

**284. Eine Suche nach 3'-Epilutein (= (3R,3'S,6'R)- $\beta$ , $\varepsilon$ -Carotin-3,3'-diol) und 3',*O*-Didehydrolutein (= (3R,6'R)-3-Hydroxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -carotin-3'-on) in Eigelb, in Blüten von *Caltha palustris* und in Herbstblättern**

von Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(1.X.79)

**Search for the Presence in Egg Yolk, in Flowers of *Caltha palustris* and in Autumn Leaves of 3'-Epilutein (= (3R,3'S,6'R)- $\beta$ , $\varepsilon$ -Carotene-3,3'-diol) and 3',*O*-Didehydrolutein (= (3R,6'R)-3-Hydroxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -carotene-3'-one)**

*Summary*

3',*O*-Didehydrolutein (= (3R,6'R)-3-hydroxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -carotene-3'-one; **2**) has been detected in egg yolk and in flowers of *Caltha palustris*. This is the first record for its occurrence in a plant. The compound shows a remarkable lability towards base; therefore, it may have been overlooked til now, because it is destroyed under the usual conditions of saponification of the carotenoid-esters. One of the many products formed from **2** with 1% KOH in methanol has been purified and identified as the diketone **3** (= (3R)-3-hydroxy-4',12'-retro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-3',12'-dione). The identification of this transformation product from lutein might throw a new light on the metabolism of this important carotenoid in green plants.

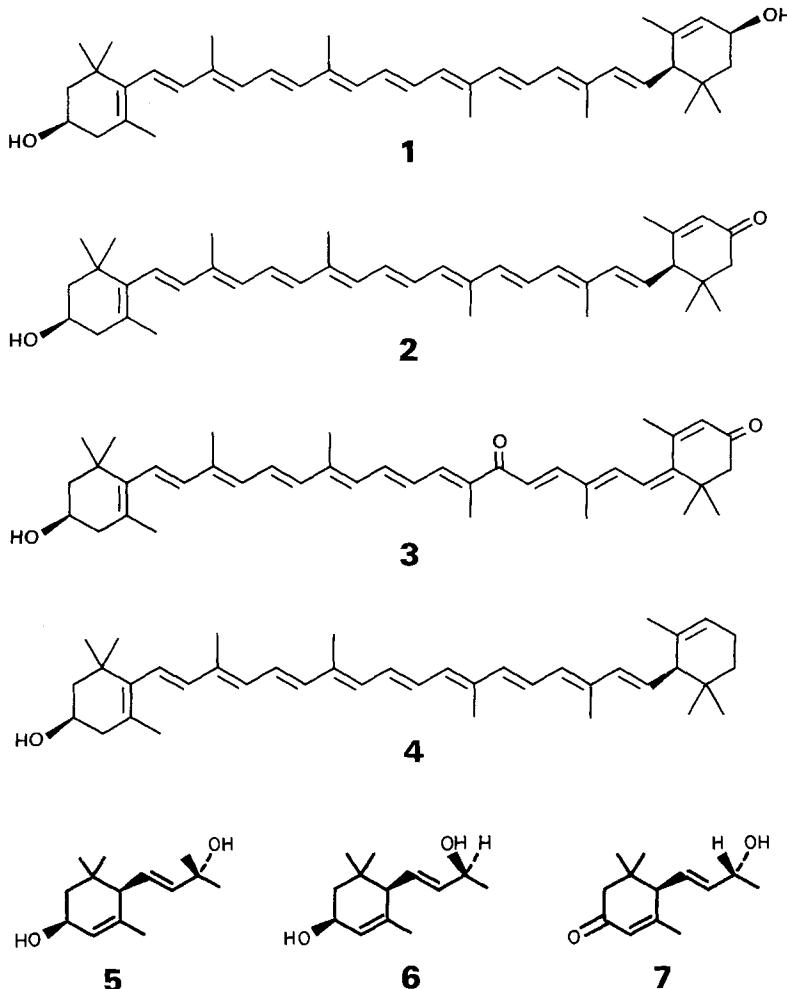
3'-Epilutein (= (3R,3'S,6'R)- $\beta$ , $\varepsilon$ -carotene-3,3'-diol; **1**) was not detected in egg yolk, but is present besides lutein in flowers of *C. palustris*, thus confirming an earlier report of the occurrence of an isomeric (possibly epimeric) lutein ('calthaxanthin') in that plant [21].

We were not able to detect even traces of **1** or **2** in the carotenoid fraction from autumn leaves of *Prunus avium* (cherry), *Parrotia persica*, *Acer montanum* (maple) and yellow needles of *Larix europaea* (larch).

$\alpha$ -Cryptoxanthin (**4**), a very rare carotenoid, was isolated in considerable quantity for the first time from flowers of *C. palustris*.

**1. Die Suche nach epimeren Luteinen**, insbesonders nach 3'-Epilutein (**1**) und 3',*O*-Didehydrolutein («Ketolutein»; **2**) ist aus folgenden Gründen aktuell geworden: *a*) 3'-Epilutein, das erst vor kurzem rein dargestellt und voll charakterisiert worden ist [1], lässt sich mit den älteren (und auch heute noch oft verwendeten) chromatographischen und spektroskopischen Nachweisverfahren kaum vom Lutein unterscheiden; *b*) die Chiralität von C(3) in «normalem» Lutein (=Xanthophyll) aus Chloroplasten ist derjenigen von Zeaxanthin entgegengesetzt (Chiralität von Zeaxanthin s. [2], von Lutein s. [3]); *c*) das sog. Lutein in Gold-

Schema



fischen hat sich als 3'-Epilutein erwiesen [1], und das in Fischen und Insekten verbreitet auftretende  $\alpha$ -Doradexanthin ist das 4-Oxo-derivat von **1** [1]; *d*) die Biogenese des im Tierreich weitverbreiteten (3*S*,3'*S*)-Astaxanthin (Chiralität s. [4]) muss, sofern sie von (3*R*,3'*R*)-Lutein ausgeht, eine Inversion an C(3') umfassen (Diskussion s. [1]); *e*) 3',*O*-Didehydrolutein (**2**), das ebenfalls erst vor kurzem rein dargestellt und voll charakterisiert worden ist [1] [5], erwies sich als sehr *alkalilabil* und wird demzufolge bei der sehr häufig angewendeten alkalischen Verseifung von Carotinoidextrakten verändert und abgebaut und entzieht sich somit einem Nachweis; *f*) die Verbindung **2** ist als mögliches Zwischenprodukt in der Biogenese von **1** und (3*S*,3'*S*)-Astaxanthin postuliert worden [1]; *g*) bei den  $\epsilon,\epsilon$ -Carotin-3,3'-diolen sind Epimere bei den Chiriquixanthinen [**6**] und Tunaxanthin [**7**] beobachtet worden.

Aus diesen Gründen folgt, dass alle bisherigen Nachweise von «Lutein» in Tieren, tierischen Produkten und möglicherweise auch in einigen Pflanzen einer sorgfältigen Überprüfung mit modernen Methoden bedürfen.

**2. 3',O-Didehydrolutein (2) als neuer Bestandteil der Carotinoidfraktion im Eigelb.** - Eigelb ist seit den frühen Untersuchungen von *Städeler* [8], *Willstätter & Escher* [9] sowie von *Kuhn et al.* [10] oft auf seinen qualitativen und quantitativen Gehalt an Carotinoiden untersucht worden<sup>1)</sup>. *Willstätter & Escher*, die den Hauptfarbstoff erstmals kristallisieren konnten, nannten ihn *Lutein* und betonten seine deutliche Verschiedenheit von *Xanthophyll* aus Chloroplasten (d.h. aus grünen Pflanzen). Auf die geringere positive Drehung von Lutein wiesen erstmals *Karrer & Helfenstein* hin [13]. In der Folge gelang *Kuhn et al.* [10] der Nachweis von Zeaxanthin (mit negativer Drehung) im Lutein aus Eigelb<sup>2)</sup>. Mit der damals angewendeten, noch ganz unzureichenden Analytik, wäre ein Nachweis von 3'-Epilutein im Gemisch von Lutein (*Xanthophyll*) nicht möglich gewesen<sup>3)</sup>.

Unsere Untersuchung von 50 Eidottern aus frischen Landeiern wurde wegen der Alkalilabilität von **3** unter Vermeidung eines jeden Verseifungsschrittes durchgeführt. Die genauere Überprüfung ergab das Vorliegen von 2 mg Canthaxanthin ( $\beta, \beta$ -Carotin-4,4'-dion), 2,3 mg 3',O-Didehydrolutein (= (3R,6'R)-3-Hydroxy- $\beta, \epsilon$ -carotin-3'-on; **2**) und 22 mg Lutein (= (3R,3'R,6'R)- $\beta, \epsilon$ -Carotin-3,3'-diol). Ein weiteres Carotinoid (0,3 mg) mit  $\lambda_{\max}$  443 nm konnte bisher nicht identifiziert werden. 3'-Epilutein (**1**) wurde nicht gefunden.

3',O-Didehydrolutein (**2**) ist damit eindeutig als Naturstoff nachgewiesen<sup>4)</sup>. Canthaxanthin kann möglicherweise aus Futterzusätzen stammen, für **2** ist dies weniger wahrscheinlich. Seine Entstehung aus Lutein durch eine Dehydrierungsreaktion erscheint uns plausibler.

**3. Verhalten von 3', O-Didehydrolutein gegenüber Alkali.** - Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von **2** mit 10proz. methanolischer KOH (1:1), wie sie üblicherweise zur Verseifung von Carotinoidesten angewendet wird, verschwindet **2** innerhalb von 3 Std. praktisch vollständig. An seiner Stelle ist eine ganze Palette polarer Produkte, darunter ein Hauptprodukt mit etwas höherer Polarität als **2**, zu finden. Die Ausbeute an diesem Produkt kann durch Verwendung von

<sup>1)</sup> Ältere Literatur ist zusammengefasst in [11], neuere in [12].

<sup>2)</sup> *Kuhn et al.* [10] haben in der Folge die Carotinoide Lutein (aus Eigelb) und Xanthophyll (aus Chloroplasten) aufgrund von Schmelzpunkt-, Rotations- und Spektrenvergleichen als identisch befunden und vorgeschlagen, für diese Substanz nur mehr die Bezeichnung *Lutein* zu verwenden. Den Begriff «Xanthophyll» schlugen sie als Gruppenbezeichnung für oxygenierte Carotinoide vor (damals waren bekannt: Lutein (=Xanthophyll), Zeaxanthin, Violaxanthin, Fucoxanthin). *Karrer* hat sich diesem Vorschlag, da er der Prioritätsregel klar widersprach, stets widersetzt (vgl. [11] [14] [15]). Trotzdem hat sich, besonders in der angelsächsischen Literatur, der *Kuhnsche* Vorschlag durchgesetzt. Die Möglichkeit, dass Lutein aus Eigelb mit 3'-Epilutein vermischt ist oder sogar die Hauptkomponente darstellt, hätte der Diskussion um die Bezeichnung allerdings einen neuen und unerwarteten Aspekt verliehen.

<sup>3)</sup> Dies betrifft allerdings auch alle uns bekannten neueren Untersuchungen an den Carotinoiden aus Eigelb.

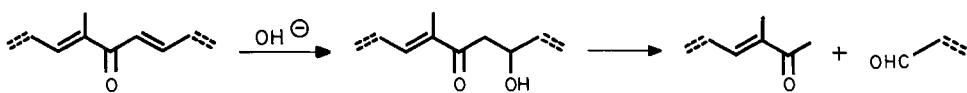
<sup>4)</sup> Die Konstitution eines 3-Hydroxy- $\beta, \epsilon$ -carotin-3'-ons wird für das sogenannte *Philosamia cynthia* angegeben [16]. Da keine chiroptischen Daten angegeben sind, ist die Identität dieses Carotinoids mit **2** nicht gesichert.

1proz. methanolischer KOH während 6 Std. bedeutend verbessert werden. Durch wiederholte Chromatographie an präparativen Kieselgelplatten wurde eine scheinbar einheitliche Substanz erhalten, die jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus folgenden Gründen ordnen wir dieser Verbindung Struktur **3** zu: Aus dem MS. folgt ihr MG 580. Die an C(3) hydroxylierte  $\beta$ -Endgruppe kann aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den Signalen bei 1,08 und 1,73 ppm für die  $\text{CH}_3$ (16,17) und  $\text{CH}_3$ (18) hergeleitet werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man die entsprechenden Signale bei 28,7, 30,2 und 21,6 ppm. Auch ist die Verbindung unter Standardbedingungen acetylierbar. Sie weist im CD.-Spektrum bei 280 nm einen schwachen, negativen, durch das Chiralitätszentrum an C(3) bedingten Cotton-Effekt auf. Aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum geht ferner hervor, dass die Verbindung 2 Carbonylgruppen enthält (Signale bei 192,7 und 200,2 ppm). Im IR.-Spektrum erscheinen diese Gruppen bei 1658 und 1575  $\text{cm}^{-1}$  mit Schultern bei 1633 und 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Während die Lage der ringständigen Carbonylgruppe aus der Struktur der Ausgangssubstanz folgt, kann die Stellung der neuen aus dem UV./VIS.-Spektrum geschlossen werden: Das Maximum ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig ( $\lambda_{\text{max}}$  in Äther 434, in Methanol 451, in Chloroform 458 nm) und die Hauptbande weist keine Feinstruktur auf; folglich liegt eine konjugierte Carbonylgruppe vor (vgl. z. B. 7,10-Dihydro- $\beta,\beta$ -carotin-10-on [17]). Nach Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  oder DIBAH wird ein polares Hauptprodukt mit  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther) 395, 375 und 339 nm erhalten, was einem Chromophor von 6 konjugierten Doppelbindungen plus eine  $\beta$ -Endgruppe entspricht. Die durch Reduktion der konjugierten Carbonylgruppe entstandene allylische OH-Gruppe lässt sich mit etwas HCl in Chloroform leicht eliminieren. Dabei tritt Verschiebung des Hauptmaximums um 104 nm auf! Wir schliessen auf die Bildung einer *retro*-Struktur in **3** durch Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit demjenigen von Rhodoxanthin (4',5'-Didehydro-4,5'-*retro*- $\beta,\beta$ -carotin-3,3'-dion [18]). Aus der Tatsache, dass die Signale der Protonen an C(16',17'), C(18') und C(2') im Verhältnis von ca. 1:1 verdoppelt sind, muss zudem auf ein (*Z*)-6'- und (*E*)-6'-Isomerengemisch geschlossen werden, welches wir nicht zu trennen vermochten.

Aus den genannten Daten geht hervor, dass das durch Alkalieinwirkung auf **2** gebildete Produkt Struktur **3** hat (= (3*R*)-3-Hydroxy-4',12'-*retro*- $\beta,\beta$ -carotin-3',12'-dion); bezüglich der Geometrie der Doppelbindungen können wir jedoch noch keine genauen Angaben machen.

Die Bildungsweise von **3** aus **2** ist noch unklar. Möglicherweise wird sie durch Peroxydierung an C(6') eingeleitet oder sie erfolgt an einem durch Deprotonierung von H-C(6') erzeugten mesomeren Carbanion durch Oxydation zum entsprechenden Carbokation mit nachfolgender Addition von  $\text{OH}^\ominus$  an C(12) des konjugierten Ketons und Dehydrierung des so gebildeten sekundären Alkohols. Da das Nucleophil grundsätzlich auch an anderen Stellen des konjugierten Systems eintreten kann, erklärt sich daraus möglicherweise die grosse Zahl von Nebenprodukten.

Die leicht erfolgende Oxydierbarkeit von **2** legt den Gedanken nahe, dass Lutein auch *in vivo* über **2** und **3** oder ein Isomeres davon abgebaut werden könnte:



Produkte dieser Retroaldolspaltung wären Apocarotinone und Apocarotinale.

**4. Die Carotinoide von *Caltha-palustris*-Blüten.** – In einer älteren Untersuchung haben *Karrer & Jucker* [19] die folgenden Carotinoide identifiziert:  $\beta, \varepsilon$ -Carotin (=  $\alpha$ -Carotin),  $\beta, \beta$ -Carotin, Xanthophyll (= Lutein) als Hauptfarbstoff, Xanthophyllepoxyd (= Luteinepoxyd) sowie Trollixanthin (= Neoxanthin [20]). Aufgrund von chromatographischen Untersuchungen kamen später *Dabbagh & Egger* zum Schluss, dass der Hauptfarbstoff Lutein zwar äusserst ähnlich, jedoch nicht damit identisch sei [21]. Sie nannten ihn Calthaxanthin und schlugen aufgrund einiger Mikroteste und ohne spektrale Informationen Epimerie an C(3') vor.

Wir haben aus 950 g frischen Blüten die Carotinoide erneut isoliert und folgende identifiziert:  $\alpha$ -Kryptoxanthin ((3R,6'R)- $\beta, \varepsilon$ -Carotin-3-ol; **4**, 36,7 mg); 3',O-Didehydrolutein (**2**; 3,9 mg); Lutein (77,8 mg); 3'-Epilutein (**1**; 134,9 mg)<sup>5)</sup>.

Die Verbindungen **1** und **2** erwiesen sich in spektroskopischer und chiroptischer Hinsicht als identisch mit den früher hergestellten Verbindungen [1]. Damit ist auch der überraschende Befund von [21] bestätigt. Durch die zusätzliche Isolierung von **2** gewinnt unsere Hypothese, dass die Epimerisierung von Lutein zu **1** über eine Dehydrierungs-Hydrierungsstufe verläuft, einiges an Wahrscheinlichkeit. Das Vorkommen von  $\alpha$ -Kryptoxanthin (**4**) ist im Zusammenhang mit den übrigen  $\beta, \varepsilon$ -Carotinderivaten von Interesse. Es ist zudem ein recht seltenes Carotinoid<sup>6)</sup>. Seine Chiralität wurde von *Bartlett et al.* [25] mit Hilfe der ORD-Additionshypothese der in ihrer Chiralität bekannten Endgruppen abgeleitet. Tatsächlich stimmt die CD-Kurve von **4** praktisch mit derjenigen von Lutein und 3'-Epilutein (**1**) [1] [3c] [26] überein; damit kann auf gleiche Chiralität von C(3) und C(6') in **4** wie in Lutein geschlossen werden (erfahrungsgemäss übt ein Substituent an C(3') keinen wesentlichen Einfluss auf die CD-Kurve aus [3c] [1])<sup>7)</sup>.

**5. Versuche, 3'-Epilutein in vergilbten Blättern aufzufinden.** – Aus «sun-cured» griechischem Tabak sind von *Behr et al.* [28] vor kurzem (3S,6R,9R)- und (3S\*,6R\*,9S\*)-4,7-Megastigmadien-3,9-diol (**5** bzw. **6**) zusammen mit (6R,9R)-9-Hydroxy-4,7-megastigmadien-3-on (**7**) isoliert worden. Falls diese Verbindungen Carotinoidmetaboliten darstellen, ist anzunehmen, dass sie von 3'-Epilutein (**1**) bzw. 3',O-Didehydrolutein (**2**) stammen oder sich aus Lutein während des Trocknungsprozesses gebildet haben. In diesem Zusammenhang sind wir der Frage nachgegangen, ob **1** und **2** nicht auch während der herbstlichen Verfärbung von Blättern und Nadeln aus Lutein gebildet werden<sup>8)</sup>. Zur Untersuchung gelangten:

- 5) Carotinkohlenwasserstoffe und Neoxanthin wurden von uns nicht untersucht.
- 6) Bisherige Nachweise betreffen Paprika (*Capsicum annuum*) [22], *Zea mays* [23], Alfalfa (*Medicago sativa*) [24].
- 7) Vergleiche weitere Daten in [7]. Aufgrund von ähnlichen Argumenten haben *Bodea et al.* [27] auf die Identität von Physoxanthin mit  $\alpha$ -Kryptoxanthin geschlossen.
- 8) Literatur über Veränderungen von Carotinoiden bei der Herbstverfärbung der Blätter s. [11] S. 74 und [29].

Laub von Süsskirsche (*Prunus avium*, Kulturform), *Parrotia persica*, Bergahorn (*Acer pseudoplatanus*) sowie gelbe Nadeln der Lärche (*Larix europaea*). Extraktion von je 70 g Blattmaterial mit Aceton, Überführen der Farbstoffe in Äther und Chromatographie auf Kieselgeldünnschichtplatten (Aceton/Hexan 3:7) ergab in keinem Fall einen Hinweis auf das Vorliegen von **2**. Ester von **2** liegen wahrscheinlich nicht vor, denn Reduktion der Carotinoide mit  $\text{NaBH}_4$  gab keine Veränderung im DC.-Verhalten. Die Prüfung auf 3'-Epilutein (**1**) erfolgte nach üblicher Verseifung und Chromatographie der hypophasischen Farbstoffe an  $\text{MgCO}_3$ /Kieselgur 2:1 [1] [21]. In allen vier Proben war nur Lutein und kein Epilutein (**1**) nachweisbar.

Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, wieweit 3'-Epilutein und 3',*O*-Didehydrolutein in der Natur vorkommen. Voraussetzung ist das Weglassen des Verseifungsschrittes für den Nachweis von **2** sowie eine geeignete chromatographische Trennung von **1** und Lutein sowie die Kontrolle in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr.2.018-0.78) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Spektren.

### Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Angaben über verwendete Geräte und Techniken s. [1].

2. 3',*O*-Didehydrolutein (**2**) aus Eigelb. Die Dotter von 50 frischen Hühnereiern («Landeier») wurden zuerst mit Aceton verrührt und hierauf die Lösung vom koagulierten Eiweiss abfiltriert. Dann wurden ca. 4 l Äther zugegeben und die Lösung im Scheidetrichter gut mit Wasser ausgewaschen. Die ca. 46 mg Rohcarotine (spektroskopisch bestimmt bei  $E^{\%}=2500$ ) wurden nach Abdampfen des Äthers zwischen Petroläther (30–60°) und 95proz. wässrigem Methanol verteilt. Eine Probe der stark fetthaltigen Epiphase wurde verseift und mittels DC. auf das Vorhandensein von Carotinoidestern geprüft. Der Befund war negativ, die Epiphase wurde verworfen.

Die Hypophase wurde eingedampft und an Kieselgel (Merck Nr.7729)/Celite 535 2:1 mit Aceton/Hexan von 1:9 bis 3:17 chromatographiert. Die 4 Zonen wurden eluiert (Äther/Methanol 9:1) und noch beigemischte Steroide durch Fällung mit kaltem Aceton sowie durch Chromatographie an präparativen Kieselplatten möglichst abgetrennt. Von den beiden polaren Carotinoidzonen konnten danach Kristalle erhalten werden. Identifizierung (zunehmende Polarität):

Zone 1: ca. 2 mg,  $\lambda_{\text{max}}$  (Aceton) 474 und 455 nm. Nach Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Äther}/\text{Methanol}$  1:4:15, 0°, 15 Min.),  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther) 476, 450, 428; Cochromatographie mit Canthaxanthin ( $\beta,\beta$ -Carotin-4,4'-dion) ergab keine Trennung.

Zone 2: 0,31 mg noch stark verunreinigt,  $\lambda_{\text{max}}$  (Aceton): 472, 443, 422 nm. Nicht identifiziert.

Zone 3: 2,28 mg, teilweise kristallin. In VIS.-/CD.-/ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Cochromatogramm identisch mit ( $3R,6'R$ )-3-Hydroxy- $\beta,\varepsilon$ -carotin-3'-on (**2**; 3',*O*-Didehydrolutein) [1].

Zone 4: 22 mg, teilweise kristallin. In VIS.-/CD.-Spektren und Cochromatogramm identisch mit ( $3R,3'R,6'R$ )- $\beta,\varepsilon$ -Carotin (Lutein) und nicht identisch mit seinem 3'-Epimer. Dieses konnte auch nicht in Spuren entdeckt werden.

3. 3',*O*-Didehydrolutein (**2**), 3'-Epilutein (**1**) und Kryptoxanthin (**4**) aus *Caltha palustris*. Aufarbeitung: 950 g frische Blüten von *C. palustris* (Ernte Mai 1978) wurden mit Aceton/Methanol 10:1 bis zur Farblosigkeit extrahiert, der eingedampfte Extrakt in Äther aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Spektroskopisch ermittelte Menge an Carotinoiden ( $E^{\%}=2500$ ): 334,4 mg. Chromatographie an  $\text{ZnCO}_3$ /Celite 3:1 (2 Säulen 7×40 cm) mit Petroläther (60–90°)/Toluol/Aceton 20:10:1–4 ergab: Zone 1: Carotine (nicht näher untersucht, vgl. [19]); Zone 2: Lutein- und 3'-Epiluteinester,  $\alpha$ -Kryptoxanthin; Zone 3: Lutein- und 3'-Epiluteinmonoester; Zone 4:

3',*O*-Didehydrolutein; *Zone 5*: Lutein sowie polarere, schlecht getrennte Zonen, welche nicht isoliert wurden (vgl. [19]). Separate Verseifung der beiden Esterzonen 2 und 3 mit 10proz. Methanol/Äther 1:1 während 5 Std. bei RT. und anschliessende Chromatographie an  $MgCO_3/Celite$  1:1 (Säule 7×45 cm) mit Aceton/Petroläther (60–90°) 3:17 ergab nach steigender Polarität  $\alpha$ -Kryptoxanthin (4), Lutein und 3'-Epilutein (1).

*α-Kryptoxanthin* (4): 36,7 mg, wovon 7,5 mg kristallisiert aus Methanol/Äther, Smp. 179–181° ([22]: 182°). – UV./VIS. (Hexan): 267 (24 000), 335 (4700), 422 (98 000), 445 (147 000), 474 (134 000). – CD. (Hexan/Äther/Methanol 10:3:1): 241 (+9), 266 (0), 280 (–5), 296 (0), 333 (+3,8). –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 0,82 und 0,90 (2s, 6 H,  $H_3C(16')$  und  $H_3C(17')$ ); 1,08 (s, 6 H,  $H_3C(16)$  und  $H_3C(17)$ ); 1,59 (s, 3 H,  $H_3C(18')$ ); 1,74 (s, 3 H,  $H_3C(18)$ ); 1,91 (s, 3 H,  $H_3C(19')$ ); 1,97 (s, 9 H,  $H_3C(19)$ ,  $H_3C(20)$  und  $H_3C(20')$ ); ca. 2,1–2,3 (m, 1 H, H–C(6')); 5,40 (m, 1 H, H–C(4')); 5,53 (d×d,  $J(7',8')=16$ ,  $J(6',7')=10$ , 1 H, H–C(7')); 6,0–6,75 (m, Vinyl-H). – MS.: 552 ( $M^+$ , 100), 534 ( $M^+ - H_2O$ , 2), 496 ( $M^+ - 56$ , 2), 460 ( $M^+ - Toluol$ , 26), 446 ( $M^+ - Xylool$ , 5), 404 (10), 389 (6), 276 ( $M^{++}$ ).

*3',O-Didehydrolutein* (2): 3,88 mg. Weitere Reinigung an zwei präp. Kieselgelplatten mit Aceton/Petroläther (60–90°) 1:3 ergab 0,87 mg. Cochromatographie mit semisynthetischem 2 (vgl. [1]) auf DC. Kieselgel mit Aceton/Petroläther (60–90°) 3:7 ergab keinen Unterschied. – UV./VIS. (Hexan; qualitativ): 267, 334, 421, 445, 472. – CD. (Hexan/Äther 1:1; qualitativ): 214 (–), 229 (0), 246 (+), 265 (+), 300 (0), 332 (+), 381 (+). –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 0,97 und 1,06 (2s, je 3 H,  $H_3C(16')$  und  $H_3C(17')$ ); 1,08 (s, 6 H,  $H_3C(16)$  und  $H_3C(17)$ ); 1,74 (s, 3 H,  $H_3C(18)$ ); 1,91 (s, 6 H,  $H_3C(18')$  und  $H_3C(19')$ ); 1,97 (s, 9 H,  $H_3C(19)$ ,  $H_3C(20)$  und  $H_3C(20')$ ); 2,23 (d,  $J=14$ , 2 H,  $H_2C(2')$ ); 2,61 (d,  $J(6',7')=10$ , 1 H, H–C(6')); 5,52 (d×d,  $J(7',8')=16$ ,  $J(6',7')=10$ , 1 H, H–C(7')); 5,91 (s, 1 H, H–C(4')); 6,0–6,7 (m, Vinyl-H). – MS.: 566 ( $M^+$ ), 548 ( $M^+ - H_2O$ ), 474 ( $M^+ - Toluol$ ), 456 ( $M^+ - 110$ ).

*3'-Epilutein* (1): 134,9 mg, wovon 89,9 mg kristallisiert aus Benzol/Petroläther (60–90°), Smp. 162–163°. Cochromatographie mit semisynthetischem 2 (vgl. [1]) auf DC.  $MgCO_3$ /Kieselgur 3:1 mit Petroläther (60–80°)/Benzol/Aceton 5:4:1 [19] ergab keinen Unterschied. – UV./VIS. (Hexan): 473 (127 000), 444 (133 000), 421 (90 000). – CD. (Hexan/Äther/Methanol 10:3:1): 241 (+10,6), 266 (0), 280 (–6,1), 301 (0), 331 (+4,1). –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 0,855 und 0,94 (2s, je 3 H,  $H_3C(16')$  und  $H_3C(17')$ ); 1,075 (s, 6 H,  $H_3C(16)$  und  $H_3C(17)$ ); 1,64 (s, 3 H,  $H_3C(18')$ ); 1,74 (s, 3 H,  $H_3C(18)$ ); 1,91 (s, 3 H,  $H_3C(19')$ ); 1,97 (s, 9 H,  $H_3C(19)$ ,  $H_3C(20)$  und  $H_3C(20')$ ); 2,1–2,4 (m, H–C(6')); ca. 4,0 (m, 1 H, H–C(3)); ca. 4,2 (m, 1 H, H–C(3)); 5,50 (s, 1 H, H–C(4)); 5,54 (d×d,  $J(7',8')=15$ ,  $J(6',7')=10$ , 1 H, H–C(7')); 6,0–6,8 (m, Vinyl-H). – MS.: 568 ( $M^+$ , 77), 550 ( $M^+ - H_2O$ , 13), 476 ( $M^+ - Toluol$ , 20), 462 ( $M^+ - Xylool$ , 8), 458 ( $M^+ - H_2O - Toluol$ , 3), 444 ( $M^+ - H_2O - Xylool$ , 1), 410 ( $M^+ - 158$ , 2), 105 (100).

*Lutein* (Xanthophyll): 77,8 mg, wovon 46,5 mg kristallisiert aus Methanol/Äther, Smp. 182–184°. – UV./VIS.-, CD.-,  $^1H$ -NMR.- und MS.-Daten in Übereinstimmung mit veröffentlichten Werten, z.B. [3c].

4. (3R)-3-Hydroxy-4',12'-retro- $\beta,\beta$ -carotin-3',12'-dion (3). 42,9 mg 2 wurden in 10 ml 1proz. methanol. KOH während 6 Std. bei RT. stehen gelassen. Anschliessend wurde mit Wasser verdünnt und die Carotinoide in Äther aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen ( $Na_2SO_4$ ) und zweimaliger Chromatographie an Kieselgelplatten («Merck», 2 mm) mit Aceton/Hexan (1:1) erhielten wir 2 mg Edukt (2) und 15,5 mg 3. – UV./VIS.: 434 (Äther), 451 (MeOH), 458 (Chlf.). – CD. (qual., MeOH): 240 (0), ca. 280 (–), 325 (0). – IR. ( $CHCl_3$ ): 3420w, 3030w, 3005m, 2965m, 2925m, 2870w, 1658s, 1633m, 1575–1550s, 1465w, 1450w, 1395w, 1365m, 1315m, 1280w, 1185w, 1105m, 1070w, 1040w, 1023w, 970s, 890w, 835w. –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,08 (s,  $H_3C(16)$  und  $H_3C(17)$ ); 1,26 (s,  $H_3C(16')$  und  $H_3C(17')$  in (Z)-Isomer); 1,39 (s,  $H_3C(16')$  und  $H_3C(17')$  in (E)-Isomer); 1,73 (s,  $H_3C(18)$ ); 1,98 (s,  $H_3C(19)$  und  $H_3C(20)$ ); 2,03 (s,  $H_3C(19')$  und  $H_3C(20')$ ); 2,17 (s,  $H_3C(18')$  in (E)-Isomer); 2,30 (s,  $H_3C(18')$  in (Z)-Isomer); 2,36 (s,  $H_2C(2')$  in (Z)-Isomer); 2,40 (s,  $H_2C(2')$  in (E)-Isomer); ca. 4,0 (m, H–C(3)); 5,97 (m, H–C(4)); 6,0–7,4 (m, Vinylprotonen). – MS.: 580 ( $M^+$ , 89), 562 ( $M^+ - H_2O$ , 100), 547 ( $M^+ - CH_3 - H_2O$ , 55), 521 ( $M^+ - 59,7$ ), 486 ( $M^+ - 94$ , 8), 468 ( $M^+ - 106$ , 7), 427 ( $M^+ - 153$ , 9), 387 ( $M^+ - 183$ , 15). – Reduktion von 3: ca. 2,5 mg 3 in 2 ml trockenem Äther wurden bei –76° mit 2 Tropfen DIBAH versetzt. Nach 45 Min. wurde in eine wässrige Lösung von Seignettesalz gegossen, mit Äther extrahiert und wie üblich gewaschen und getrocknet. Rasche Chromatographie des Rückstandes an einer Kieselgelplatte mit Aceton/Petroläther (1:1) ergab eine gelbe Hauptzone mit  $\lambda_{max}$  339, 375, 395 (in Äther).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Buchecker, C. H. Eugster & A. Weber*, *Helv.* **61**, 1962 (1978).
- [2] *T. E. DeVille, M. B. Hursthouse, S. W. Russel & B. C. L. Weedon*, *Chem. Commun.* **1969**, 1311.
- [3] a) *R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster*, *Chimia* **25**, 192 (1971); b) **26**, 134 (1972); c) *Helv.* **57**, 631 (1974); d) *A. G. Andrewes, G. Borch & S. Liaaen-Jensen*, *Acta chem. Scand.* **B28**, 139 (1974).
- [4] *A. G. Andrewes, G. Borch, S. Liaaen-Jensen & G. Snatzke*, *Acta chem. Scand.* **B28**, 730 (1974); *A. Veermann, G. Borch, R. Pedersen & S. Liaaen-Jensen*, *Acta chem. Scand.* **B29**, 525 (1975).
- [5] *S. Liaaen-Jensen & S. Hertzberg*, *Acta chem. Scand.* **20**, 1703 (1966).
- [6] *A. Bingham, H. S. Mosher & A. G. Andrewes*, *Chem. Commun.* **1977**, 96.
- [7] *H. Rønneberg, G. Borch, S. Liaaen-Jensen, H. Matsutaka & T. Matsuno*, *Acta chem. Scand.* **B32**, 621 (1978).
- [8] *G. Städeler*, *J. prakt. Chem.* **100**, 148 (1867).
- [9] *R. Willstätter & H. H. Escher*, *Z. physiol. Chem.* **76**, 214 (1912).
- [10] *R. Kuhn, A. Winterstein & E. Lederer*, *Z. physiol. Chem.* **197**, 141 (1931).
- [11] *P. Karrer & E. Jucker*, «Carotinoide», Birkhäuser Basel 1948, S. 100.
- [12] *J. C. Bauernfeind, G. B. Brubacher, H. M. Kläui & W. L. Marnsich* in *O. Isler, H. Gutmann & U. Solms*, «Carotinoide», Birkhäuser Basel 1971, S. 743ff.
- [13] *P. Karrer & A. Helfenstein*, *Helv.* **13**, 86 (1930).
- [14] *P. Karrer & A. Notthafft*, *Helv.* **15**, 1195 (1932); *P. Karrer & H. Wehrli*, *Nova Acta Leopoldina* n. F. **1**, 238 (1933).
- [15] *T. W. Goodwin*, «The Comparative Biochemistry of the Carotenoids», Chapman & Hall 1952, S. 4.
- [16] *K. Harashima*, *Internat. J. Biochemistry* **1**, 523 (1970).
- [17] *J. D. Surmatis, J. Gibas & R. Thommen*, *J. org. Chemistry* **34**, 3039 (1969).
- [18] *H. Mayer, M. Montavon, R. Rüegg & O. Isler*, *Helv.* **50**, 1606 (1967).
- [19] *P. Karrer & E. Jucker*, *Helv.* **30**, 1774 (1947).
- [20] *R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen & C. H. Eugster*, *Phytochemistry* **14**, 797 (1975).
- [21] *A. G. Dabbagh & K. Egger*, *Z. Pflanzenphysiol.* **72**, 177 (1974).
- [22] *L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy & M. Pánczel*, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* **16**, 227 (1958); *L. Cholnoky, J. Szabolcs & E. Nagy*, *Liebigs Ann. Chem.* **616**, 207 (1958); *J. Szabolcs & A. Rónai*, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* **61**, 309 (1969).
- [23] *E. N. Petzold & F. W. Quackenbush*, *Arch. Biochemistry Biophysics* **86**, 163 (1960).
- [24] *A. L. Livingston & R. E. Knowles*, *Phytochemistry* **8**, 1311 (1969).
- [25] *L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Scaboles & G. Tóth*, *J. chem. Soc.* **1969C**, 2527.
- [26] *R. Buchecker & C. H. Eugster*, *Helv.* **56**, 1124 (1973).
- [27] *C. Bodea, A. G. Andrewes, G. Borch & S. Liaaen-Jensen*, *Phytochemistry* **17**, 2037 (1978).
- [28] *D. Behr, I. Wahlberg, T. Nishida & C. R. Enzell*, *Acta chem. Scand.* **B32**, 391 (1978).
- [29] *K. L. Simpson, T.-C. Lee, D. B. Rodriguez & C. O. Chichester* in 'Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments' (T. W. Goodwin, Ed.), Academic Press 1976, Vol. 1, 779ff.