Zuordnung). MS.: m/e (rel. Intensität in %). Papierchromatographie: Zirkularpapier *Schleicher & Schüll* Nr. 287. Dünnschichtchromatographie (DC.): Kieselgelfolien auf Aluminium *Merck* 60 F 254 oder Kieselgelplatten (basisches Kieselgel), hergestellt aus Kieselgel G nach *Stahl* mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z.A. *Riedel-de-Haen/MgO(Ph.H.V.)/CaSO}_4/\text{H}_2\text{O} 30:12:9:3:110 [31] [32]. Präp. DC. auch an Platten mit Kieselgel 60 PF₂₅₄ *Merck* (0,75 oder 2 mm). Säulentrennungen an Fertigsäulen Kieselgel 60 *Merck* in Verbindung mit Pumpe *Ismatec*. Eluierungsmittel: Aceton/Petroläther 30–60° (Aceton/PÄ), Aceton/Hexan (Aceton/He) und Aceton/Ligroin 100–140° (Aceton/Ligr.). Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Alle Arbeiten bei diffusem Licht und unter N_2 . Mengenangaben beziehen sich, falls nichts anderes erwähnt, auf spektrometrische Bestimmungen mit der Basis $E_{1\text{cm}}^{\%} = 2500$.*

Isolierung. – Äste des orange-braunen Schwamms *Agelas schmidii* [2], in 16–22 m Tiefe auf dem Meeresboden ausserhalb der Barbados (West Indies) gewachsen, wurden im August 1976 gesammelt. Nach Entfernen aller Fremdkörper (mit Ausnahme kleiner Fleckchen von *Parazoanthus*, welche <0,3% zur Biomasse beitragen) wurden 1873 g des nassen Gewebes (=312 g trocken) mit Aceton im Mixer zerkleinert. Hierauf wurde filtriert und mit Aceton bis zur Farblosigkeit des Filter-Rückstandes nachgewaschen. Der auf 1000 ml eingeengte Extrakt wurde mit dem gleichen Volumen 10proz. NaCl-Lösung versetzt und 2mal mit Äther extrahiert. Aus der noch rötlichen Wasserphase schieden sich beim Zusetzen von NaCl Tröpfchen aus, welche abgetrennt und in Aceton/Methanol 1:1 gelöst wurden. Die vereinigten Carotinoid-Extrakte wurden hierauf durch Verteilen zwischen Methanol/H₂O 4:1 und Petroläther (30–60°) quantitativ in die Epiphase übergeführt und stark eingeengt. Sie enthielt 36 mg Rohcarotinoide. Die Verseifung erfolgte in Äther/10proz. methanolische KOH-Lösung 1:1 bei RT. Hierauf wurden schwerlösliche, farblose Begleitstoffe (Sterole etc.) durch Abkühlen einer Acetonlösung ausgefällt und abzentrifugiert. Säulenchromatographie des vereinigten Carotinoid-Extraktes an Kieselgel (*Malinckrodt*) mit 2,5–20% Aceton in Hexan ergab sieben Komponenten, welche durch präp. DC., weiteres Fällen von farblosen Begleitstoffen sowie Kristallisation aus wenig Äther in Hexan gereinigt wurden. Es wurden erhalten (Aufzählung nach steigender Polarität):

1. (+)-*a*-Carotin (**1**, 3,5 mg). VIS., CD. und MS. in Übereinstimmung mit Literaturdaten [28]. Identität bei Co-Chromatographie mit authentischem Material. Im DC. auf basischem Kieselgel wurde eine Spur β -Carotin abgetrennt.

2. Isorenieratin (**2**, 4,5 mg). Kristallisiert aus Hexan. VIS. und MS. stimmen überein mit Literaturdaten [28]. Identität bei Co-Chromatographie mit synthetischem Isorenieratin.

3. *Agelaxanthin A* (**6**, 3 mg). Kristallisiert aus Hexan/Äther. – UV./VIS. (Hexan): 477 (110000), 450 (126000), 427 (88000), 277 (19600). – CD. (Äther/Hexan 1:2): 378 (0), 338,5 (+2,3), 312 (0), 284 (–8,9), 263 (0), 248 (+4,5), 219 (0), 217 (–6,9). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,075 (s, 6 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,74 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,98 (s, 9 H, H₃C(19), H₃C(20) und H₃C(20')); 2,08 (s, 3 H, H₃C(19’)); 2,23 (s, 3 H, H₃C(16’)); 2,27 (s, 6 H, H₃C(17') und H₃C(18’)); 3,98 (m, 1 H, H–C(3)); 6,12–6,80 (Vinyl-H); 6,96 (s, 2 H, H–C(3') und H–C(4')). – MS.: 548 (M^+ , 98), 546 (M^+ – 2, 13), 533 (M^+ – CH₃, 2), 530 (M^+ – H₂O, 3), 515 (M^+ – CH₃ – H₂O, 0,5), 469 (M^+ – 79, 4), 456 (M^+ Toluol, 55), 442 (M^+ – Xylol, 16), 415 (M^+ – 133, 4), 395 (M^+ – 153, 4), 390 (M^+ – 158, 9), 375 (M^+ – 173, 3), 355 (M^+ – 193, 4), 329 (M^+ – 219, 6), 173 (60), 157 (51), 133 (100), 119 (53), 105 (43), 91 (81).

In Ac₂O/Pyridin wird Monoacetat gebildet.

4. Trikentriorhodin (**3**, 5,8 mg). Kristallisiert aus Äther/Hexan. – UV./VIS. (Hexan): ca. 505 (ca. 64000), 479 (90000), ca. 460 (ca. 83000), 300 (7000). VIS. (Äther): 472. VIS. (Pyridin): 496. – CD. (Äther/Hexan 1:1): ca. 360 (–0,7), 325 (0), 301 (+1,3), 281 (0), 264 (–1,1), 249 (0), 215 (positive Endabsorption). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,86, 1,19 und 1,35 (3 s, je 3 H, H₃C(16), H₃C(17) und H₃C(18)); 2,00 (s, 9 H, H₃C(19), H₃C(20) und H₃C(20)); 2,07 (s, 3 H, H₃C(19’)); 2,20 und 2,29 (2 s, 3 H bzw. 6 H, H₃C(16), H₃C(17') und H₃C(18’)); 3,50 (m, 1 H, H–C(3)); 5,85 (m, 1 H, H–C(7)); 6,1–6,85 (Vinyl-H); 6,9–7,3 (AB-System, H–C(4') und H–C(5')); 16,30 (s, 1 H, HO–C(8) cheliert). – MS.: 580 (M^+ , 22), 562 (M^+ – H₂O, 4,8), 503 (M^+ – 79, 1,3), 488 (M^+ – Toluol, 4,8), 474 (M^+ – Xylol, 19,5), 456 (M^+ – H₂O – Xylol, 3,4), 453 (M^+ – 127, 1), 447 (M^+ – 133, 1,9), 425 (M^+ – 155, 2,2), 422 (M^+ – 158, 1), 383 (M^+ – 197, 4,5), 355 (M^+ – 225, 3,4), 197 (35), 179 (47), 133 (100), 109 (93), 91 (90).

Aus **3** entsteht mit Ac_2O /Pyridin ein Monoacetat. Reduktion von **3** mit LiAlH_4 ergibt ein Produktgemisch mit **VIS.** (Äther): (467), 448, (425).

5. *Agelaxanthin B* (0,9 mg). Daten werden später veröffentlicht.

6. (–)-*Zeaxanthin* (**4**, 2,5 mg). **VIS.**, **CD.** und **MS.** in Übereinstimmung mit Literaturdaten [28]. Co-Chromatographische Identität mit authentischer Probe. Bildet mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py.}$ ein Diacetat.

7. a) *Agelaxanthin C* (7, 2,9 mg). Kristallisiert aus Äther/Hexan. – **UV./VIS.** (Hexan): *ca.* 491 (70000), 467 (91000), *ca.* 445 (80000), 358 (2800), 286 (5000). **VIS.** (Äther): 467. **VIS.** (Benzol): 469. – **CD.** (Hexan): *ca.* 360 (–0,4), 320 (0), 296 (+0,5), 275 (0), 257 (–0,6), 230 (pos. Endabsorption). – **IR.** (CHCl_3): 3610w (OH frei), *ca.* 3410w (OH cheliert), 3010m, 2965s, 2935s, 2860m, 2175w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1613s, 1595s, 1568s (chelierte $\text{C}=\text{O}$), 1535m, 1415m, 1385m, 1325w, 1295w, 1283w, 1180w, 1125w, 1097m, 1010m, 975s, 950w, 900w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,85, 1,19 und 1,35 (3 s, je 3 H $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$ und $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,15 und 1,21 (2 s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,95, 1,98, 1,99 (total 12 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$ und $\text{H}_3\text{C}(20')$); 3,38 (s, 3 H, CH_3O); 4,40 (s, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$ –OH); 5,86 (s, 1 H, H –C(7')); 6,15–6,90 (Vinyl-H); 16,30 (s, 1 H, HO –C(8') cheliert). – **MS.**: 628 (M^+ , 25), 626 (M^+ – 2, 3), 613 (M^+ – CH_3 , 4,7), 610 (M^+ – H_2O , 6,9), 599 (M^+ – HCO , 11), 596 (M^+ – CH_3OH , 10), 567 (M^+ – HCO – CH_3OH), 536 (M^+ – Toluol, 5,2), 527 (M^+ – 101, 3,7), 501 (M^+ – 127, 1,6), 473 (M^+ – 155, 3,4), 431 (M^+ – 197, 7,3), 403 (M^+ – 225, 6,7), 197 (35), 127 (38), 109 (100).

b) *Agelaxanthin-C-diacetat*. Acetylierung von **7** nach üblicher Methode in Ac_2O /Pyridin und Reinigung durch präp. DC. (Kieselgel, Aceton/Ligr. 1:4). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,85, 1,12, 1,15, 1,18, 1,28 (je s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$, $\text{H}_3\text{C}(16')$, $\text{H}_3\text{C}(17')$, $\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,91 und 1,96 (je s, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(20)$, $\text{H}_3\text{C}(19')$, $\text{H}_3\text{C}(20')$); 2,06 und 2,08 (je s, je 3 H, CH_3CO); 3,38 (s, 3 H, CH_3O); 4,84 (s, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$ –OAc); 5,84 (s, 1 H, H –C(7')); 6,20–6,90 (Vinyl-H); 16,31 (HO –C(8') cheliert). – **MS.**: 712 (M^+ , 9,3), 697 (M^+ – CH_3 , 1), 680 (M^+ – CH_3OH , 2), 670 (M^+ – $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, 2,4), 652 (M^+ – AcOH , 17), 637 (M^+ – CH_3 – AcOH , 5), 620 (M^+ – CH_3OH – AcOH und M^+ – Toluol, 7,4), 605 (8,3), 592 (M^+ – 2(AcOH), 6), 560 (M^+ – CH_3OH – 2(AcOH) und M^+ – CH_3OH – Toluol, 5,4), 545 (5,8), 543 (M^+ – 169, 1,8), 515 (M^+ – 197, 2,2), 483 (M^+ – AcOH – 169, 4,4), 473 (M^+ – 239, 2,2), 455 (M^+ – AcOH – 197, 5,7), 413 (M^+ – AcOH – 239, 8,5), 385 (M^+ – AcOH – 267, 7,1), 179 (81), 109 (100).

c) *Reduktion von Agelaxanthin C*. Ca. 0,05 mg **7** in 1 ml trockenem Äther wurden unter Rühren bei 0° mit 2 Spatelspitzen LiAlH_4 reduziert (30 Min.). Reinigung durch präp. DC. (Kieselgel, Aceton/He 1:1) ergab vier Produkte **a–d** mit zunehmender Polarität. – **VIS.** (Äther): **a**: *ca.* 470, 448; **b**: *ca.* 470, 448; **c**: 453, 427 (*ca.* 407); **d**: 445.

d) *Oxydation von Agelaxanthin C*. Ca. 0,05 mg **7** in 0,5 ml Aceton wurden im Durchlauf durch eine mit basischem MnO_2 [33] gefüllte (2 cm) Pasteurpipette oxydiert. Reinigung durch präp. DC. (Kieselgel, Aceton/He 2:3). – **VIS.** (Hexan): 488.

Gleiche Behandlung von Trikentriorhodin (**3**) oder Agelaxanthin-C-diacetat mit MnO_2 ergab keine Veränderung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Karrer & E. Jucker, 'Carotenoids', Elsevier Verlag, London 1950, S. 88.
- [2] J. B. Lewis, Canad. J. Zool. 43, 1049 (1965).
- [3] IUPAC, Pure appl. Chemistry 41, 407 (1975).
- [4] S. Liaaen-Jensen & A. Jensen, Methods Enzymol. 23, 586 (1971).
- [5] M. Aguilar-Martinez & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. B28, 1247 (1974).
- [6] A. Khare, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, Tetrahedron Letters 1973, 3921.
- [7] R. D. G. Cooper, J. B. Davis & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. 1963, 5637.
- [8] C. R. Enzell, G. W. Francis & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 23, 727 (1969).
- [9] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieger in O. Islers, 'Carotenoids', Birkhäuser Verlag, Basel 1971, S. 189.
- [10] H. Kjøsen, N. Arpin & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 26, 3053 (1972).

- [11] *R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen, G. Borch & H. Siegelman*, Phytochemistry 15, 1015 (1976).
- [12] *R. Buchecker*, Dissertation, Universität Zürich 1972, S. 50.
- [13] *L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs & G. Tóth*, J. chem. Soc. C 1969, 2527.
- [14] *T. E. de Ville, M. B. Hursthouse, S. W. Russell & B. C. L. Weedon*, Chem. Commun. 1969, 1311.
- [15] *H. Budzikiewicz, H. Brzezinka & B. Johannes*, Mh. Chem. 101, 579 (1970).
- [16] *M. E. Barber, L. M. Jackman, C. K. Warren & B. C. L. Weedon*, Proc. chem. Soc. 1960, 19.
- [17] *R. Rüegg, M. Monavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwietter & O. Isler*, Helv. 42, 854 (1959).
- [18] *O. Puntervold & S. Liaaen-Jensen*, Acta chem. scand. B 28, 1096 (1974).
- [19] *G. Britton, H. C. Malhotra, R. K. Singh, T. W. Goodwin & A. Ben-Aziz*, Phytochemistry 15, 1749 (1976).
- [20] *K. Aitzetmüller, H. H. Strain, W. A. Svec, M. Grandolfo & J. J. Katz*, Phytochemistry 8, 1761 (1969).
- [21] *B. C. L. Weedon*, Rev. pure appl. Chemistry (Australia) 20, 51 (1970).
- [22] *A. J. Aasen & S. Liaaen-Jensen*, Acta chem. scand. 21, 2185 (1967).
- [23] *M. Yamaguchi*, Bull. chem. Soc. Japan 31, 739 (1957); *idem*, ibid. 30, 979 (1957); *idem*, ibid. 31, 51 (1958).
- [24] *T. Hamasaki, N. Okukado & M. Yamaguchi*, Bull. chem. Soc. Japan 46, 1884 (1973).
- [25] *N. Okukado*, Bull. chem. Soc. Japan 48, 1061 (1975).
- [26] *C. Litchfield & S. Liaaen-Jensen*, unveröffentlichte Resultate.
- [27] *S. Liaaen-Jensen*, Acta chem. scand. 19, 1025 (1965).
- [28] *O. Straub*, 'Key to carotenoids', Birkhäuser Verlag, Basel 1976.
- [29] *B. Czeczuga*, Marine Biol. 28, 95 (1974).
- [30] *M. S. Bamji & N. I. Krinsky*, Biochim. biophys. Acta 115, 276 (1966).
- [31] *A. Hager & T. Bertenrath*, Planta 58, 564 (1962).
- [32] *A. G. Andrewes*, Acta chem. scand. B 28, 137 (1974).
- [33] *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. H. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker*, J. chem. Soc. 1952, 1094.