

**Synthese von polaren und amphiphilen
Carotinoiden und ihr Aggregationsverhalten
in wäßrigen Systemen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität

vorgelegt von

Jürgen Benade

aus Willich

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. Martin
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2001

Herrn Prof. H.-D. Martin danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung dieser Arbeit. Seine Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft haben diese Arbeit begleitet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	4
1.1 Vorkommen von Carotinoiden.....	4
1.2 Carotinoide als Singulett-Sauerstoff-Quencher.....	7
1.3 Verwendung von Carotinoiden.....	8
1.4 Aggregation von Molekülen.....	10
1.5 Excitonenmodell.....	11
1.6 Aggregation von Carotinoiden.....	12
1.7 Zielsetzung der Dissertation.....	14
Hauptteil:	15
2. Synthesen.....	15
2.1 Syntheseplanung.....	15
2.2 Darstellung von 3-Hydroxyechinenon <u>14</u>	17
2.3 Darstellung von Cryptoxanthin <u>24</u>	20
2.4 Synthese von 3-Acetoxyechinenon <u>31</u>	22
2.5 Darstellung von Echinenon-3-sulfat <u>32</u>	24
2.6 Darstellung von 3-Hydroxyechinenon-oxim <u>37</u>	25
2.7 Synthese von Adonixanthin <u>38</u>	27
2.8 Darstellung von γ -Carotin <u>41</u>	31
2.10 Synthese von 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on <u>47</u>	34
2.10.1 Syntheseplanung.....	34
2.10.2 Darstellung des ψ -C ₁₅ -Phosphoniumsalzes <u>48</u>	35
2.10.3 Darstellung des ψ -C ₂₅ -Aldehyds <u>49</u>	39
2.10.4 Darstellung von 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on <u>47</u>	40
2.11 Darstellung von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on <u>54</u>	41
2.11.1 Synthese des β -C ₃₅ -Aldehyd <u>55</u>	42
2.11.2 Synthese von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on <u>54</u>	43
2.12 Darstellung von 3-Acetoxy- β,β -carotin <u>57</u>	44
2.13 Darstellung von Cryptoxanthinsulfat <u>58</u>	46
2.14 Darstellung von Rubixanthin <u>60</u>	47
2.14.1 Synthese von 3-Hydroxy- β -C ₃₀ -Aldehyd <u>61</u>	50
2.14.2 Synthese von Rubixanthin <u>60</u>	50
2.15 Darstellung von Rhodopin <u>62</u>	51
2.15.1 Darstellung des Phosphoniumsalzes <u>65</u>	53
2.15.2 Synthese des ψ -C ₃₀ -Aldehyds <u>67</u>	54
2.15.3 Synthese von Rhodopin <u>62</u>	54

2.16 Darstellung von 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on <u>68</u>	55
2.17 Synthese von 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ , ψ -carotin-2-on <u>69</u>	57
2.17.1 Darstellung des ψ -C ₃₅ -Aldehyds <u>70</u>	58
2.17.2 Darstellung des Carotinoids <u>69</u>	59
2.18 Darstellung von Carotinoiden mit kationischen Endgruppen	60
2.19 Darstellung des Echinenon-Derivates <u>76</u>	64
2.19.1 Synthese von N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid <u>81</u>	64
2.19.2 Darstellung des Echinenon-Derivates <u>82</u>	65
2.19.3 Darstellung des Echinenon-Derivates <u>76</u>	66
2.20 Synthese des Cryptoxanthin-Derivates <u>77</u> :	67
2.20.1 Darstellung des Cryptoxanthin-Derivates <u>83</u> :	67
2.20.2 Darstellung des Cryptoxanthin-Derivates <u>77</u> :	68
2.21 Darstellung des Echinenon-Derivates <u>84</u>	69
2.21.1 Synthese von β -Alanylchlorid-Hydrochlorid <u>85</u>	69
2.21.2 Synthese des Echinenon-Derivates <u>84</u>	70
2.22-2.27 Darstellung von kettenverlängerten Carotinoiden:	71
2.22 Darstellung von C ₄₅ -Hydroxyechinenon <u>87</u>	71
2.23 Darstellung von C ₅₀ -Hydroxyechinenon <u>88</u>	72
2.23.1 Darstellung des β -C ₃₅ -Aldehyds <u>89</u>	73
2.23.2 Synthese von C ₅₀ -Hydroxyechinenon <u>88</u>	74
2.24 Synthese des C ₄₅ -Cryptoxanthins <u>90</u>	75
2.25 Darstellung von C ₅₀ -Cryptoxanthin <u>91</u> :	76
2.26 Darstellung von C ₄₅ -Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on <u>92</u>	77
2.27 Darstellung von C ₄₅ -Rubixanthin <u>93</u> :	78
3. UV/VIS-Spektroskopie	80
3.1 3-Hydroxyechinenon <u>14</u>	81
3.2 3-Acetoxyechinenon <u>31</u>	84
3.3 Echinenon-3-sulfat <u>32</u>	87
3.4 Echinenon-Derivat <u>84</u>	90
3.5 Echinenon-Derivat <u>82</u>	92
3.6 Echinenon-Derivat <u>76</u>	955
3.7 3-Hydroxyechinenon-oxim <u>37</u>	97
3.8 Adonixanthin <u>38</u>	98
3.9 γ -Carotin <u>41</u>	101
3.10 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on <u>47</u>	104
3.11 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β , ψ -carotin-2'-on <u>54</u>	106
3.12 Cryptoxanthin <u>24</u>	109
3.13 Cryptoxanthinacetat <u>57</u>	111
3.14 Cryptoxanthin-Derivat <u>83</u>	114

3.15 Cryptoxanthinsulfat <u>58</u>	117
3.16 Cryptoxanthin-Derivat <u>77</u>	119
3.17 Rubixanthin <u>60</u>	121
3.18 Rhodopin <u>62</u>	123
3.20 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on <u>68</u>	126
3.21 C ₄₅ -Hydroxyechinenon <u>87</u> :	128
3.22 C ₅₀ -Hydroxyechinenon <u>88</u>	130
3.23 C ₄₅ -Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on <u>92</u>	132
3.24 C ₄₅ -Cryptoxanthin <u>90</u>	134
3.25 C ₅₀ -Cryptoxanthin <u>91</u>	136
3.26 C ₄₅ -Rubixanthin <u>93</u>	138
3.27 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ , ψ -carotin-2-on <u>69</u>	140
3.28 Tabellarische Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	142
4. <i>Diskussion</i>	144
5. <i>Zusammenfassung</i>	1555
6. <i>Experimenteller Teil</i>	159
6.1 Allgemeines	159
6.2 Versuchsbeschreibungen:	161
7. <i>Literaturverzeichnis</i>	237

1. Einleitung

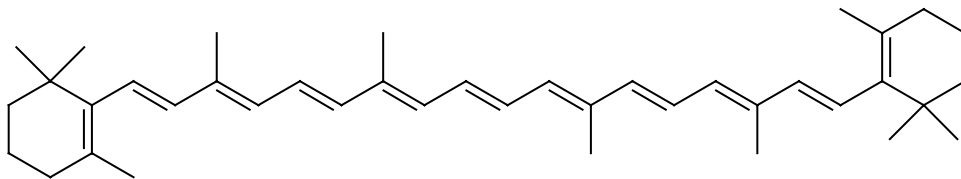
1.1 Vorkommen von Carotinoiden

Seit Jahrtausenden schon haben bei der Menschheit Farben und Formen das Interesse erregt.

Voraussetzung für das farbige Erscheinen einer Substanz ist dabei, daß sie Energie in Form von Licht aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert. Hierzu werden $n\pi^*$ - oder $\pi\pi^*$ -Übergänge im Farbstoffmolekül angeregt.

Eine in der Pflanzen- und Tierwelt weit verbreitete Farbstoffklasse ist neben den Benzopyranfarbstoffen, zu denen die Flavonoide und die Anthocyanidine gehören, und den Porphyrinfarbstoffen die Klasse der Carotinoide. Carotinoide kommen in sämtlichen Familien des Pflanzen- und Tierreichs vor, wo sie für viele gelbe, orange und rote Farben in Blumen und Früchten verantwortlich sind.

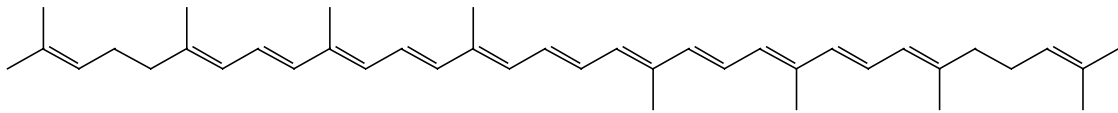
Der Name dieser Klasse geht auf das β -Carotin **1** oder Provitamin A zurück, welches 1831 erstmals von Wackenroder aus Karotten extrahiert wurde.^[1]



1

Im Jahr 1907 erkannten Willstätter und Miegl, daß zwischen β -Carotin und Isopren ein formaler Zusammenhang besteht, da β -Carotin ein Tetraterpen darstellt, das aus acht Isopreneinheiten aufgebaut ist.^[2]

Ein weiteres Carotinoid ist das offenkettige Lycopin **2**, das in Tomaten vorkommt und hier für die rote Farbe verantwortlich ist.



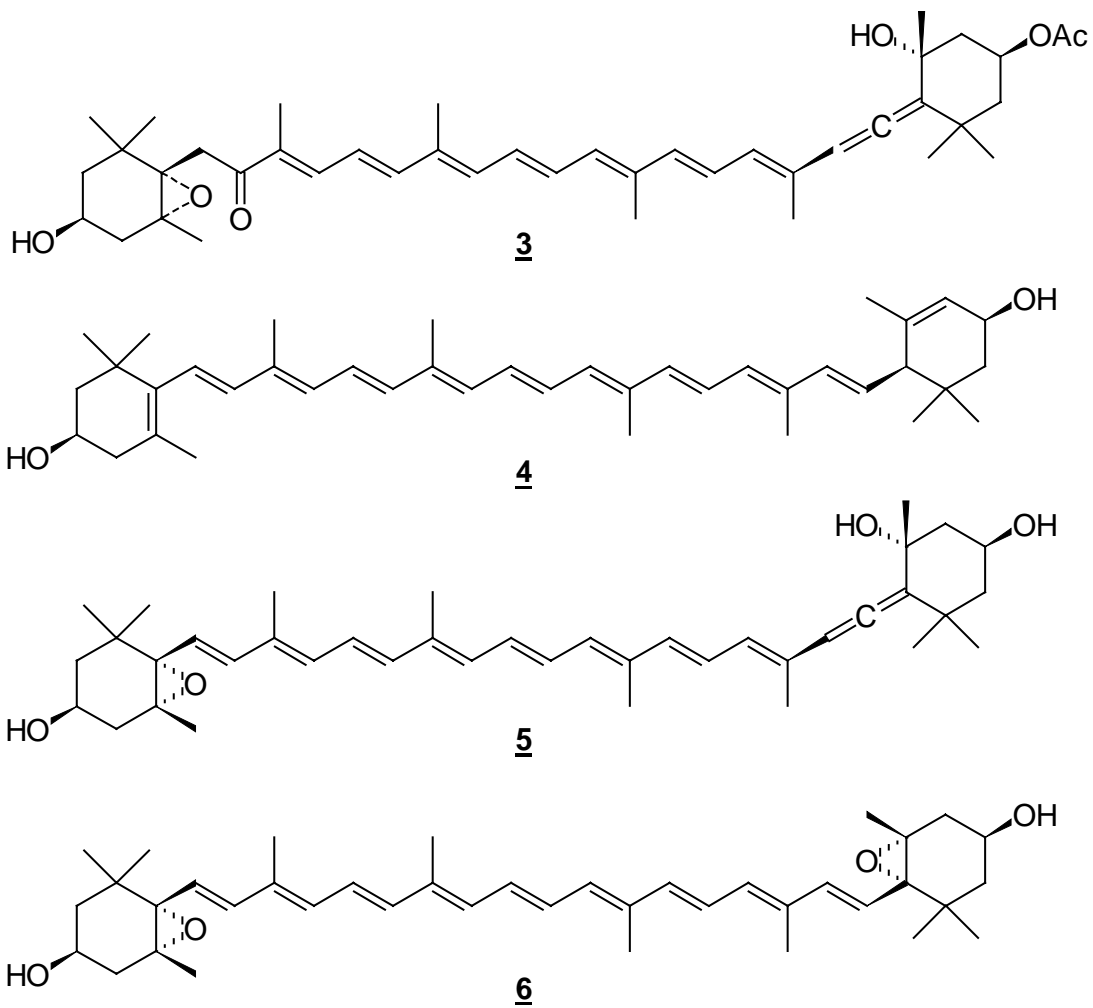
2

Lycopin kann als Prototyp der Carotinoide angesehen werden, aus dem sich alle anderen Carotinoide strukturell ableiten lassen.^[3]

β -Carotin und Lycopin besitzen mit jeweils elf Doppelbindungen die gleiche Anzahl konjugierter Doppelbindungen. Der Grund für die hypsochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge von β -Carotin gegenüber Lycopin um 24 nm liegt in der Verdrillung der C₆-C₇-Einfachbindung um etwa 40°, wodurch die beiden Cyclohexenringe aus der Molekülebene heraus gedreht werden, um der sterischen Hinderung aufgrund der drei Methylgruppen im Ring entgegen zu wirken. Hierdurch wird die Planarität des π -Systems und damit die optimale Überlappung der p-Orbitale gestört, was einem annähernden Verlust von zwei Doppelbindungen entspricht.^[4]

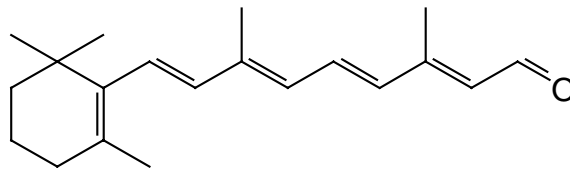
Sind Carotinoide mittels Sauerstoff funktionalisiert, so werden sie auch als Xanthophylle bezeichnet.

Die jährliche Produktion an Carotinoiden in der Natur beläuft sich auf ca. 100 Mio. Tonnen. Mengenmäßig machen hierbei die Xanthophylle Fucoxanthin **3**, Lutein **4**, Neoxanthin **5**, und Violaxanthin **6** den größten Anteil aus.^[5]



Die Farbigkeit der Carotinoide beruht auf ihrem konjugierten Polyensystem. Der Basischromophor ist die C-C-Doppelbindung. Bei Verlängerung des π -Systems beobachtet man eine bathochrome Verschiebung der intensitätsreichsten Absorptionswellenlänge. Allerdings ist die bathochrome Verschiebung bei Verlängerung des π -Systems im Gegensatz zu den Polymethinfarbstoffen nicht konstant, sondern konvergiert im Falle der Carotinoide bei einer Wellenlänge von ungefähr 600 nm. Der Grund hierfür ist, daß Polyenfarbstoffe Bindungsalternanz, aber keine Ladungsalternanz zeigen.

Eine wichtige physiologische Aufgabe einiger Carotinoide ist es, im tierischen Organismus als Provitamin A zu wirken. Die Carotinoide werden dabei enzymatisch zum Retinal 7 abgebaut, das für den Sehvorgang essentiell ist.^[6]



7

Das Retinal ist in den Sehzellen in Form von Rhodopsin enthalten, indem das 11-cis-Retinal über eine Immoniumbindung mit dem Protein Opsin verbunden ist. Beim Sehvorgang kommt es durch Lichtabsorption zu einer Isomerisierung an der C₁₁-C₁₂-Doppelbindung.^[7]

1.2 Carotinoide als Singulett-Sauerstoff-Quencher

Eine weitere wichtige Aufgabe der Carotinoide in der Pflanzenwelt sind ihre Funktionen als Singulett-Sauerstoff-Quencher. Sie minimieren hierdurch den Grad der Zerstörung in den Pflanzenzellen aufgrund der Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff. Der für die Photosynthese wichtige grüne Blattfarbstoff Chlorophyll (CHL) wird durch Lichtabsorption aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand überführt, von wo aus er die Photosynthesereaktion einleitet. Ein bestimmter Teil der angeregten Moleküle kann aber auch mittels intersystem-crossing in den Triplettzustand übergehen, der in der Lage ist, als Triplettensensibilisator für Triplett-Sauerstoff zu wirken. Der so entstandene Singulett-Sauerstoff kann wiederum das Chlorophyll oder andere Teile der Pflanze angreifen und irreversibel zerstören.^[8]

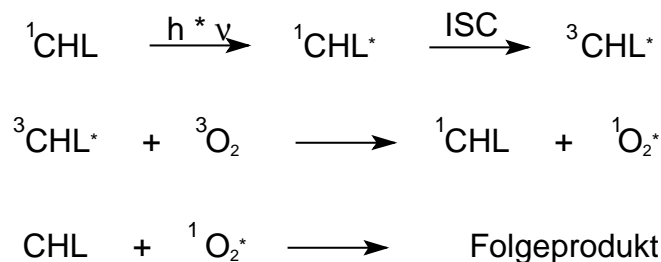


Abb. 1: Anregung von Singulett-Sauerstoff mittels eines Sensibilisators und anschließende Folgenreaktion

In Anwesenheit von Carotinoiden wird dieser Prozeß unterbunden, indem der Singulett-Sauerstoff als Triplettensensibilisator für Carotinoide wirkt und dadurch deaktiviert wird. Die in den Triplettzustand angeregten Carotinoide können durch intermolekulare Stöße die aufgenommene Energie wieder abgeben. Die in den Triplettzustand angeregten Chlorophyllmoleküle können aber auch selbst mittels Energietransfer auf die Carotinoide deaktiviert werden.

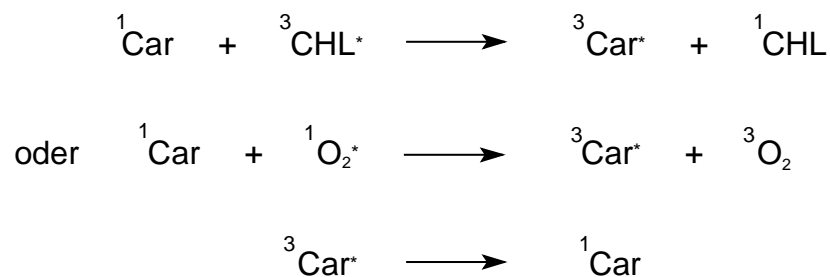


Abb. 2: Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff durch Carotinoide

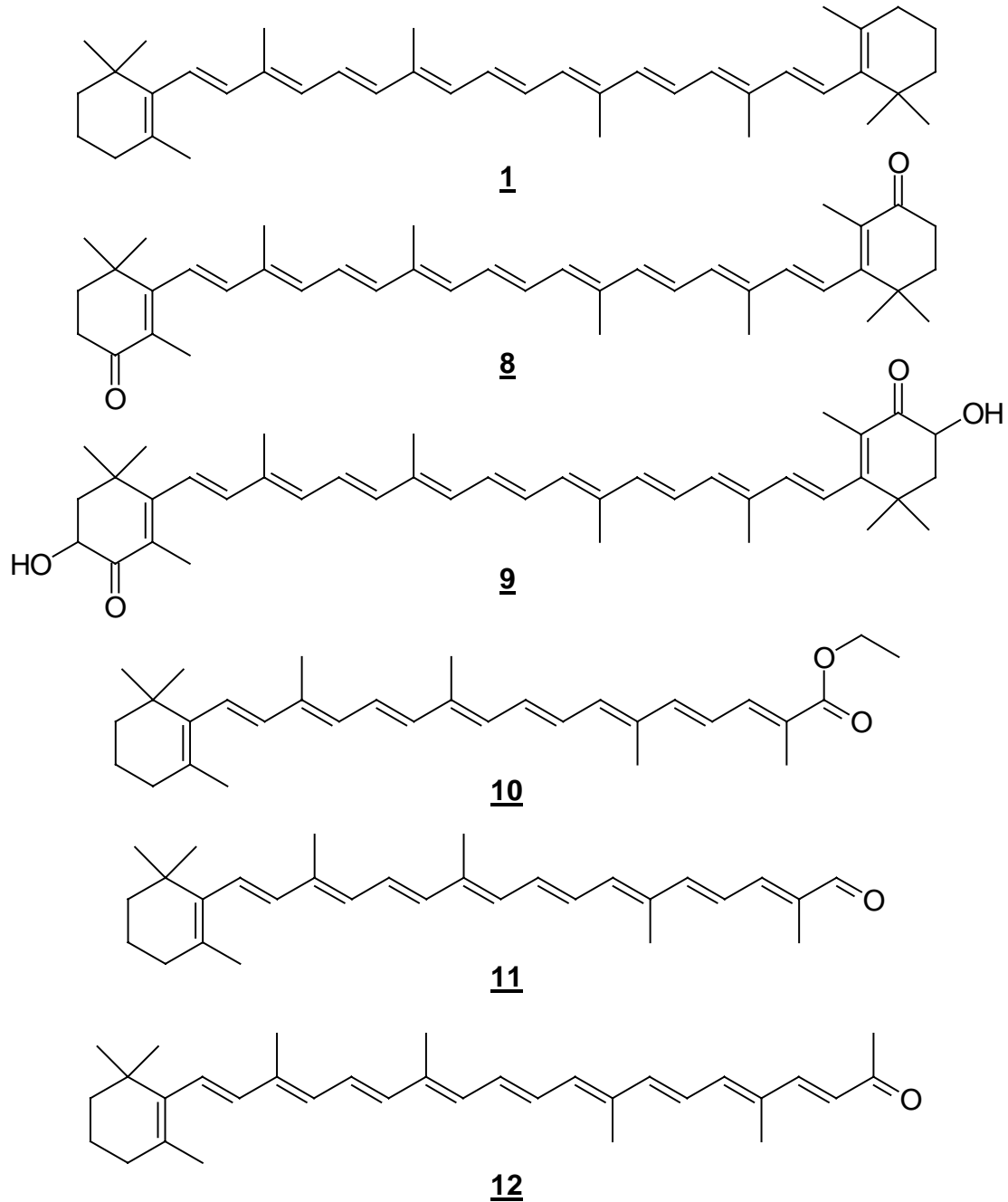
Die Eigenschaft, wie effektiv ein Carotinoid als Antioxidanz wirkt, ist von mehreren Faktoren abhängig.

Unter anderem ist die Länge des konjugierten π -Systems entscheidend. Das π -System muß dabei mindestens neun konjugierte Doppelbindungen umfassen, damit die Triplettenergie unterhalb des ${}^1\Delta_g$ -Zustandes von Sauerstoff ($94.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt, so daß ein effektiver Energietransfer von dem Singulett-Sauerstoff auf das Carotinoid stattfinden kann.

1.3 Verwendung von Carotinoiden

Da Carotinoide in der Natur sehr weit verbreitet sind und als toxikologisch unbedenklich gelten, werden sie als Lebensmittelfarbstoffe und Zusatzstoffe in Kosmetika verwendet. Allerdings werden zur Zeit nur sechs der ca. 600 bekannten, natürlich vorkommenden Carotinoide industriell hergestellt, nämlich das β -Carotin 1,

das Canthaxanthin **8**, das Astaxanthin **9**, der β -C₃₀-Ethylester **10**, der β -C₃₀-Aldehyd **11** und das Citranaxanthin **12**.^[9]



Da kristalline Carotinoide im wässrigen Medium unlöslich sind, werden sie mit Hilfe von Formulierungsverfahren unter Einsatz von Schutzkolloiden wie z.B. Gelatine in eine wasserlösliche Form gebracht. Diese wasserdispersen Carotinoide liegen nun nicht

mehr monomer sondern in Form von Carotinoid-Aggregaten vor, was sich optisch in einer Farbänderung zeigt.^[10,11]

1.4 Aggregation von Molekülen

Das Absorptionsverhalten von Farbstoffaggregaten wurde erstmals von Scheibe und Jelley untersucht.^[12-14] Bei der Aggregation von Farbstoffen ist eine signifikante Veränderung des Absorptionsspektrums feststellbar. Die Intensität der Monomerenbande sinkt stark ab oder verschwindet ganz, während die Bildung von neuen Banden beobachtet wird. Diese neu gebildeten Banden können sowohl hypsochrom als auch bathochrom gegenüber der Monomerenbande verschoben sein. Hypsochrom verschobene Banden werden als H-Banden (H = hypsochrom), bathochrom verschobene Banden als J-Banden (J für Jelley) bezeichnet.^[15-16]

Als Ursache für die Aggregation von Farbstoffmolekülen werden im allgemeinen hydrophobe Wechselwirkungen angesehen.^[17-20] Wenn hydrophobe Moleküle wie Carotinoide in ein wäßriges System gebracht werden, lagern sie sich zu Aggregaten zusammen, um ihre Oberfläche und damit ihre Kontaktfläche mit den wäßrigen Solvathüllen zu minimieren. Die hierbei aus den Solvathüllen frei werdenden Wassermoleküle bedeuten einen Entropiegewinn, was eine Erniedrigung der freien Reaktionsenthalpie ΔG zur Folge hat. Somit verläuft die Bildung von Aggregaten exergonisch und die Stabilität eines Aggregates ist um so höher, desto mehr Wassermoleküle bei der Aggregatebildung frei gesetzt werden.

1.5 Excitonenmodell

Nach dem Excitonen-Modell von Davydov^[21] koppeln die Übergangsdipole von Chromophoren bei deren Zusammenlagerung miteinander. Durch die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente spalten die vorher entarteten Zustände in Einzelniveaus auf.

Bei der Aggregation können verschiedene Grenzfälle unterschieden werden. Das Gesamtübergangsmoment ergibt sich aus der Vektorsumme der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle.

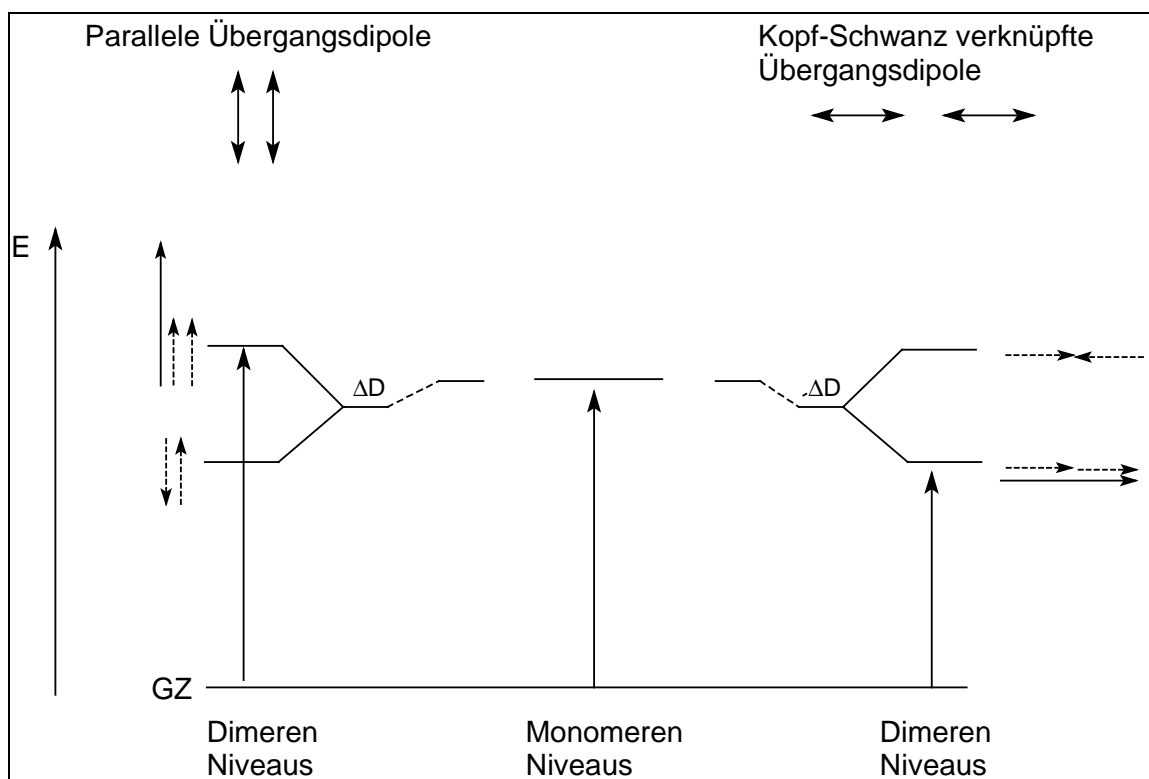


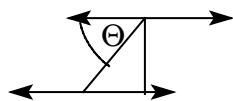
Abb. 3: Energiediagramm für Dimere mit parallelen und Kopf-Schwanz verknüpften Übergangsdipolen

Im Fall einer parallelen Stapelung der Chromophore ist sowohl eine antiparallele als auch eine parallele Anordnung möglich. Bei einer antiparallelen Stapelung resultiert ein Übergangsmoment von Null, wodurch dieser Zustand verboten wird. Bei paralleler Anordnung der Dipole addieren sich die Dipolmomente zu einem Wert ungleich Null,

womit die Absorption erlaubt wird. Dieser Übergang ist infolge der elektrostatischen Abstoßung gegenüber dem Monomerenübergang hypsochrom verschoben und wird der H-Aggregation zugesprochen.

Im Fall von Kopf-Schwanz verknüpften Übergangsmomenten existieren ebenfalls zwei Möglichkeiten. Bei entgegengesetzter Anordnung der Dipole addieren sich die Dipole zu Null und der Übergang ist verboten. Bei gleicher Anordnung ergibt sich ein von Null verschiedenes Übergangsmoment. Aufgrund der geringeren elektrostatischen Abstoßung absorbiert dieser Übergang gegenüber dem Monomerenspektrum bathochromer und wird der J-Aggregation zugesprochen.

Parallele Stapelung und Kopf/Schwanz-Verknüpfung stellen Grenzfälle dar, wobei zwei Molekülen bei einer Aggregation eine co-planare Anordnung anstreben, bei der die Moleküle um den Scherwinkel Θ gegeneinander verschoben sind.



co-planar verschobene Übergangsdipole

Ist der Winkel größer $54,7^\circ$, so beobachtet man bei einer parallelen Anordnung neben den hypsochromen Banden auch bathochrome Absorptionen.

Die Aussagen, die hier für Dimere gemacht wurden, können auch auf größere Aggregatekomplexe ausgeweitet werden. Bei einem Aggregat aus N Molekülen erhält man ein in N Anregungszustände aufgespaltenes Band. Allerdings sind bei H-Aggregaten nur die Anregung in den höchsten Zustand und bei J-Aggregaten die Anregung in den niedrigsten Zustand erlaubt.^[55-56]

1.6 Aggregation von Carotinoiden

Die Aggregation von Carotinoiden wurde erstmals 1968 von Buchwald und Jencks untersucht,^[22] indem sie die Farbänderung des Hummers von violett nach rot beim

Kochen zu deuten versuchten. Als Farbstoff wurde das Astaxanthin identifiziert, das in den Hummerschalen als Proteinkomplex vorliegt. Sie studierten UV/VIS-spektroskopisch das Aggregationsverhalten von Astaxanthin in wäßriger Lösung mit 10 %igen Ethanolgehalt in Abhängigkeit der Zugabe unterschiedlicher Salzlösungen variabler Konzentrationen.

Im darauffolgenden Jahr stellte Hager^[23] die allgemein akzeptierte Vermutung, daß für Blaulicht-abhängige Vorgänge und Reaktionen als Lichtakzeptoren Flavine fungieren, in Frage. Er erkannte, daß Carotinoide wie β -Carotin und Zeaxanthin in wäßrigen Systemen Aggregate bilden, die wie die Flavine in einem Bereich bei 370 nm absorbieren.

Salares^[24] untersuchte 1977 das Aggregationsverhalten von verschiedenen Carotinoiden in wäßrigen Acetonlösungen erstmalig mit Hilfe der Raman-Spektroskopie.

Ruban, Horton und Young^[25] bestimmten 1993 die Aggregation der sechs am häufigsten, natürlich vorkommenden Xanthophylle in ethanolischen Lösungen. Sie fanden heraus, daß die Polaritäten der Carotinoide mit ihren langwelligsten Absorptionsbanden korrelieren.

Mori, Yamano und Hashimoto^[26] studierten die Temperaturabhängigkeit der Aggregation von Astaxanthin im wäßrigen Medium mit 10 % Acetongehalt innerhalb eines Temperaturbereiches zwischen 2 und 32 °C. Dabei liegen kartenspielähnliche Stapelungen und Kopf/Schwanz-verknüpfte Anordnungen miteinander im Gleichgewicht. Bei tiefen Temperaturen werden bevorzugt H-Aggregate gebildet, während ab einer Temperatur von 21 °C die bathochrom absorbierenden J-Aggregate die stabilere Aggregatespezies darstellen.

1.7 Zielsetzung der Dissertation

Wie in der Einleitung beschrieben, kommt der Substanzklasse der Carotinoide, neben ihrer Eigenschaft als Farbstoffe zu wirken, eine große Bedeutung in der Natur zu.

Bei ihrer Verwendung als Lebensmittelfarbstoffe liegen die von Schutzkolloiden umgebenen Carotinoide nicht mehr monomer sondern in Form von Carotinoid-Aggregaten vor, was sich optisch in einer Farbänderung zeigt.

Im Arbeitskreis Martin sind deshalb schon einige Untersuchungen an Carotinoiden bezüglich ihres Aggregationsverhaltens erfolgt. Hierbei fanden symmetrische Carotinoide Verwendung. Ziel dieser Dissertation ist es daher, in Ergänzung zu den vorangegangenen Arbeiten asymmetrische Carotinoide, die sowohl polare als auch unpolare Endgruppen tragen, zu synthetisieren und auf ihr Aggregationsverhalten hin zu untersuchen. Der Einfluß unterschiedlicher Substituenten und Kettenlängen auf die Stabilität der gebildeten Aggregate soll diskutiert werden.

Das Aggregationsverhalten soll mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie in Hinblick auf ihre Stabilität in verschiedenen Lösungsmittelgemischen bei konstanter Konzentration bestimmt werden.

Hauptteil:

2. Synthesen

2.1 Syntheseplanung

Eine allgemein angewandte Methode zum Aufbau von Carotinoiden ist die voneinander getrennte Synthese von Polyenseitenkette und Endgruppen^[27]. Erst im letzten Syntheseschritt werden dann Endgruppen und Polyenseitenkette meistens in Form einer Wittig-Reaktion zu dem gewünschten Carotinoid umgesetzt. In der Regel geht man dabei so vor, daß die Endgruppen als Phosphoniumsalze dargestellt und die Polyenkette als Dialdehyde eingesetzt werden.

Zur Synthese von C₄₀-Carotinoiden setzt man entweder zwei C₁₅-Phosphoniumsalze mit einem C₁₀-Dialdehyd oder zwei C₁₀-Phosphoniumsalze mit einem C₂₀-Dialdehyd zum Carotinoid um.

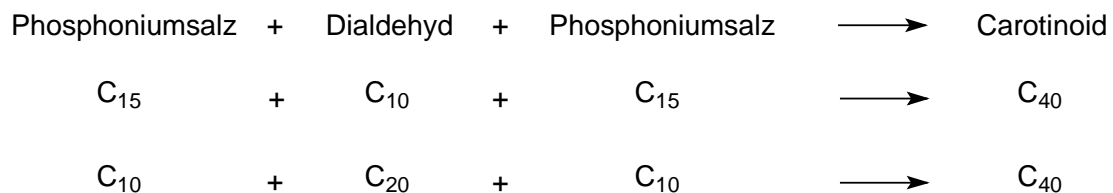


Abb. 4: Syntheseprinzip von C₄₀-Carotinoiden

Die Auswahl der Endgruppen der zu synthetisierenden, asymmetrischen Carotinoide soll sich an natürlich vorkommenden Xanthophyllen anlehnen. Folgende Endgruppen kommen hierbei zum Einsatz:

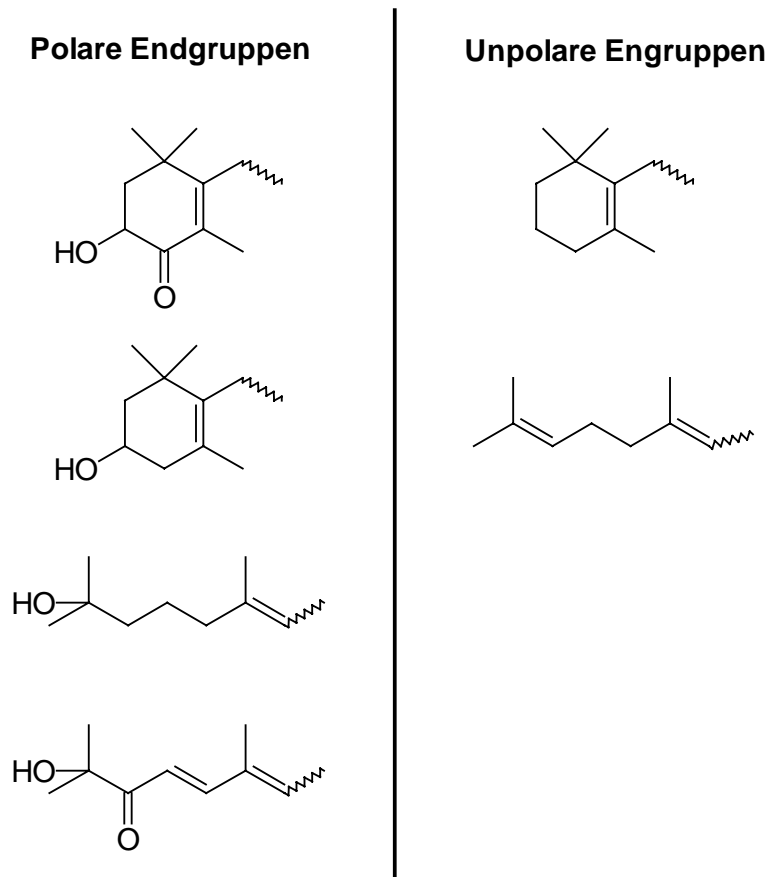
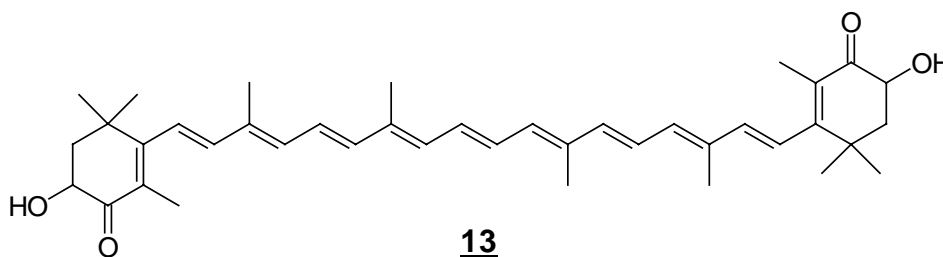


Abb. 5: Übersicht der verwendeten polaren und unpolaren Endgruppen

Die auf ihr Aggregationsverhalten hin zu untersuchenden Carotinoide ergeben sich aus der Kombination der obigen Endgruppen untereinander. Um den Einfluß der Kettenlänge auf die Aggregationstendenz zu studieren, soll bei ausgesuchten Carotinoiden die Länge der Polyenkette variiert werden. Darüber hinaus soll durch Derivatisierung der funktionellen Gruppen (Hydroxy- und Ketofunktion) deren Bedeutung auf die Stabilität von Aggregaten bestimmt werden.

2.2 Darstellung von 3-Hydroxyechinenon 14

Das symmetrische Carotinoid Astaxanthin 13 wurde schon mehrmals auf sein Aggregationsverhalten hin untersucht.^[22,26,28]



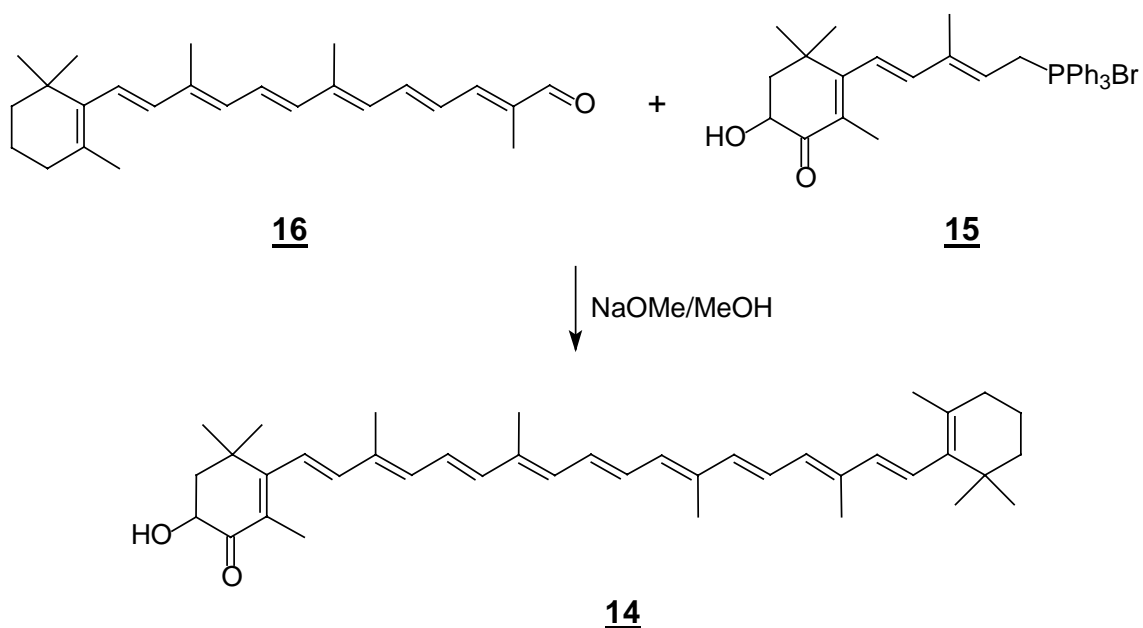
In Lösungsmittelgemischen aus Aceton und Wasser zeigt Astaxanthin bei hohem Wassergehalt (90 %) H-Aggregate, die sich mit steigendem Acetongehalt in der Lösung in J-Aggregate umlagern (60 % Wasser/40 % Aceton). Ab einem Acetongehalt von 50 % zeigt Astaxanthin wieder das Monomerenspektrum. Aufgrund der Acyloinstruktur ist Astaxanthin in der Lage, zwischen den Hydroxy- und Ketogruppen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, was sich bei der H-Aggregation stabilisierend auswirkt.

Daher handelt es sich bei dem zuerst zu synthetisierenden Carotinoid um das 3-Hydroxyechinenon, das den Cyclohexenring des β -Carotins und die Acyloinendgruppe des Astaxanthins in sich vereinigt.

Das Carotinoid 3-Hydroxyechinenon 14 kann in der Natur, als Fettsäureester gebunden, aus einigen Rosenblüten, Grünalgen und Krebstieren isoliert werden.^[29-31] Es kommt in diesen Pflanzen und Tieren meistens als Begleitcarotinoid von Astaxanthin vor und stellt wahrscheinlich auch eine biosynthetische Vorstufe dar.

Zur Darstellung von 3-Hydroxyechinenon 14 wird das ((3-Hydroxy-4-keto- β -ionyliden)-ethyl)-triphenylphosphoniumbromid 15 mit dem 12'-Apo- β -carotin-12'-al 16 in Form einer Wittig-Reaktion umgesetzt.

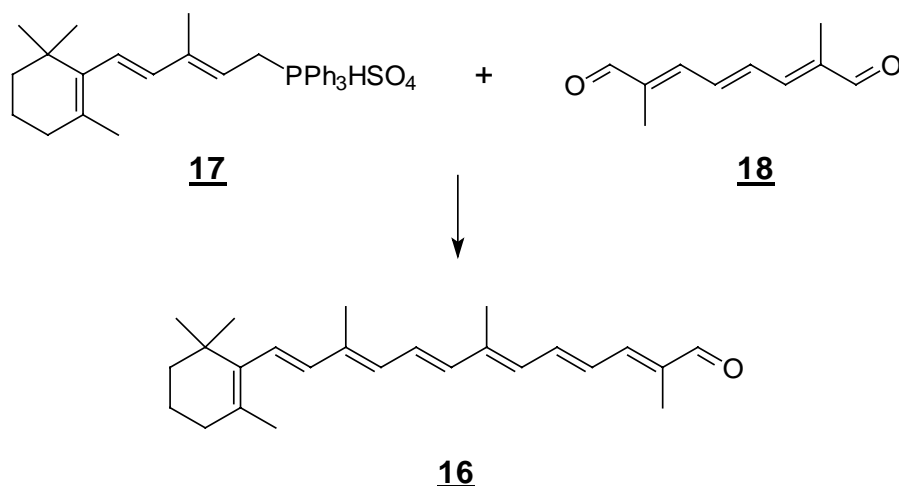
V1



Hierzu werden beide Substanzen in einem Lösungsmittelgemisch aus 90 % Dichlormethan und 10 % Methanol gelöst und vorgelegt. Zu dieser Lösung wird als Base in Methanol gelöstes Natriummethanolat gegeben. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol erhält man das 3-Hydroxyechinenon **14** als violetten Feststoff in einer Ausbeute von 63 %.

Sowohl das Phosphoniumsalz **15** als auch der β -C₂₅-Aldehyd **16** wurden von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Sie stellen beide wichtige Synthesebausteine dar, weshalb kurz auf ihre Darstellung eingegangen werden soll.

Den β -C₂₅-Aldehyd **16** erhält man durch Umsatz des C₁₅-Phosphoniumsalzes **17** mit dem C₁₀-Dialdehyd **18** in äquimolaren Mengen.^[32]



Der Schlüsselbaustein, der zur Darstellung des Phosphoniumsalzes **15** dient, ist das Ketal **20**, das aus dem Oxoisophoron **19** über mehrere Stufen hergestellt wird.

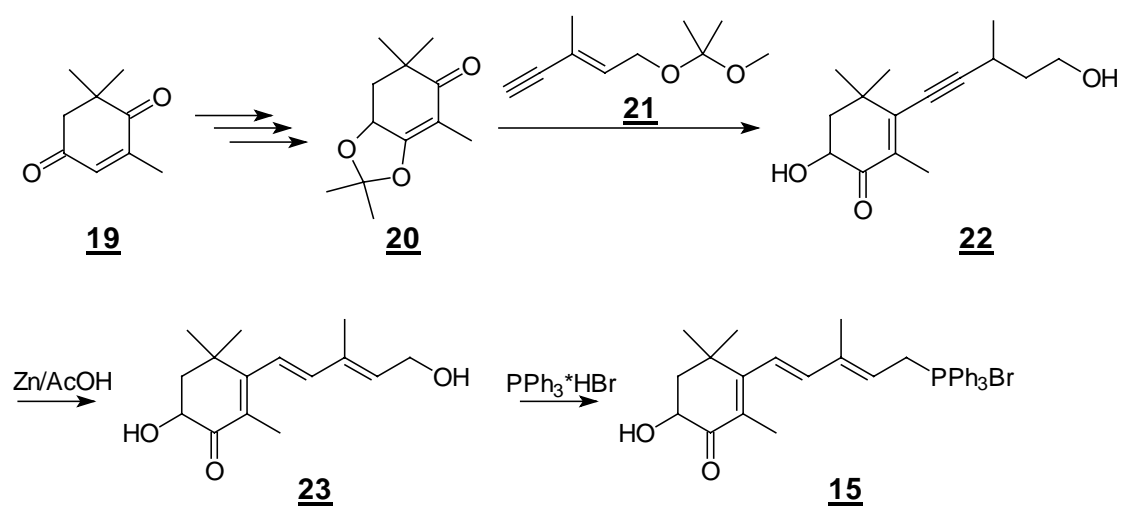


Abb. 6: Reaktionsschema zur Darstellung des Phosphoniumsalzes **15**

Zum Aufbau der Seitenkette wird das Ketal **20** in einer Ethinylierung mit dem geschützten C₆-Baustein **21** in Anwesenheit von Butyllithium zum Dihydroxyketon **22** umgesetzt, das mit Zn/Eisessig zum Dialkohol **23** partialhydriert wird. Der erhaltene Dialkohol **23** wird schließlich mit Triphenylphosphoniumbromid zum Phosphoniumsalz **15** umgesetzt.^[33]

2.3 Darstellung von Cryptoxanthin 24

Das Carotinoid Cryptoxanthin 24 kommt natürlich, als Fettsäureester gebunden, in zahlreichen Pflanzen, unter anderem im Mais und in Zitrusfrüchten, in geringen Konzentrationen vor. Es wurde aber auch in tierischen Produkten wie im Eigelb, in Butter und im Blutserum nachgewiesen.

Cryptoxanthin wurde erstmals 1932 von Yamamoto und Tin^[34] aus Carica Papaya und 1933 von Kuhn und Grundmann^[35] aus Zitrusfrüchten isoliert.

Im Jahr 1957 wurde Cryptoxanthin erstmals von Isler^[36] über eine Grignard-Reaktion synthetisch hergestellt.

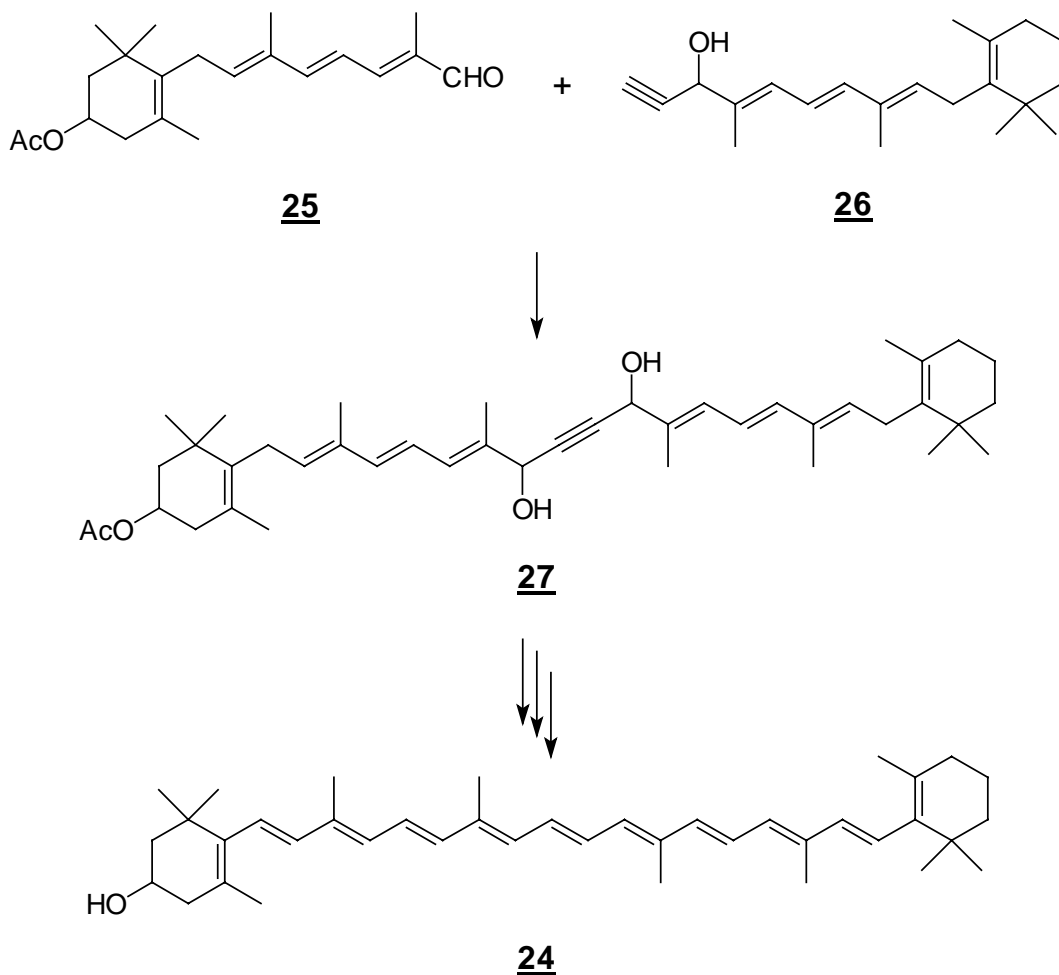
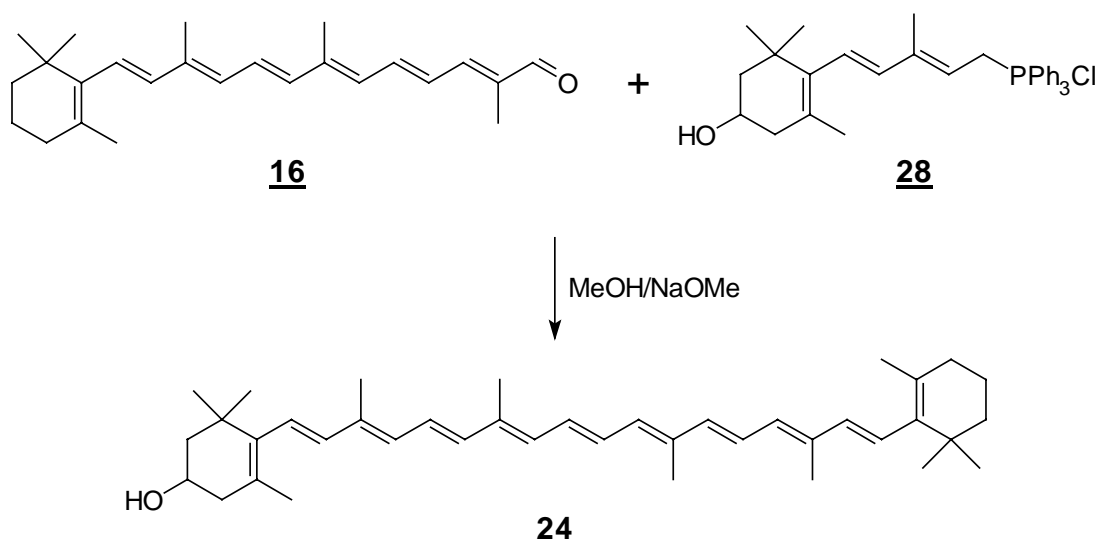


Abb. 7: Darstellung von Cryptoxanthin 24 nach Isler

Hiernach werden der 3-Acetoxy- β -C₁₉-Aldehyd **25** und das β -C₂₁-Acetylen-carbinol **26** zum 3-Acetoxy- β -C₄₀-diol **27** umgesetzt, woraus man mittels doppelter Dehydratisierung, Verseifung der Acetoxygruppe und Partialhydrierung der zentralen Doppelbindung das Cryptoxanthin **24** erhält.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Darstellung des Cryptoxanthins **24** in einer Wittig-Reaktion durch Umsatz des β -C₂₅-Aldehyds **16** mit dem ((3-Hydroxy- β -ionyliden)-ethyl)-triphenylphosphoniumchlorid **28**.

V2



Hierzu werden beide Substanzen in einem Lösungsmittelgemisch aus 90 % Dichlormethan und 10 % Methanol gelöst und vorgelegt. Zu dieser Lösung wird als Base in Methanol gelöstes Natriummethanolat gegeben. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol erhält man das Cryptoxanthin **24** als roten Feststoff in einer Ausbeute von 55 %.

Das C₁₅-Phosphoniumsalz **28**, welches von der BASF AG zur Verfügung gestellt wurde, kann aus 3-Hydroxy- β -ionon **29** dargestellt werden. Hierzu wird das Ionon mit Vinylmagnesiumbromid in den Vinylalkohol **30** überführt, aus dem man durch Behandlung mit Triphenylphosphoniumchlorid das Phosphoniumsalz **28** erhält.^[37]

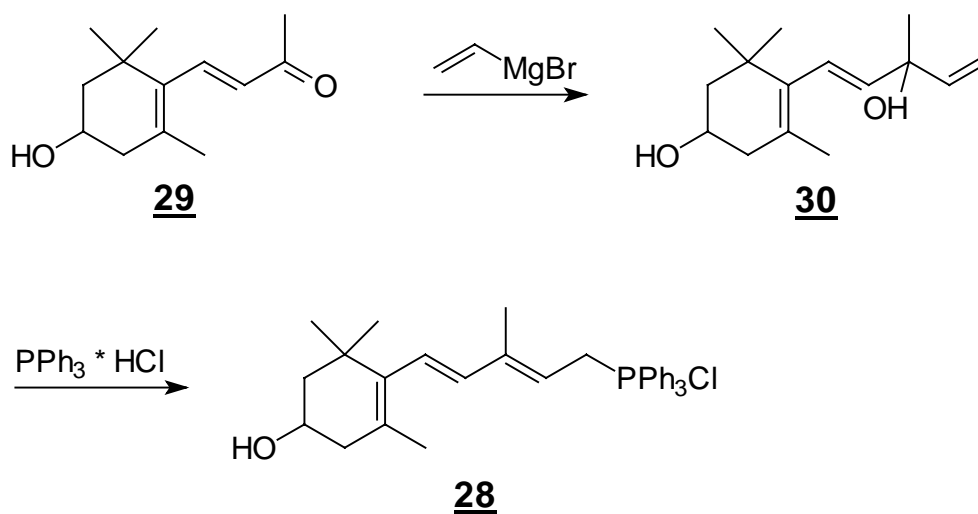
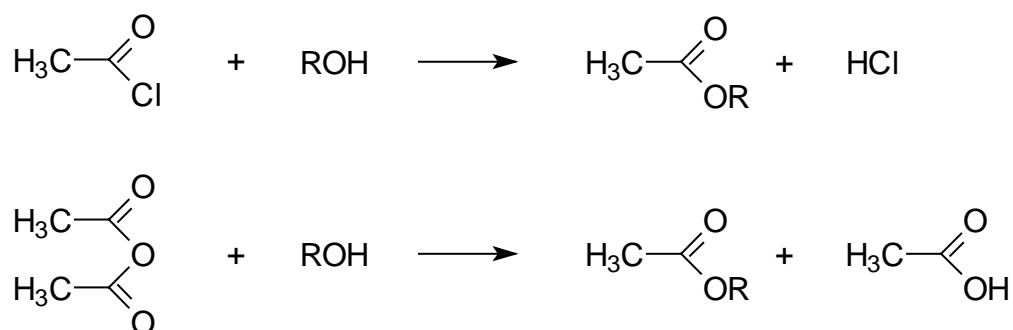


Abb. 8: Reaktionsschema zur Darstellung des Phosphoniumsalzes **28**

2.4 Synthese von 3-Acetoxyechinenon **31**

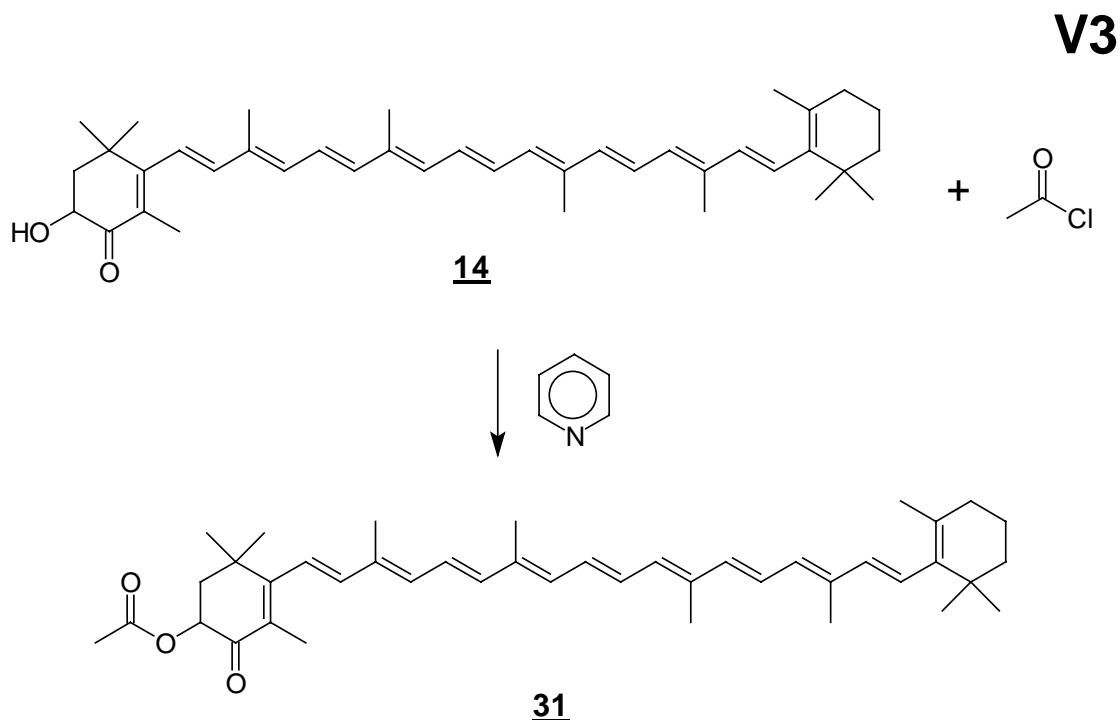
Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Hydroxyfunktion im 3-Hydroxyechinenon auf das Aggregationsverhalten zeigt, wird der Versuch unternommen, die Hydroxygruppe zum Acetat zu verestern.

Gängige Methoden, Alkohole zu verestern, sind die Alkohololyse von Säurechloriden und Säureanhydriden^[38]:



In beiden Fällen verläuft die Veresterung infolge der stark gesteigerten Carbonylaktivität wesentlich leichter als die säurekatalysierte Veresterung von Carbonsäuren, wodurch auf die Säurekatalyse verzichtet werden kann.

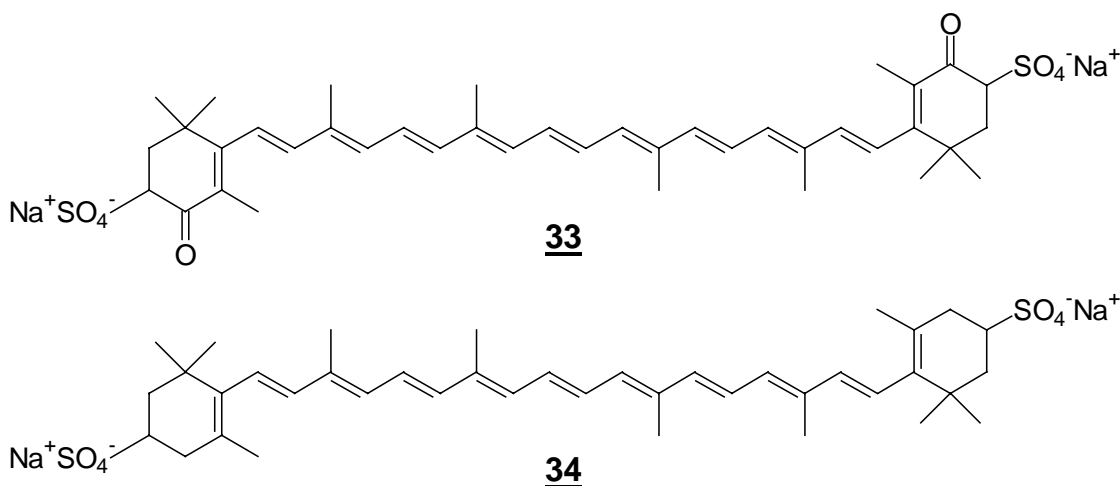
Im Rahmen dieser Arbeit soll die Veresterung von 3-Hydroxyechinenon **14** durch Umsatz mit Acetylchlorid erfolgen.



Hierzu wird 3-Hydroxyechinenon **14** in trockenen Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das Pyridin erfüllt die Aufgabe, den bei der Veresterung entstehenden Chlorwasserstoff zu neutralisieren. Unter Stickstoffatmosphäre tropft man nun Acetylchlorid so zu, daß die Innentemperatur bei 0 °C gehalten wird. Hierbei muß ein 15-facher Überschuß an Acetylchlorid gewählt werden, da bei einer geringeren Konzentration an Säurechlorid die Produktausbeute sehr gering ausfällt. Zur Aufarbeitung versetzt man den Reaktionsansatz mit der etwa 10-fachen Menge Wasser, wodurch das Acetat **31** ausfällt und abgenutscht werden kann. Auf diese Weise wird das Pyridin nahezu vollständig entfernt und stört nicht bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung. Man erhält das Acetat **31** in einer Ausbeute von 72 %.

2.5 Darstellung von Echinenon-3-sulfat 32

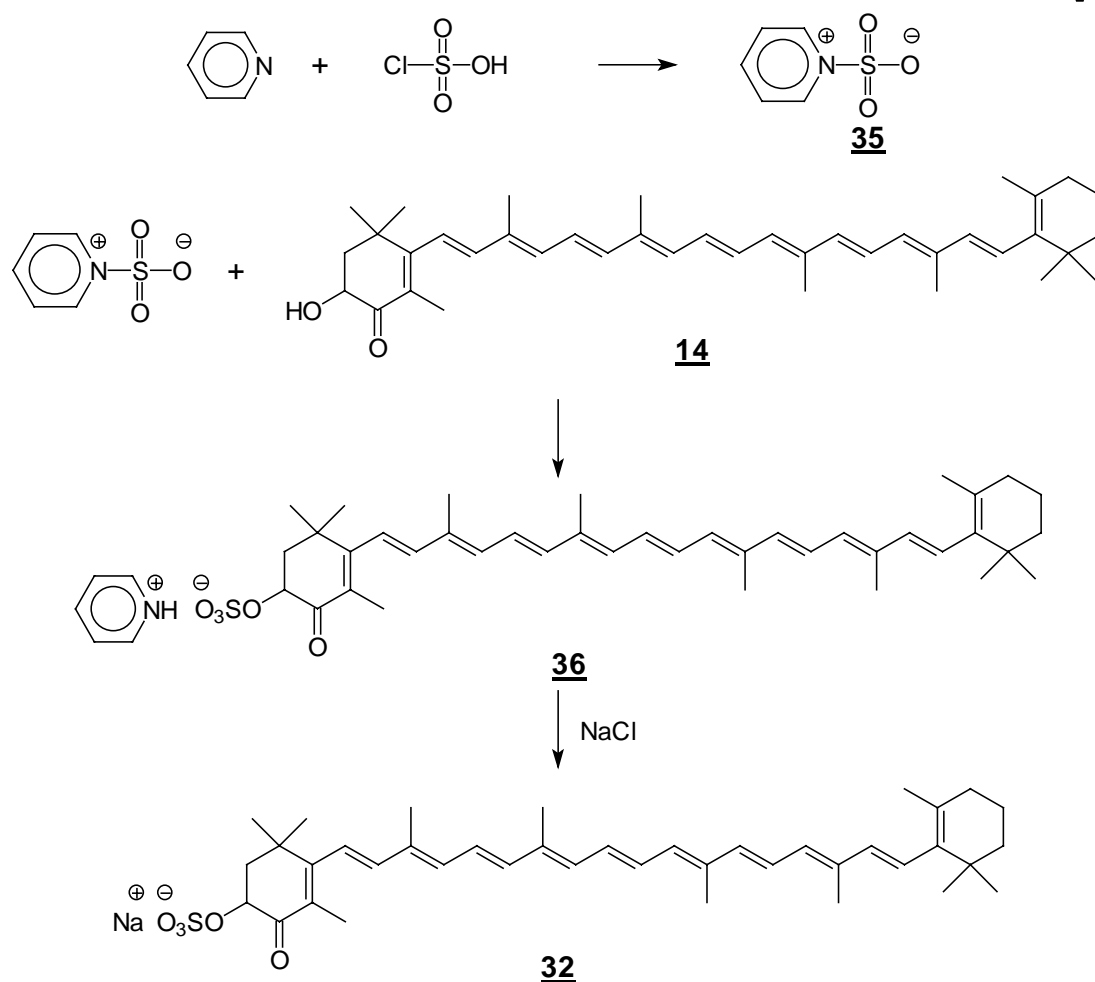
Die Disulfate der Carotinoide Astaxanthin 33 und Zeaxanthin 34, die erstmals von S. Hertzberg und S. Liaaen-Jensen^[39] synthetisiert wurden, weisen eine wenn auch geringfügige Wasserlöslichkeit auf.



Die Löslichkeit von Astaxanthin-disulfat 33 beträgt 0.02 mg/ml, die von Zeaxanthin-disulfat 34 0.05 mg/ml.

Daher ist es von Interesse, von 3-Hydroxyechinenon ein ähnliches Sulfat zu synthetisieren und es hinsichtlich seines Aggregationsverhaltens zu studieren.

Die Darstellung gelingt, in dem man auf das 3-Hydroxyechinenon 14 einen Pyridinium-Schwefeltrioxid-Komplex 35 einwirken läßt, wobei ein 20-facher Überschuß eingesetzt wird. Hierzu legt man das Pyridin vor und tropft bei einer Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig Chlorsulfonsäure zu. Ein schwacher Stickstoffstrom treibt den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff heraus. Zu der Lösung wird dann das in Pyridin gelöste 3-Hydroxyechinenon gegeben. Bei der Reaktion erhält man das Sulfat als Pyridiniumsalz 36. Um das gewünschte Natriumsalz 32 zu erhalten, behandelt man die Lösung mit Natriumchloridlösung. Nach säulenchromatischer Reinigung erhält man das Echinenon-3-sulfat 32 in einer Ausbeute von 68 %.

V4

2.6 Darstellung von 3-Hydroxyechinenon-oxim **37**

Um zu untersuchen, welchen Einfluß das Fehlen der Ketofunktion im 3-Hydroxyechinenon **14** auf das Aggregationsverhalten zeigt, wurde der Versuch unternommen, die Ketofunktion mittels Hydroxylamin-Hydrochlorid zu oximieren.

Da mit Hilfe der Oximierung in den Cyclohexenring der Astaxanthinendgruppe eine weitere Hydroxyfunktion eingeführt wird, macht dieses Carotinoid in Hinsicht auf dessen Aggregationsverhalten interessant.

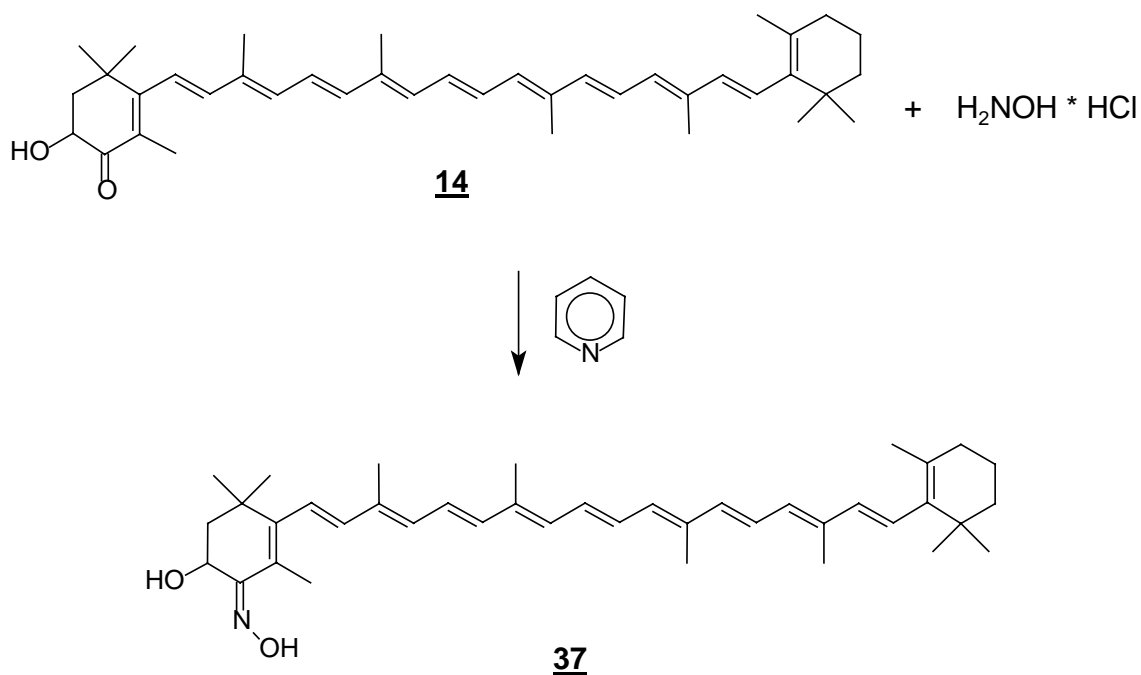
Zur Darstellung von Oximen benutzt man im Fall von mit Wasser mischbaren Aldehyden und Ketonen als Lösungsmittel Wasser, welches sich aber bei Carotinoiden ausschließt.^[40]

Wasserunlösliche Aldehyde und Ketone werden im allgemeinen in wäßrig-alkoholischen oder in rein alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Pyridin umgesetzt. In diesen Lösungsmitteln sind Carotinoide jedoch nur schlecht bzw. gar nicht löslich. Daher wurde zur Oximierung das Hydroxyechinenon **14** mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Pyridin bei Raumtemperatur in Methanol versetzt und gerade soviel Dichlormethan zugegeben, wie zur Lösung von des Carotinoids notwendig war. Hierbei konnte allerdings kein Reaktionsumsatz beobachtet werden, was wahrscheinlich an der zu geringen Polarität des Lösungsmittelgemisches lag.

Bei der Verwendung von reinen Methanol als Lösungsmittel konnte auch nach mehrtägiger Reaktionszeit kein entstandenes Produkt nachgewiesen werden.

Erst bei dem Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel und Base wird das gewünschte Produkt erhalten. Hierzu wurde die Lösung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt.

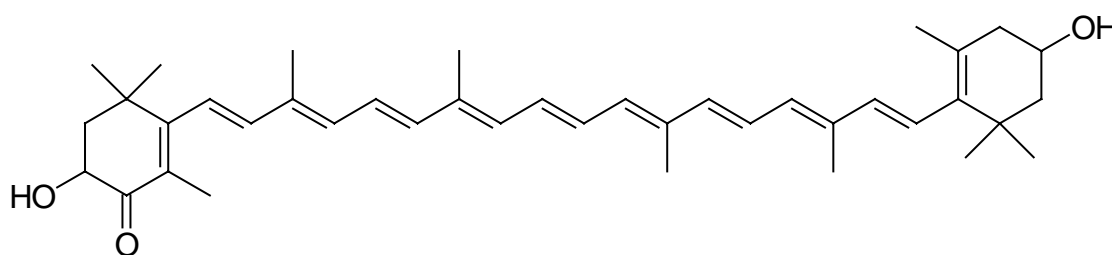
V5



Zur Aufarbeitung versetzt man den Reaktionsansatz mit der etwa 10-fachen Menge Wasser, wodurch das Oxim **37** ausfällt und abgenutscht werden kann. Auf diese Weise wird das Pyridin nahezu vollständig entfernt und stört nicht bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung, wonach das Oxim **37** in einer Ausbeute von 75 % erhalten wird.

2.7 Synthese von Adonixanthin **38**

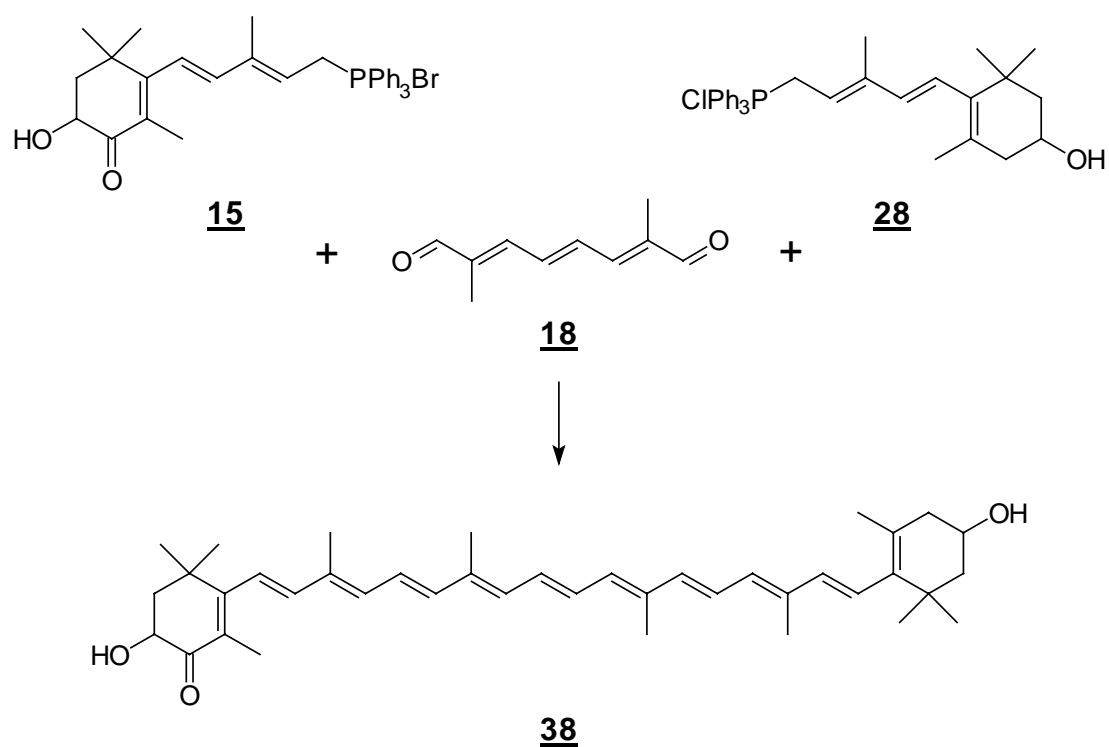
Das Carotinoid Adonixanthin **38** soll synthetisiert werden, um zu untersuchen, welche Auswirkungen die Funktionalisierung, mittels einer Alkoholfunktion im unsubstituierten Cyclohexenring, auf das Aggregationsverhalten von 3-Hydroxyechinenon **14** hat.



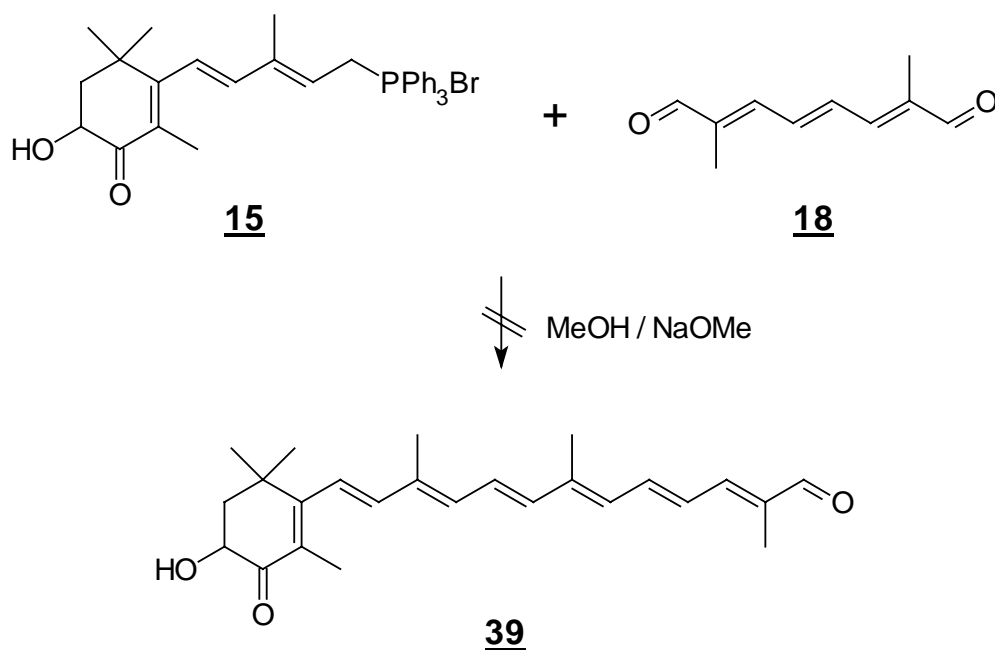
38

Das Adonixanthin kommt in der Natur wie auch das 3-Hydroxyechinenon als Begleitcarotinoid des Astaxanthins in Blüten, Grünalgen und Krebstieren vor und stellt hier wahrscheinlich ebenfalls eine biosynthetische Vorstufe des Astaxanthins dar. Seinen Namen verdankt das Adonixanthin dem Adonisröschen, *adonis annua*, aus dessen roten Blüten es isoliert wurde.^[29-31]

Synthetisch kann das Adonixanthin über zwei Wittig-Reaktionen erhalten werden, indem der C₁₀-Aldehyd **18** mit den beiden Phosphoniumsalzen **15** und **28** umgesetzt wird.



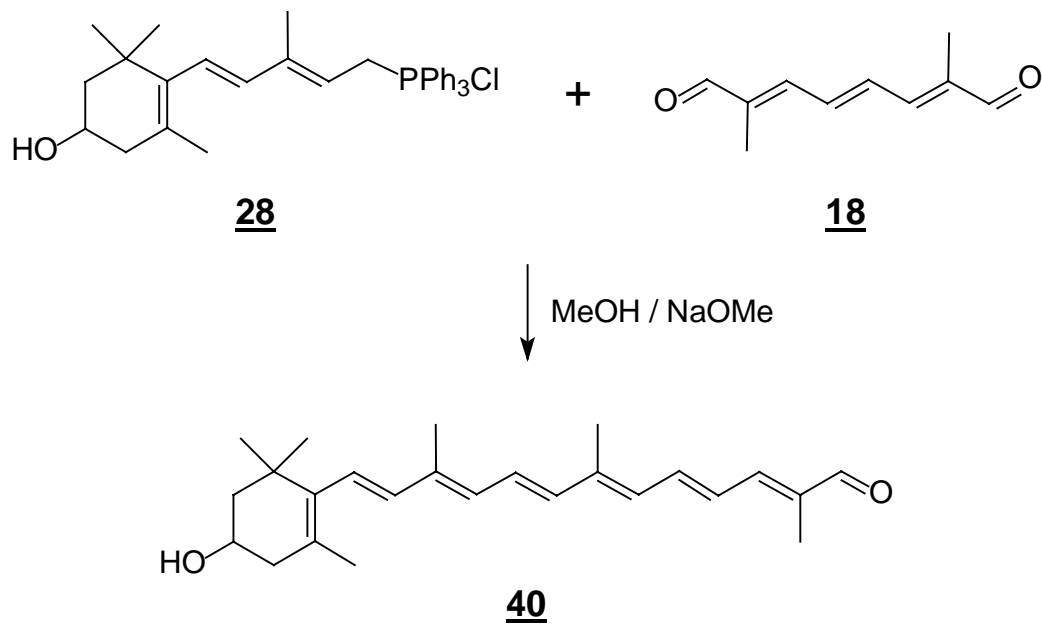
In einer ersten Synthesesequenz sollte das C₁₅-Phosphoniumsalz **15** mit dem C₁₀-Dialdehyd **18** einseitig zum 3-Hydroxy-4-keto-12'-apo-β-carotin-12'-al **39** zur Reaktion gebracht werden, um aus dem erhaltenen Aldehyd **39** mit dem C₁₅-Phosphoniumsalz **28** das Adonixanthin zu erhalten. Hierzu wurde das Phosphoniumsalz **15** mit dem C₁₀-Dialdehyd **18** in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen mit Natriummethanolat umgesetzt.



Jedoch konnte der C₂₅-Aldehyd **39** nur in Spuren erhalten werden. Offensichtlich weist der C₂₅-Aldehyd **39** eine weitaus größere Reaktivität als der C₁₀-Aldehyd **18** auf, da er mit nicht umgesetzten Phosphoniumsalz **15** sofort zum symmetrischen Astaxanthin reagiert. Der Versuch, das Phosphoniumsalz **15** im Unterschuß einzusetzen, führt auch zu keiner Ausbeuteverbesserung.

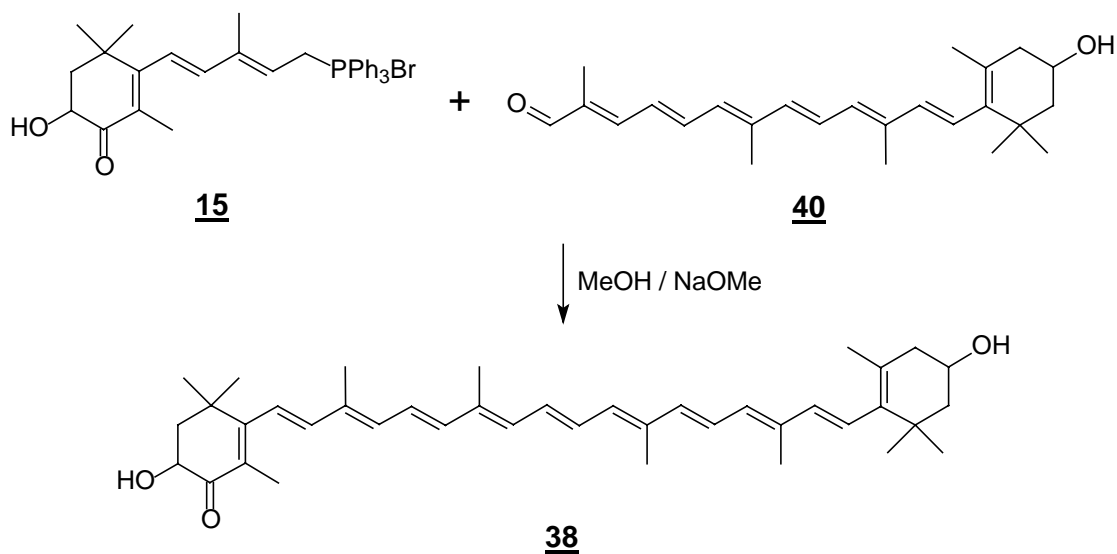
Die Darstellung des 3-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al **40** gelingt hingegen problemlos.^[41] Hierzu werden das Phosphoniumsalz **28** mit dem C₁₀-Dialdehyd **18** in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen in Dichlormethan gelöst und vorgelegt. Als Base fungiert Natriummethanolat, das in Methanol gelöst wird. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung erhält man den Aldehyd **40** in einer Ausbeute von 60 %.

V6



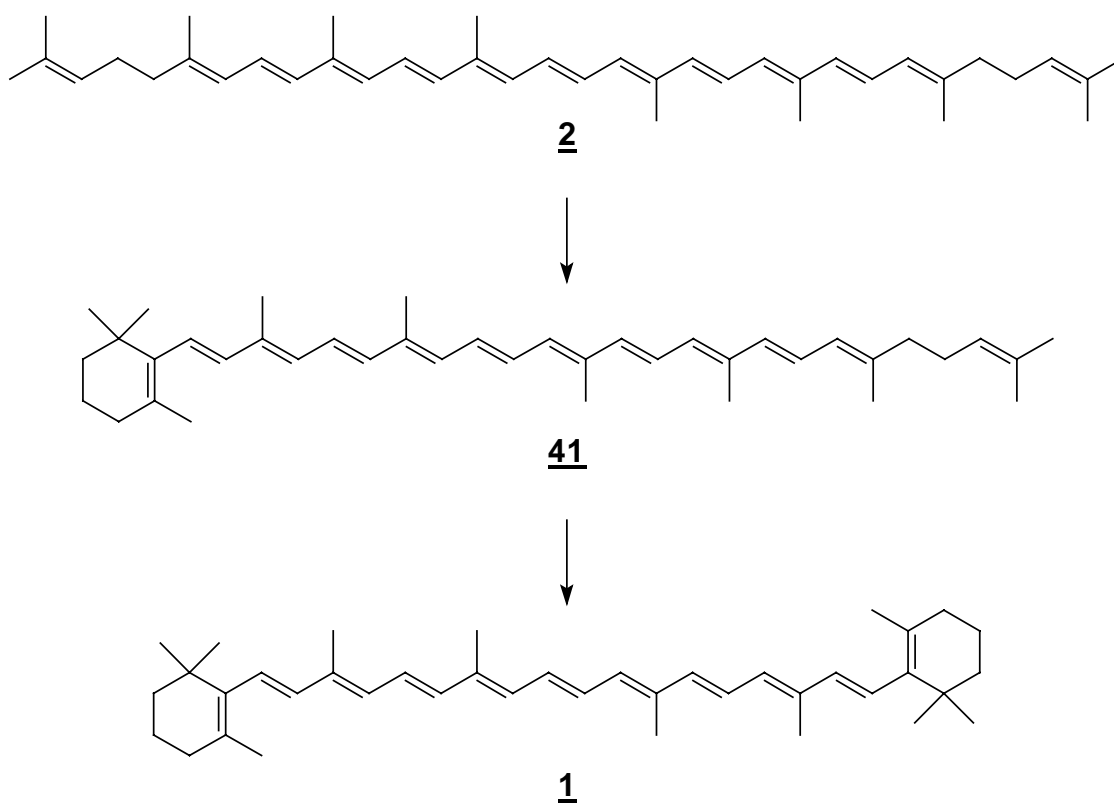
Aus dem C_{25} -Aldehyd **40** erhält man durch Umsatz mit dem Phosphoniumsalz **15** unter Einwirkung von Natriummethanolat und Reinigung mittels Säulenchromatographie das Adonixanthin **38** als violetten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute beträgt bei dieser Reaktion 48 %.

V7



2.8 Darstellung von γ -Carotin **41**

Das γ -Carotin **41**, welches nach der allgemein gültigen Carotinoidnomenklatur auch β,ψ -Carotin genannt wird, kommt in zahlreichen Pflanzen vor^[42-43]. Der Anteil an der Gesamtmenge der Carotinoide beträgt aber in der Regel selten mehr als 1 %, da das γ -Carotin in der Biosynthese als Zwischenprodukt bei der Synthese des β -Carotins **1** aus dem Lycopin **2** gebildet wird. In Bezug auf das Aggregationsverhalten stellt das γ -Carotin **41** eine interessante Verbindung dar, da es die cyclische β -Endgruppe des β -Carotins, welches sowohl H- als auch J-Aggregation zeigt, und die acyclische ψ -Endgruppe des Lycopins, welches ausschließlich sehr stabile H-Aggregate bildet, in sich vereinigt.



Das γ -Carotin **41** soll im Rahmen dieser Arbeit in Form einer Wittig-Reaktion aus dem β -C₃₀-Aldehyd **42** und dem Geranylphosphoniumsalz **43** dargestellt werden. Der dabei verwendete β -C₃₀-Aldehyd **42** wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Er

kann über eine Wittig-Reaktion durch Umsatz des β -C₂₅-Aldehyds **16** mit dem C₅-Acetalphosphoniumsalz **44** erhalten werden.

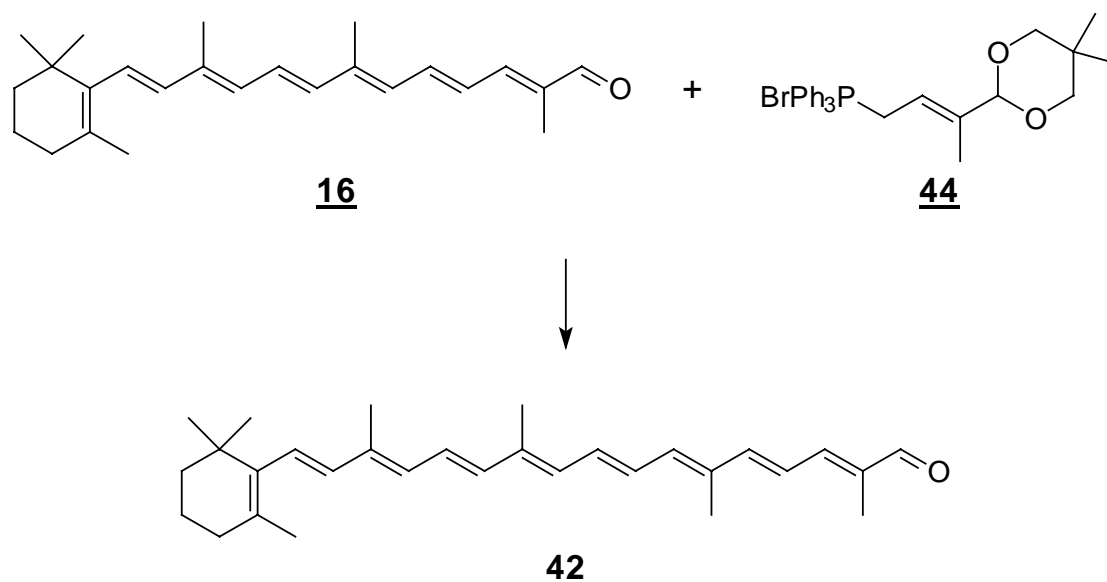
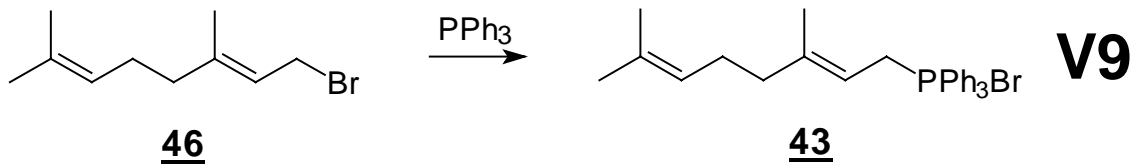
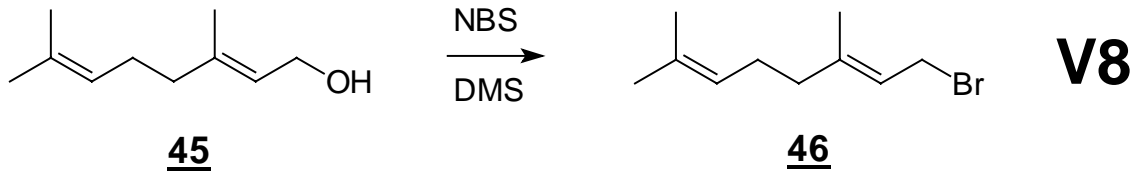
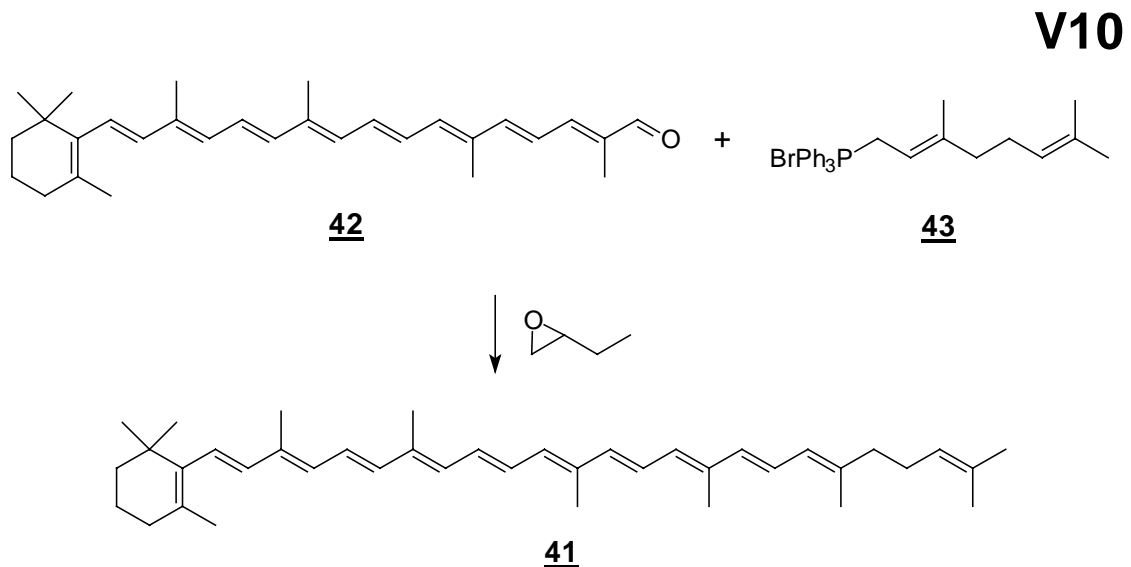


Abb. 9: Schema zur Darstellung des β -C₃₀-Aldehyds **42**

Das zur Synthese des γ -Carotins **41** benötigte Geranylphosphoniumsalz **43** kann über zwei Synthesestufen aus Geraniol **45** hergestellt werden. Hierzu wird das Geraniol **45** zuerst bromiert und dann mit Triphenylphosphin in das Phosphoniumsalz **43** überführt. Die Bromierung des Geraniols **45** erfolgt nach der Methode von Corey und Kim^[44], bei der Allylalkohole unter der Verwendung von N-Bromsuccinimid und Dimethylsulfid auf sehr milde Art und Weise selektiv bromiert werden. Hierzu wird zuerst aus N-Bromsuccinimid und Dimethylsulfid in Methylenchlorid bei 0 °C ein gelber Komplex hergestellt, zu dem bei – 25 °C das Geraniol zugetropft wird. Das mittels Destillation gereinigte Geranyl bromid **46** erhält man in einer Ausbeute von 45 %. Das Geranyl bromid **46** wird daraufhin mit Triphenylphosphin in Methylenchlorid zum Phosphoniumsalz **43** umgesetzt, welches durch Eintropfen in Diethylether als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 73 % auskristallisiert.



Zur Synthese des γ -Carotins **41** verwendet man bei der Wittig-Reaktion die Buddrus-Variante^[45]. Hierzu werden der β -C₃₀-Aldehyd **42** und das Geranylphosphoniumsalz **43** in 1,2-Epoxybutan gelöst und 24 Stunden unter Argonatmosphäre refluxiert. Das 1,2-Epoxybutan fungiert hier gleichzeitig als Lösungsmittel und Base. Der Vorteil der Verwendung von Epoxybutan als Base besteht darin, daß die Alkoholatkonzentration stets gering gehalten wird, so daß wenig Nebenprodukt entsteht.^[46]



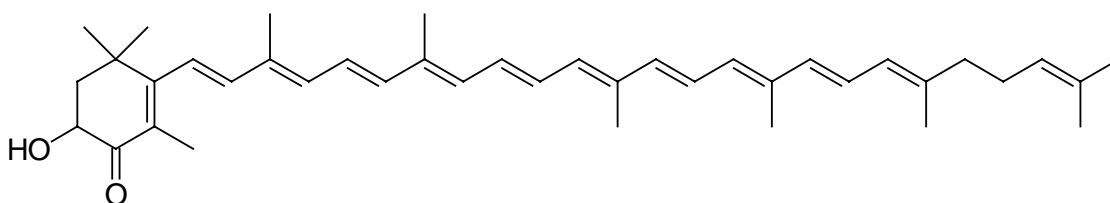
Auf diese Weise wird das γ -Carotin **41** in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

2.10 Synthese von 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47

2.10.1 Syntheseplanung

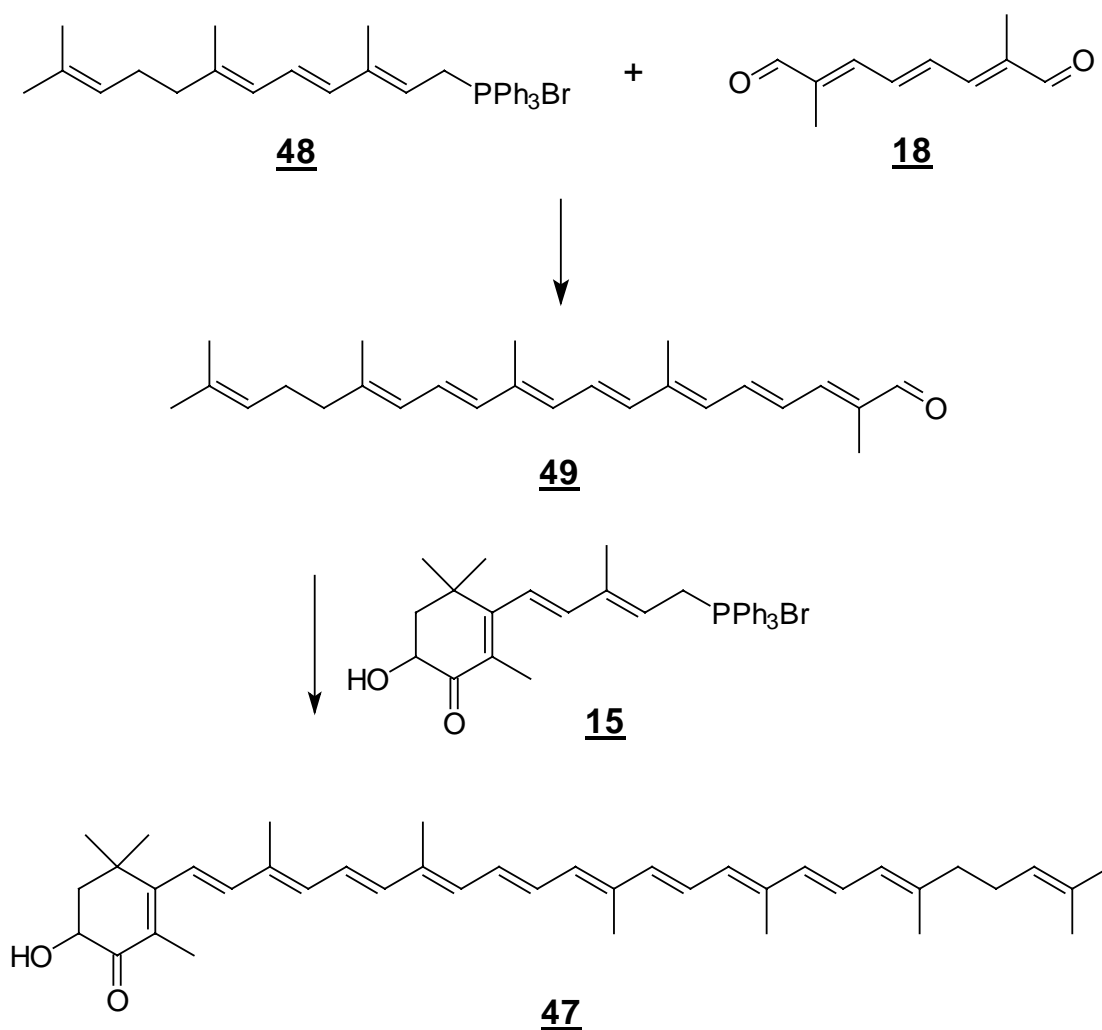
Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, sollte das γ -Carotin 41 in Bezug auf das Aggregationsverhalten eine interessante Verbindung sein, da es die cyclische β -Endgruppe des β -Carotins 1, welches sowohl H- als auch J-Aggregation zeigt, und die acyclische ψ -Endgruppe des Lycopins 2, welches ausschließlich sehr stabile H-Aggregate bildet, in sich vereinigt.

Um zu studieren, welche Auswirkungen die Funktionalisierung des Cyclohexenrings mit einer Acyloinstruktur auf das Aggregationsverhalten von γ -Carotin 41 hat, soll das Carotinoid 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47 dargestellt werden. Dieses Carotinoid sollte gleichzeitig darüber Auskunft geben, welches Einfluß der Cyclohexenring auf das Aggregationsverhalten von 3-Hydroxyechinenon 14 ausübt.



47

Synthetisch kann das 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47 über zwei Wittig-Reaktionen erhalten werden, indem der C_{10} -Aldehyd 18 nacheinander mit den Phosphoniumsalzen 15 und 48 umgesetzt wird. Da die Synthese des 3-Hydroxy-4-keto- β - C_{25} -Aldehyds 39 nur in unbefriedigenden Ausbeuten gelingt (siehe Darstellung von Adonixanthin), wird nach folgender Reaktionssequenz der C_{10} -Dialdehyd 18 zuerst mit ψ - C_{15} -Phosphoniumsalz 48 zur Reaktion gebracht und der so erhaltene ψ - C_{25} -Aldehyd 49^[77] mit dem Phosphoniumsalz 15 zum 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47 umgesetzt.



2.10.2 Darstellung des ψ -C₁₅-Phosphoniumsalzes **48**

Für die Darstellung des offenkettigen ψ -C₁₅-Phosphoniumsalzes **48** werden in der Literatur mehrere Möglichkeiten verfolgt. Eine gängige Methode ist die C₂-Verlängerung von Pseudo-Jonon mittels einer Ethinylierung mit anschließender Partialhydrierung der Dreifachbindung.^[47] Alternativ kann die C₂-Verlängerung auch über eine Wittig-Horner-Reaktion erfolgen, indem das Pseudo-Jonon mit einem C₂-Esterphosphonat umgesetzt und der erhaltenen Ester mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das C₁₅-Phosphoniumsalz **48** auf folgendem Syntheseweg hergestellt werden:

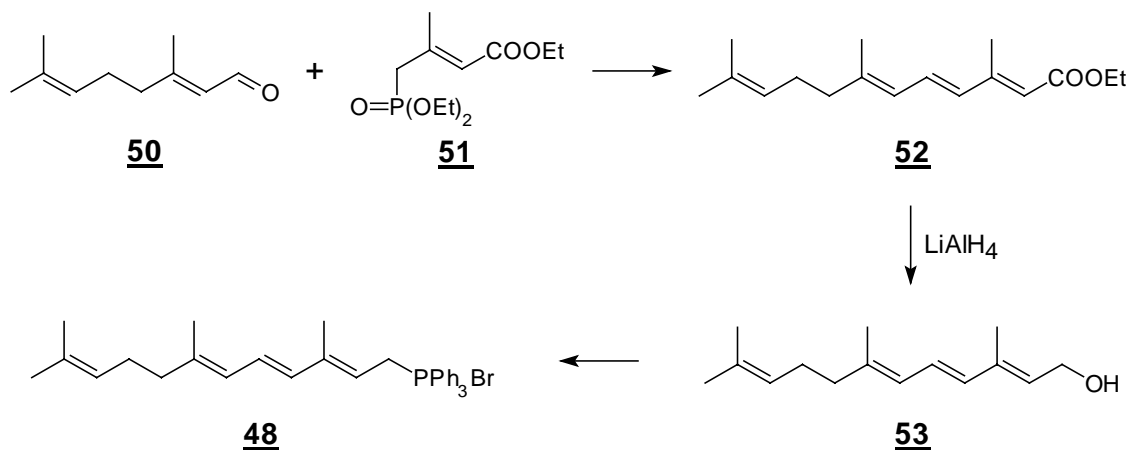
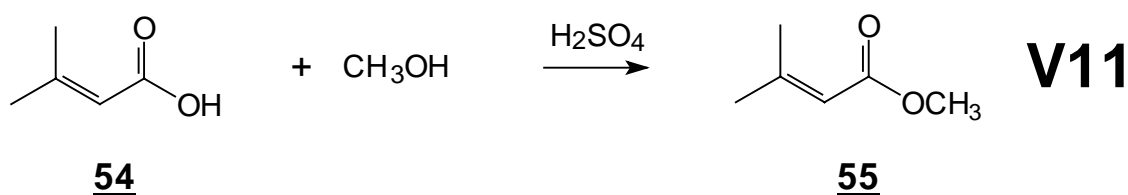


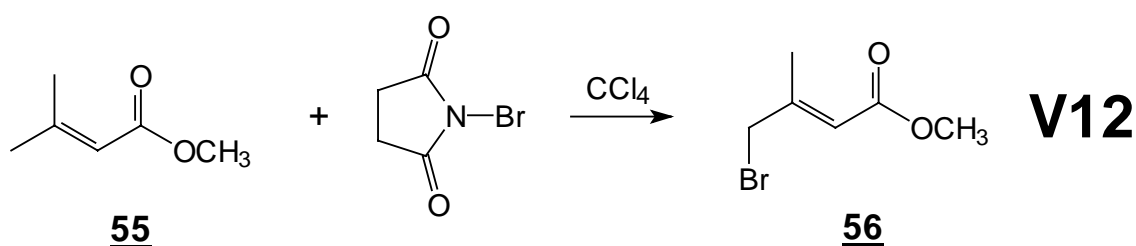
Abb. 10: Reaktionsroute zur Darstellung des Phosphoniumsalzes **48**

Hierbei geht man von dem C₁₀-Aldehyd Citral **50** aus, der mit dem C₅-Esterphosphonat **51** über eine Wittig-Horner-Reaktion in den C₁₅-Ester **52** überführt wird. Die Verwendung des Phosphonates **51** hat gegenüber dem entsprechenden Phosphoniumsalz den Vorteil, daß der bei der Reaktion entstehende Phosphonsäureester wasserlöslich ist und durch Extraktion mit Wasser entfernt werden kann. Der C₁₅-Ester **52** wird daraufhin mit Lithiumaluminiumhydrid zu dem Alkohol **53** reduziert, aus dem man mittels Bromierung und anschließender Behandlung mit Triphenylphosphin das gewünschte Phosphoniumsalz **48** erhält.

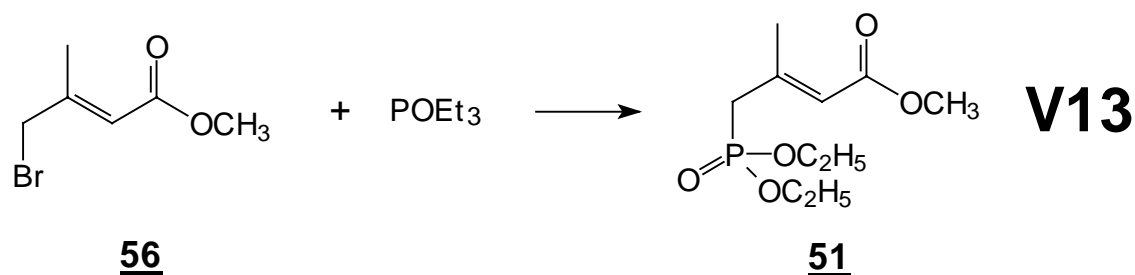
Das C₅-Esterphosphonat **51** wird nach einer Vorschrift von Pattenden und Weedon^[48] synthetisiert. Die Synthese verläuft über drei Stufen. In der ersten Stufe geht man von 3,3-Dimethylacrylsäure **54** aus, die in ihren Methyl ester **55** überführt wird. Dies erreicht man durch Erhitzen in trockenen Methanol mit Schwefelsäure. Neben der Funktion als Katalysatorsäure bindet die Schwefelsäure auch gleichzeitig das bei der Veresterung freigesetzte Wasser.



In der darauf folgenden Stufe wird der Ester **55** mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff an der allylischen Position bromiert. Hierbei entsteht das Bromid **56** als E/Z-Isomerengemisch im Verhältnis 1:1.

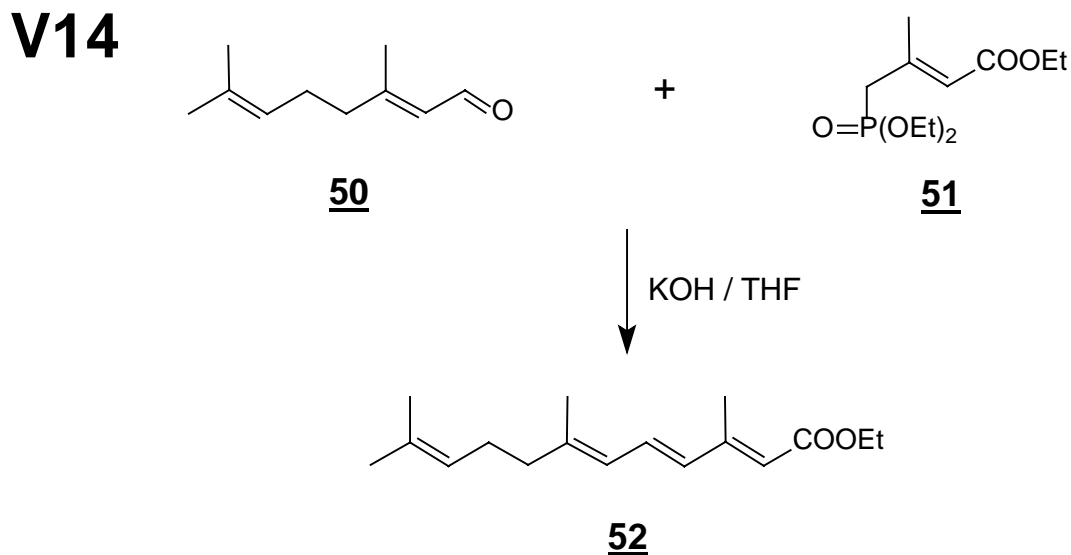


Im letzten Schritt wird das Esterphosphonat **51** durch Erhitzen des Bromids **56** mit Triethylphosphit unter gleichzeitiger destillativer Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Ethylbromids erhalten.

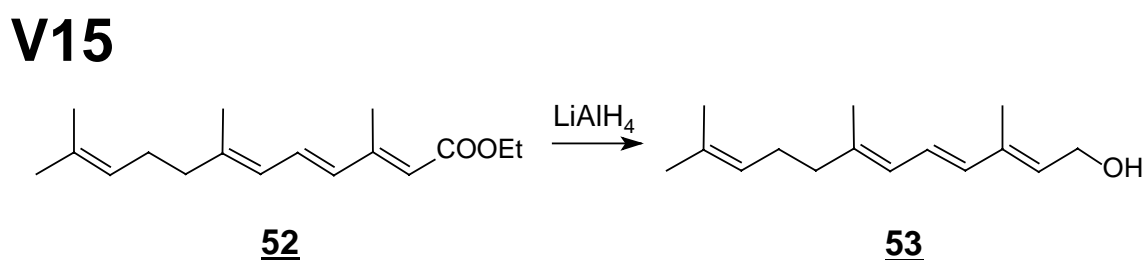


Zur Darstellung des ψ -C₁₅-Phosphoniumsalzes **48** wurde in Analogie zu den bisher durchgeführten Wittig-Reaktionen versucht, das C₅-Esterphosphonat **51** mit Natriummethanolat in Methanol zu deprotonieren, um es mit dem Citral **50** zum C₁₅-Ester **52** umzusetzen. Jedoch setzte sich das durch die Deprotonierung entstandene Ylid auch in der Siedehitze nur unbefriedigend mit dem Citral **50** um. Eine Variante von Zumbrunn^[49], bei der das Phosphonat **51** mit fein gemörserten Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran deprotoniert wird, führt zu den gewünschten Ausbeuten. Nach

Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts erhält man den Ester **52** in einer Ausbeute von 71 %.



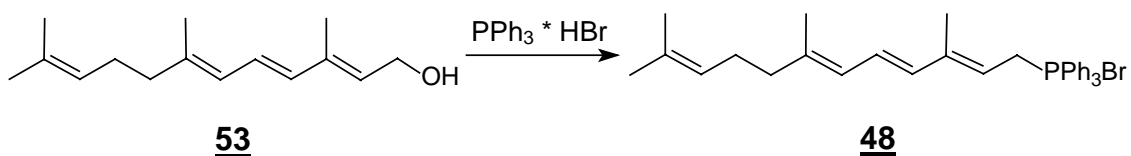
Der C₁₅-Ester **52** wird daraufhin mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether bei einer Temperatur von 0 °C zu dem Alkohol **53** reduziert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung fällt der Alkohol **53** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 73 % an.



Die Substitution des Alkohols **53** zum Bromid erfolgte in einem ersten Versuch mit 62 %iger Bromwasserstoff-Lösung und sofortiger Umsetzung des entstandenen Bromids mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz **48**. Das Phosphoniumsalz **48** wurde mittels Eintropfen in Diethylether als kristalliner Feststoff erhalten. Jedoch zersetzte es sich über Nacht.

Ein stabiles Phosphoniumsalz **48** wurde durch Behandeln des Alkohols **53** mit Triphenylphosphin-Hydrobromid synthetisiert. Zur Reinigung wird das Rohprodukts wieder in Diethylether eingetrocft, woraufhin das Phosphoniumsalz kristallin ausfällt. In diesem Fall ist die Verwendung von absolutem Diethylether nötig. Die Ausbeute an Phosphoniumsalz **48** beträgt 68 %.

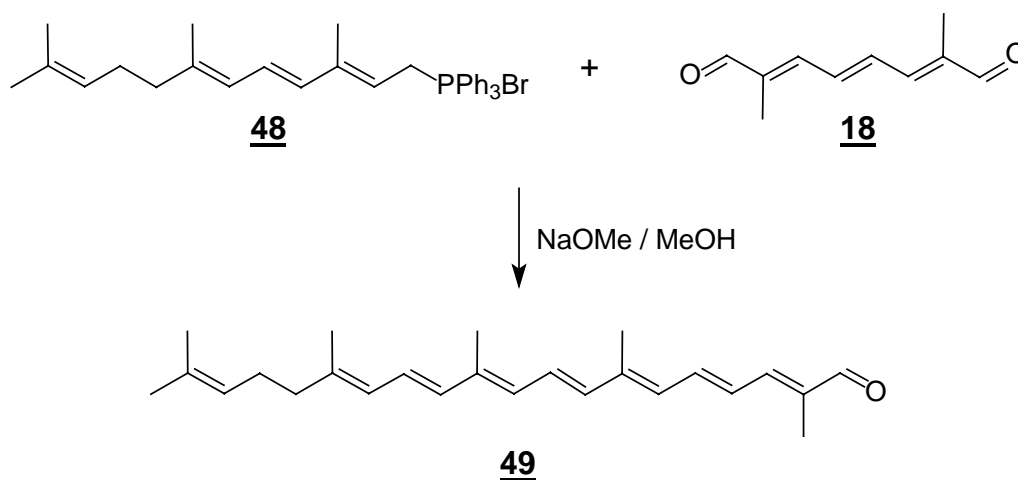
V16



2.10.3 Darstellung des ψ -C₂₅-Aldehyds **49**

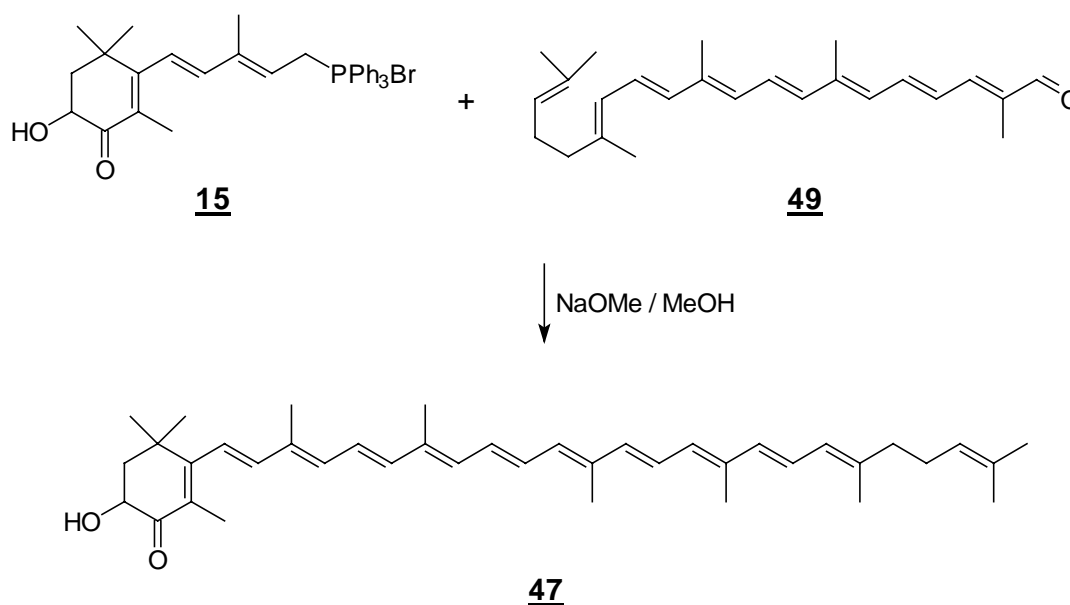
Zur Synthese des ψ -C₂₅-Aldehyds **49** werden das C₁₅-Phosphoniumsalz **48** mit dem C₁₀-Dialdehyd **18** in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen unter Argonatmosphäre in trockenen Methanol gelöst und vorgelegt. Als Base wird in Methanol gelöstes Natriummethanolat über einen Zeitraum von zwei Stunden zugetropft und danach noch 24 Stunden nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung erhält man den Aldehyd **49** in einer Ausbeute von 20 %.

V17

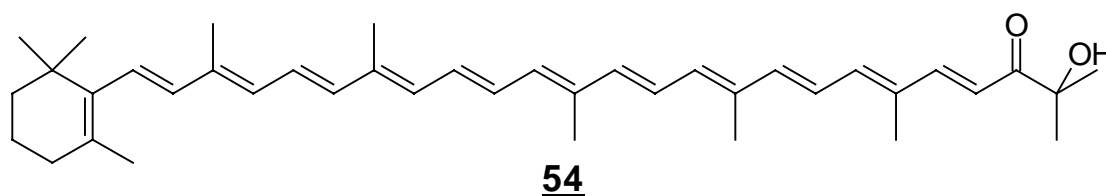
2.10.4 Darstellung von 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47**

Zur Darstellung des 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47** werden das C₁₅-Phosphoniumsalz **15** mit dem ψ -C₂₅-Aldehyd **49** unter Argonatmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Hierbei wird ein 2.5-facher Überschuß an Phosphoniumsalz eingesetzt. Als Base wird in Methanol gelöstes Natriummethanolat über einen Zeitraum von drei Stunden zugetropft und der Ansatz danach noch 24 Stunden nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung erhält man das 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47** als violetten Feststoff in einer Ausbeute von 45 %.

V18



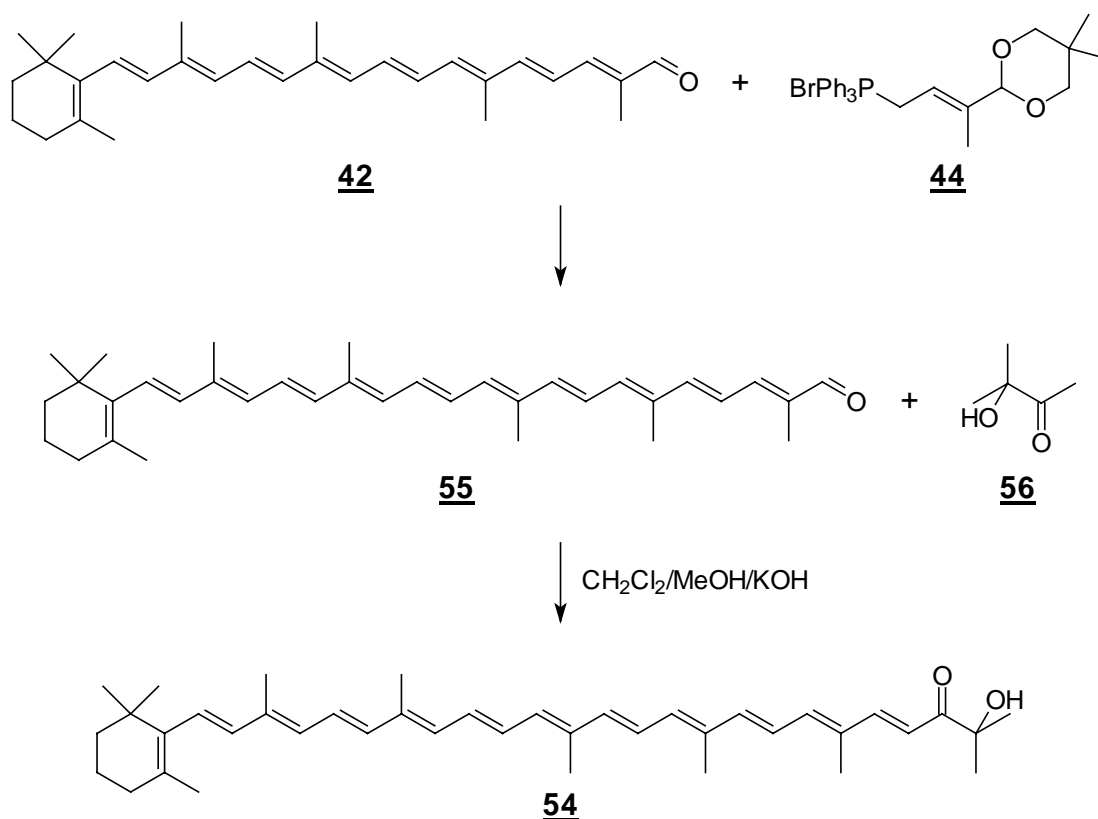
2.11 Darstellung von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54**



Das Carotinoid 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** unterscheidet sich vom γ -Carotin **41** durch die funktionalisierte ψ -Endgruppe. Das in der Literatur unter dem Namen 2'-Dehydroplectanixanthin bekannte Xanthophyll kommt natürlich als Linoleat gebunden in dem Pilz *Plectania coccinea*^[78-79] und als Acylester gebunden in *Aleuria aurantia*^[80] vor.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Funktionalisierung der ψ -Endgruppe mit einer acyloinähnlichen Struktur auf das Aggregationsverhalten von γ -Carotin **41** zeigt, soll das Carotinoid 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** dargestellt werden.

Für die Darstellung bietet sich folgende Synthesesequenz an:

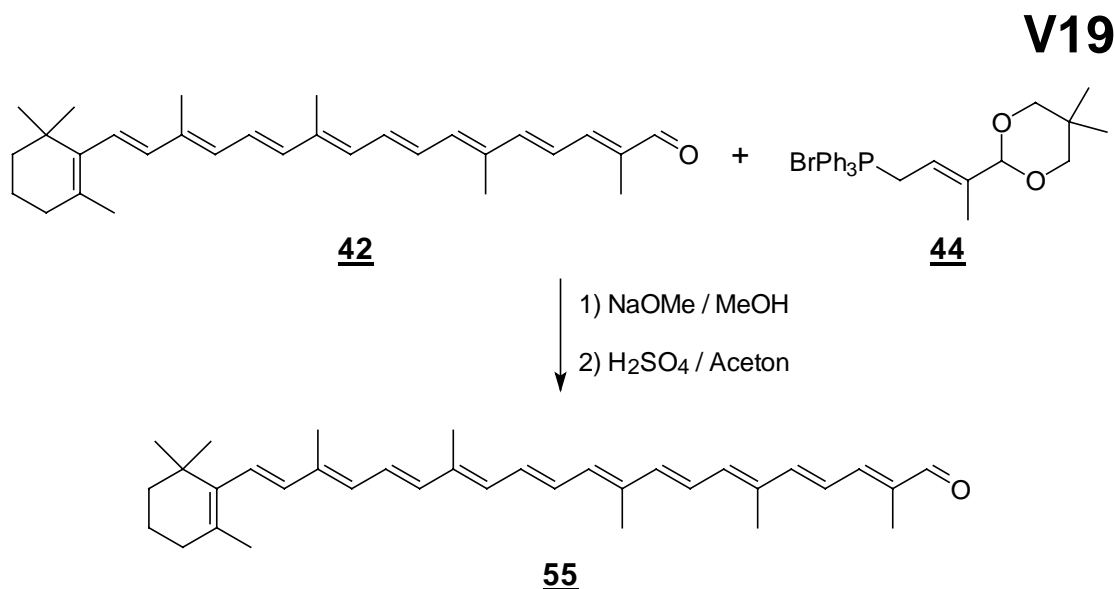


Hierbei wird der β -C₃₀-Aldehyd **42** in einer Wittig-Reaktion mit dem C₅-Acetalphosphoniumsalz **44** um 5 C-Atome zu dem β -C₃₅-Aldehyd **55** kettenverlängert. In der nun folgenden Reaktion wird der β -C₃₅-Aldehyd in Form einer Aldol-Reaktion mit 3-Hydroxy-3-methyl-butanon **56** zum 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** umgesetzt.

2.11.1 Synthese des β -C₃₅-Aldehyd **55**

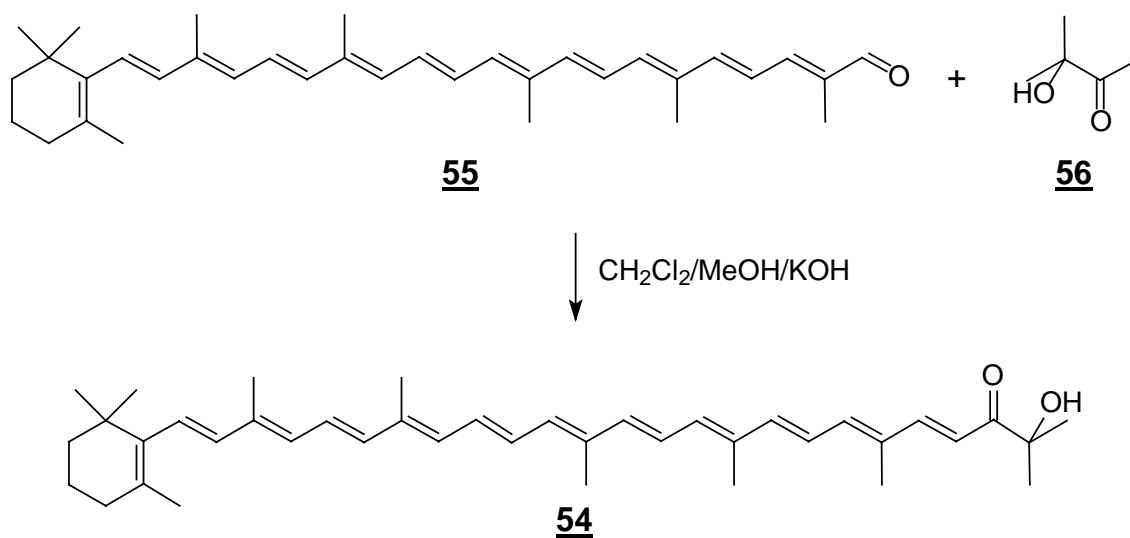
Zur Darstellung des β -C₃₅-Aldehyd **55** werden der β -C₃₀-Aldehyd **42** und das C₅-Acetal-Phosphoniumsalz **44** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird eine Lösung aus Natriummethanolat in Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und der Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung wird zur Deacetalisierung des gebildeten β -C₃₅-Alcetals der Rückstand in wäßrigem Aceton gelöst und mit

katalytischen Mengen Schwefelsäure bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man den β -C₃₅-Aldehyd **55** in einer Ausbeute von 61 %.



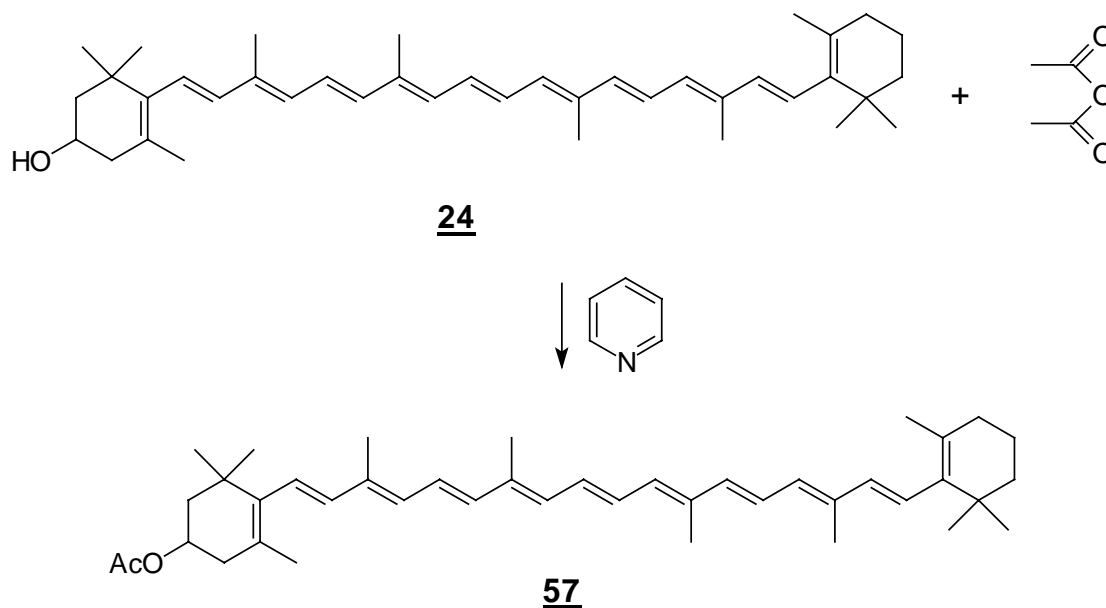
2.11.2 Synthese von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54**

Um das 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** zu synthetisieren, löst man den β -C₃₅-Aldehyd **55** in Anlehnung an eine Vorschrift von Schwieter^[57] zusammen mit der 7.5-fachen molaren Menge an 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** in Dichlormethan. Die Lösung wird unter Argonatmosphäre mit 10 %iger methanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und anschließend 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** als violetten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 62 %.

V20**2.12 Darstellung von 3-Acetoxy-β,β-carotin 57**

Um zu studieren, welchen Einfluß die alkoholische Funktion im Cryptoxanthin 24 auf dessen Aggregationsverhalten besitzt, soll die Hydroxygruppe zum Acetat verestert werden.

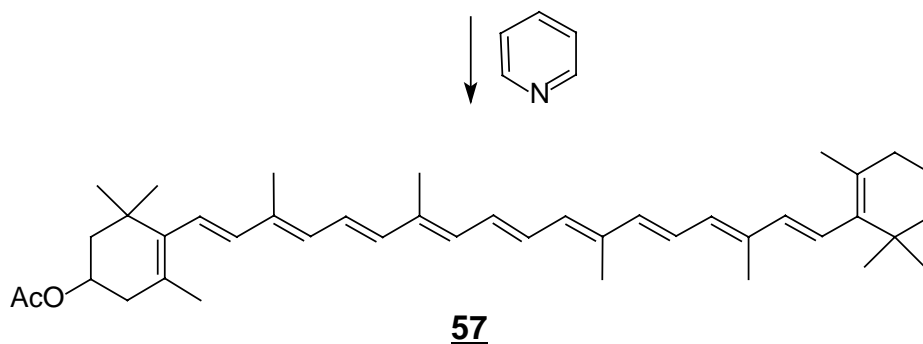
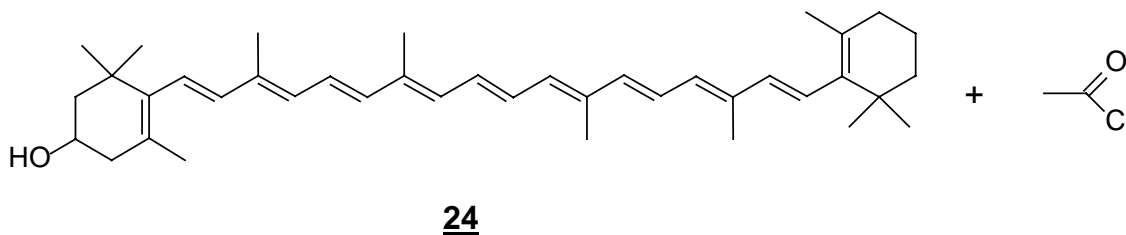
In der Literatur findet man eine Vorschrift von Britton^[50] aus dem Jahr 1975. Gemäß dieser Vorschrift erhält man das Acetat 57, indem das Cryptoxanthin mit Acetanhydrid in Pyridin umgesetzt wird.



Da die Veresterung von 3-Hydroxyechinenon **14** zum Acetat **31** mit Acetylchlorid ohne Probleme erreicht wurde, wird in Analogie hierzu das Cryptoxanthin ebenfalls mit Acetylchlorid umgesetzt.

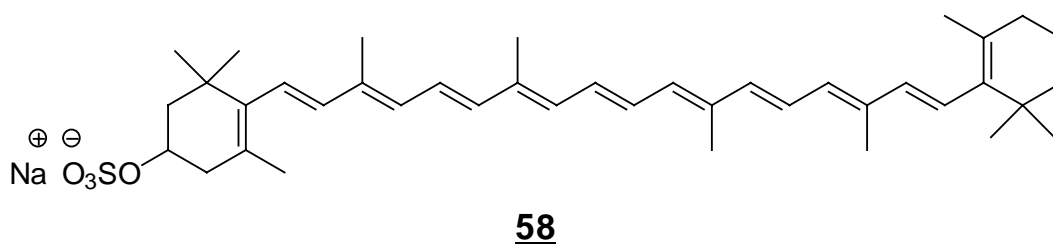
Zur Darstellung wird Cryptoxanthin **24** in trockenem Pyridin gelöst. Das Pyridin erfüllt die Aufgabe, den bei der Veresterung entstehenden Chlorwasserstoff zu neutralisieren. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Acetylchlorid bei einer Temperatur von unter 0 °C zutropft. Das Acetylchlorid wird mit einem 20-fachen Überschuss eingesetzt, da ansonsten die Produktausbeute sehr gering ausfällt. Zur Aufarbeitung versetzt man den Reaktionsansatz mit der etwa 10-fachen Menge Wasser, wodurch das Acetat **57** ausfällt und abgenutscht werden kann. Auf diese Weise wird das Pyridin nahezu vollständig entfernt und stört nicht bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung. Die Ausbeute an Cryptoxanthin-acetat beträgt 78 % der Theorie.

V21



2.13 Darstellung von Cryptoxanthinsulfat **58**

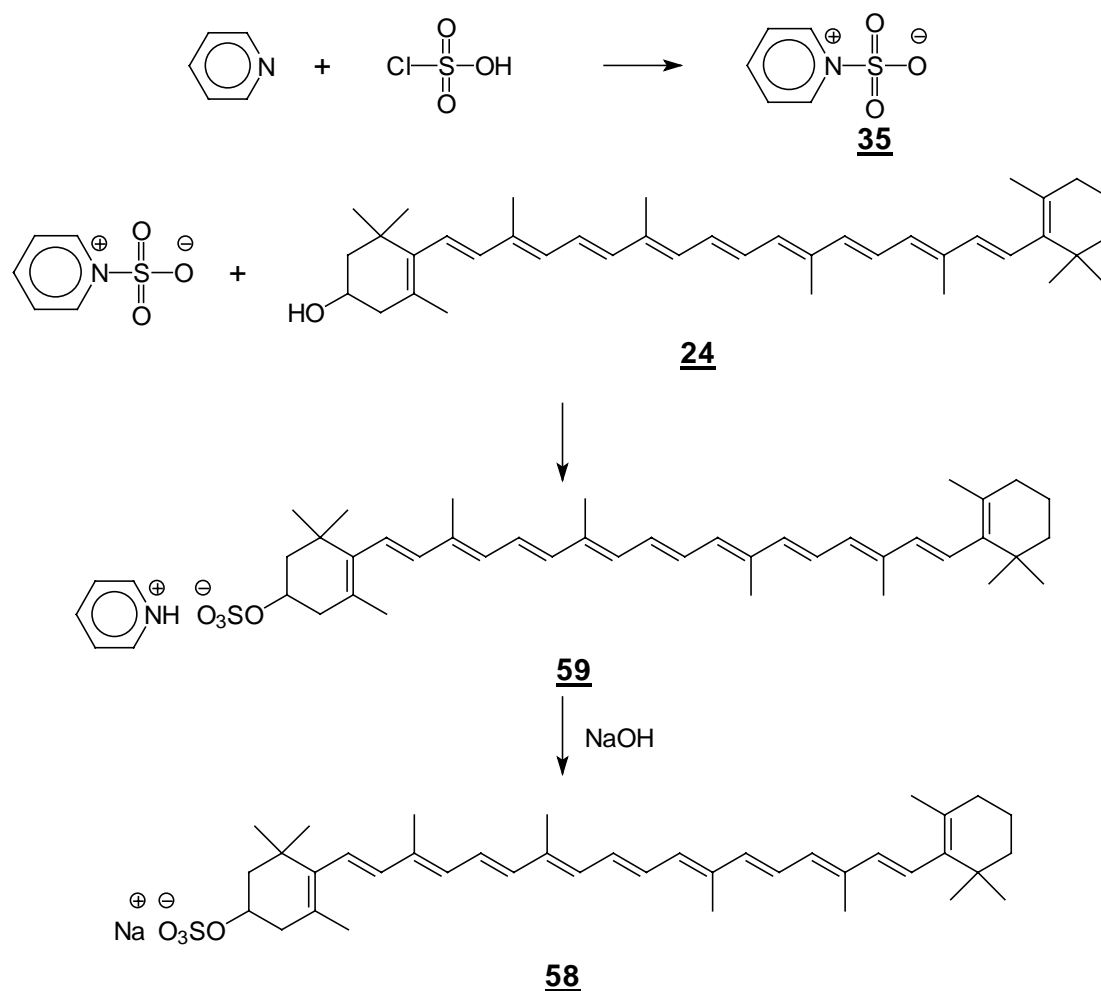
In Analogie zum 3-Hydroxyechinenon soll auch von dem Cryptoxanthin **24** ein Sulfat synthetisiert und hinsichtlich seines Aggregationsverhaltens untersucht werden.



Zur Darstellung des Sulfates **58** wird wieder zunächst der Pyridinium-Schwefeltrioxid-Komplex **35** synthetisiert. Hierzu legt man das Pyridin vor und tropft bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorsichtig die Chlorsulfonsäure zu. Ein schwacher Stickstoffstrom treibt den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff heraus. Bezüglich des Cryptoxanthins muß dabei ein ca. 20-facher Überschuß an der Pyridinium-Schwefeltrioxid-Komplex eingesetzt werden. Zu der Lösung wird dann das

in Pyridin gelöste Cryptoxanthin zugetropft und 2.5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Bei der Reaktion fällt man das Sulfat zuerst als Pyridiniumsalz **59**. Um das gewünschte Natriumsalz **58** zu erhalten, hydrolysiert man den Ansatz und behandelt die Lösung mit verdünnter Natronlauge (pH = 9). Nach säulenchromatischer Reinigung erhält man das Cryptoxanthin-sulfat **58** in einer Ausbeute von 60 %.

V22



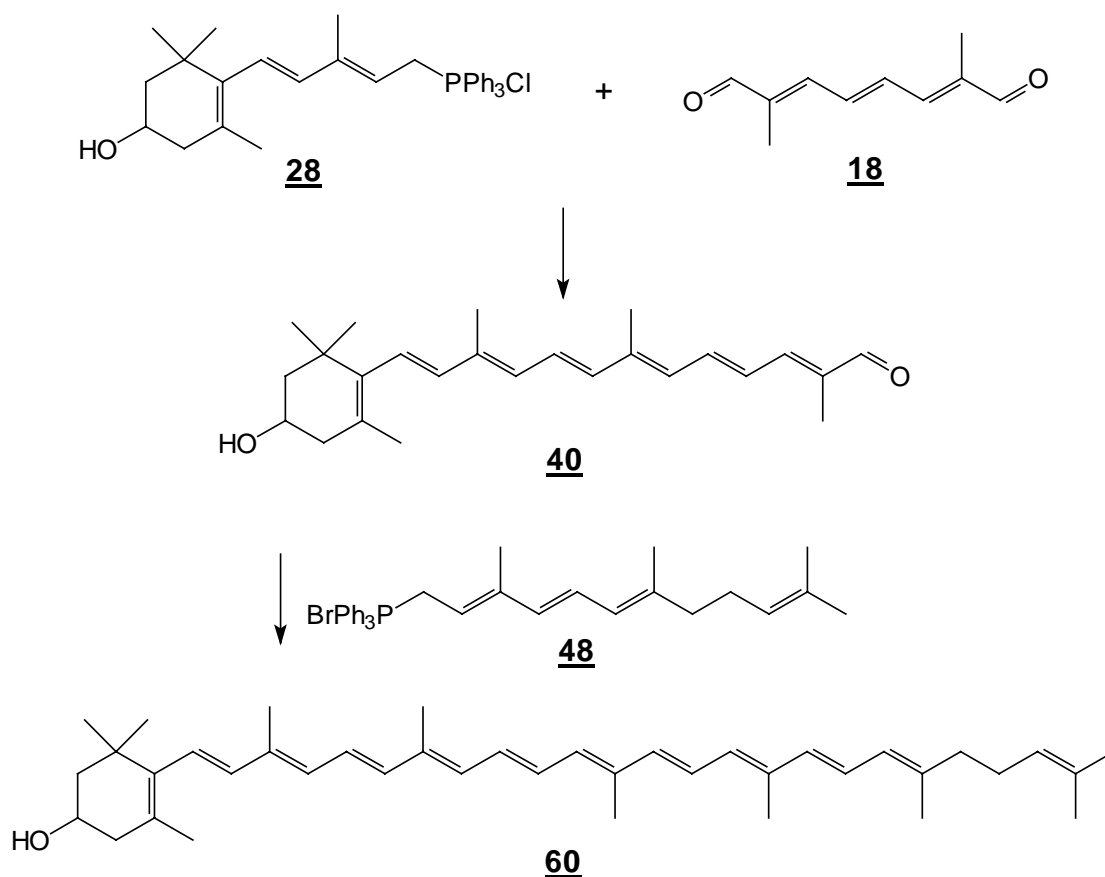
2.14 Darstellung von Rubixanthin **60**

Bei dem Carotinoid Rubixanthin **60** handelt es sich um ein interessantes Carotinoid, da es ein zum Cryptoxanthin **24** strukturisomeres Carotinoid darstellt, das im Vergleich

zum Cryptoxanthin anstelle der β -Endgruppe eine offenkettige ψ -Endgruppe trägt. Es wird synthetisiert, um den Einfluß der β -Endgruppe auf das Aggregationsverhalten von Cryptoxanthin zu bestimmen.

Rubixanthin ist ein natürlich vorkommendes Carotinoid, das vor allem in Hagebutten enthalten ist. Es wurde erstmals im Jahr 1934 von Kuhn und Grundmann^[51] aus *Rosa rubiginosa* isoliert.

Zur Darstellung von Rubixanthin wird folgende Syntheseroute gewählt:

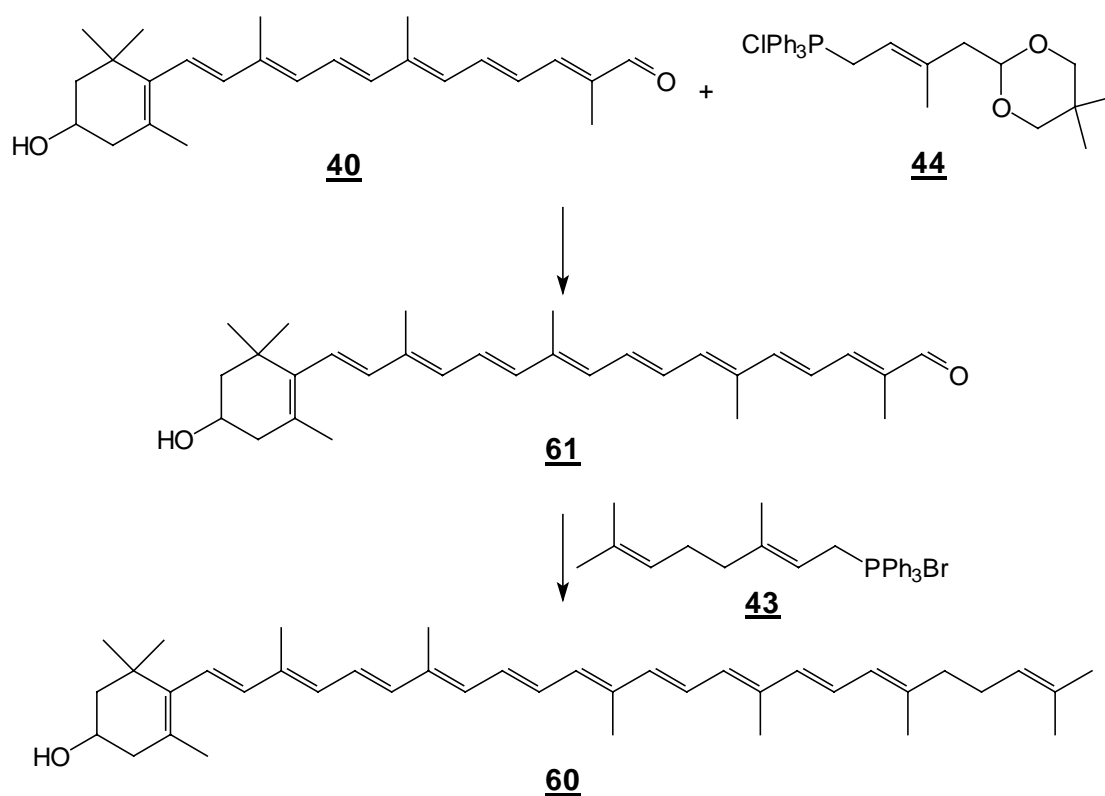


Bei dieser Reaktionssequenz wird zunächst der C₁₀-Dialdehyd **18** mit dem C₁₅-Phosphoniumsalz **28** einseitig zum 3-Hydroxy- β -C₂₅-Aldehyd **40** umgesetzt. Der erhaltene 3-Hydroxy- β -C₂₅-Aldehyd **40** wird in einer zweiten Wittig-Reaktion mit dem offenkettigen C₁₅-Phosphoniumsalz **48** zur Reaktion gebracht.

Die Reaktion zum C₂₅-Aldehyd **40** gelingt ohne Schwierigkeiten (Versuch 6). Die Wittig-Reaktion des C₂₅-Aldehyds mittels Phosphoniumsalz **48** zum Rubixanthin liefert

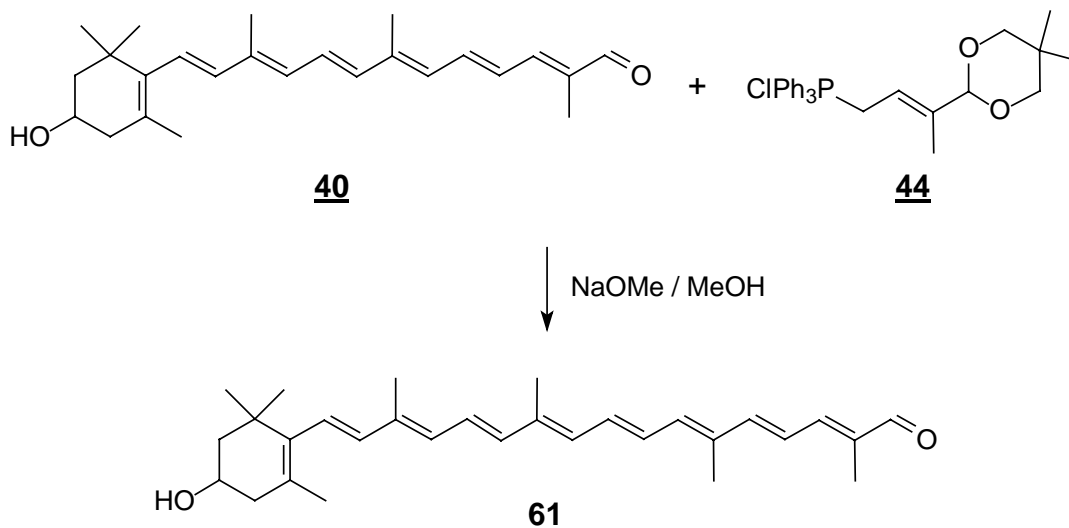
allerdings nur unbefriedigende Ausbeuten. Ein möglicher Grund dürfte die vergleichsweise geringe Stabilität des Phosphoniumsalzes **48** sein.

Eine alternative Syntheseroute ist deshalb, den C₂₅-Aldehyd **40** mit Hilfe des C₅-Acetalphosphoniumsalzes **44** zum 3-Hydroxy-β-C₃₀-Aldehyd **61** zu verlängern, um diesen mit dem sehr stabilen Geranylphosphoniumsalz **43** zum Rubixanthin umzusetzen.



2.14.1 Synthese von 3-Hydroxy- β -C₃₀-Aldehyd 61

V23



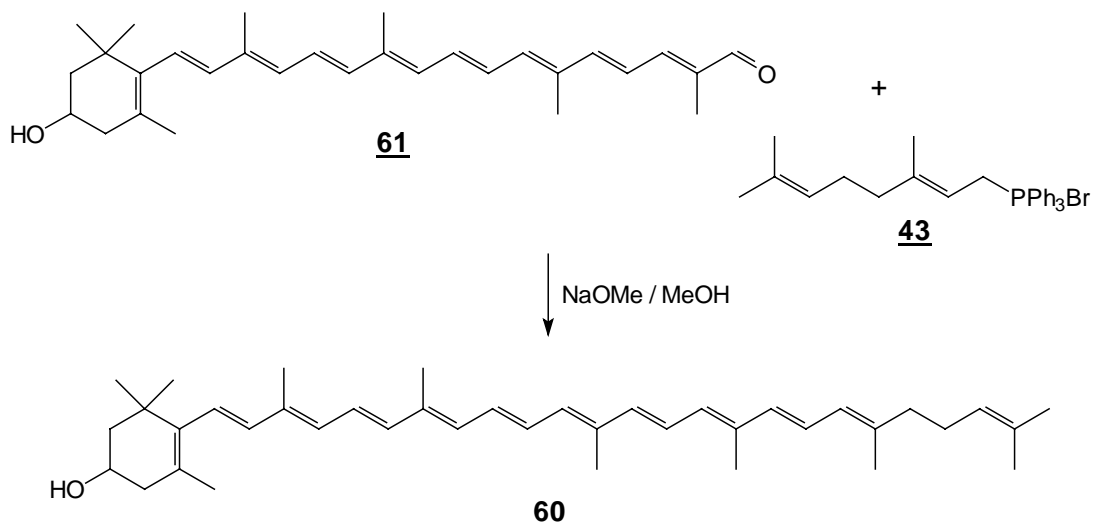
Zur Darstellung des C₃₀-Aldehyds **61** werden der C₂₅-Aldehyd **40** und das C₅-Acetal-Phosphoniumsalz **44** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird eine Lösung aus Natriummethanolat in Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und der Ansatz 16 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung wird zur Deacetalisierung des gebildeten C₃₀-Alcetals der Rückstand in wässrigem Aceton gelöst und mit katalytischen Mengen Schwefelsäure bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man den C₃₀-Aldehyd **61** in einer Ausbeute von 56 %.

2.14.2 Synthese von Rubixanthin 60

Zur Darstellung von Rubixanthin **60** werden unter Argonatmosphäre der C₃₀-Aldehyd **61** und das Geranylphosphoniumsalz **43** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird in Methanol gelöstes Natriummethanolat zugetropft und die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung des

Rohproduktes erhält man das Rubixanthin **60** als dunkelroten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute an Rubixanthin beträgt bei dieser Reaktion 52 % der Theorie.

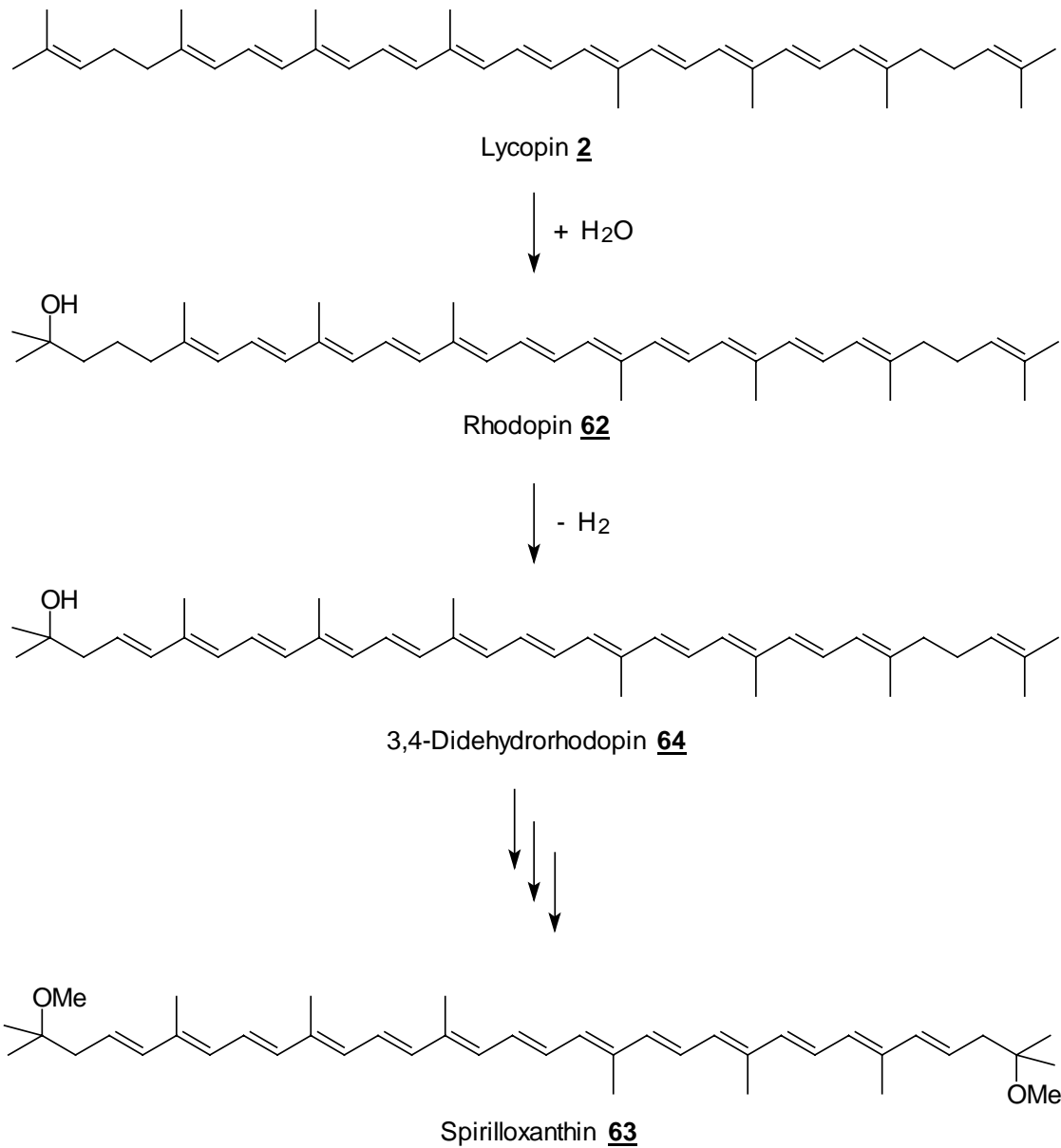
V24



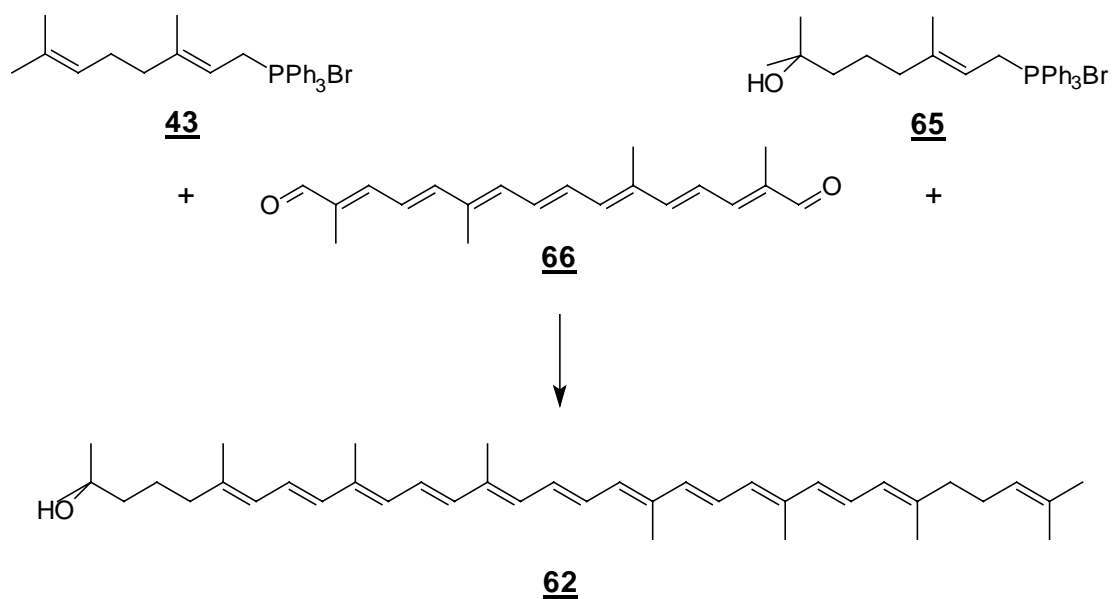
2.15 Darstellung von Rhodopin **62**

Das Carotinoid Rhodopin **62** stellt ein mittels einer Alkoholgruppe funktionalisiertes Lycopin **2** dar und sollte deshalb darüber Auskunft geben, welche Auswirkungen polare Endgruppen auf das Aggregationsverhalten offenkettiger Carotinoide zeigen.

Das Carotinoid Rhodopin **62** kommt in der Natur als Zwischenprodukt bei der Carotinoidbiosynthese Photosynthese betreibender Bakterien vor^[52]. Hierbei wird in einer mehrstufigen Reaktionsfolge aus dem Lycopin das Carotinoid Spirilloxanthin **63** synthetisiert. In dem ersten Reaktionsschritt wird dabei enzymatisch ein Molekül Wasser an eine endständige Doppelbindung von Lycopin addiert, wodurch das Lycopin in das Rhodopin übergeht. In der darauf folgenden Stufe wird das Rhodopin zum 3,4-Didehydrorhodopin **64** dehydriert.



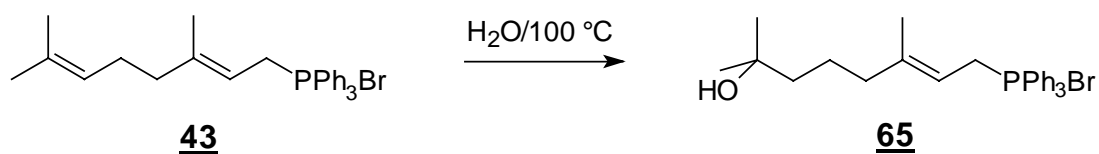
Zur Darstellung des Rhodopins 62 bietet sich eine Synthese von Surmatis^[53] aus dem Jahr 1966 an, bei der das Rhodopin über zwei Wittig-Reaktionen durch Umsatz der zwei Phosphoniumsalze 43 und 65 mit dem C₂₀-Dialdehyd 66 erhalten wird.



2.15.1 Darstellung des Phosphoniumsalzes 65

Zur Darstellung des Phosphoniumsalzes 65 wird das Geranylphosphoniumsalz 43 in Wasser gelöst und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.^[54] Nach Aufarbeiten wird der in wenig Methylenechlorid gelöste Rückstand zur Reinigung in Diethylether eingetroppt, wodurch man das Phosphoniumsalz 65 als weißen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 92 % erhält.

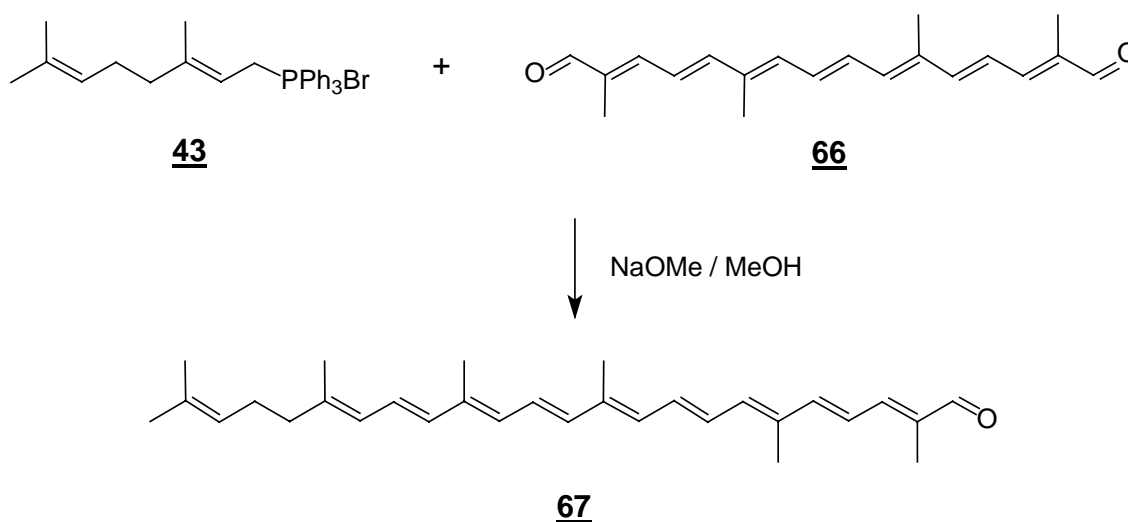
V25



2.15.2 Synthese des ψ -C₃₀-Aldehyds **67**

Zur Darstellung des ψ -C₃₀-Aldehyds **67** werden der C₂₀-Dialdehyd **66** und das Geranylphosphoniumsalz **43** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird eine Lösung aus Natriummethanolat in Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und der Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung wird der entstandene C₃₀-Aldehyd mittels Säulenchromatographie gereinigt. Der ψ -C₃₀-Aldehyd **67** wird in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

V26

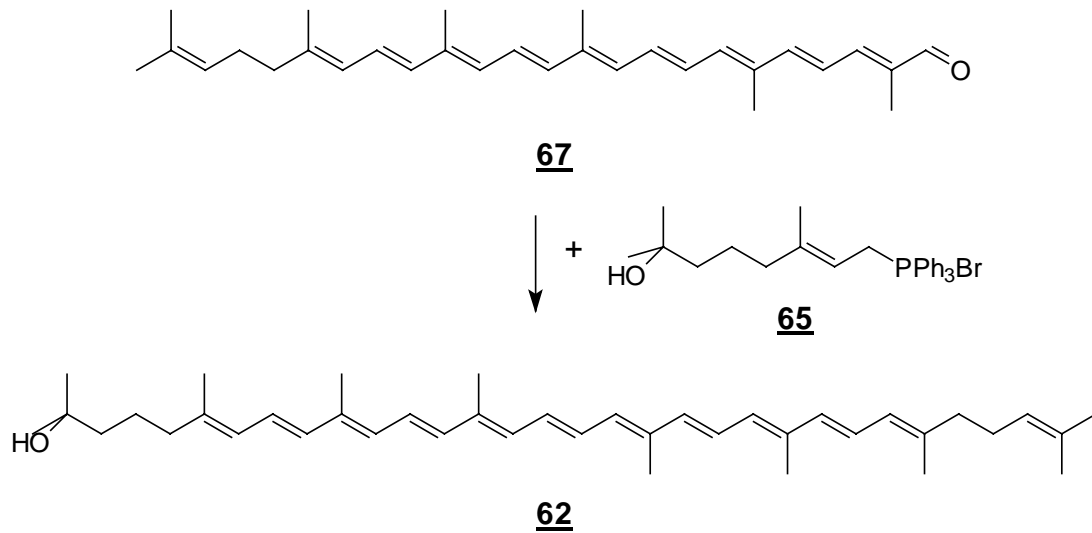


2.15.3 Synthese von Rhodopin **62**

Zur Darstellung des Rhodopins **62** wird unter Argonatmosphäre das Natriummethanolat in absolutem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man nacheinander unter Rühren kristallines Phosphoniumsalz **65** und ψ -C₃₀-Aldehyd **67** hinzu. Die Lösung wird 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das sich bei der Reaktion bildende Rhodopin fällt aus. Zur vollständigen Kristallisation kühlt man die Lösung im Kühlschrank. Das

Rohprodukt wird abgenutscht und zur Reinigung chromatographiert. Man erhält das Rhodopin als dunkelroten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute an Rhodopin beträgt bei dieser Reaktion 56 % der Theorie.

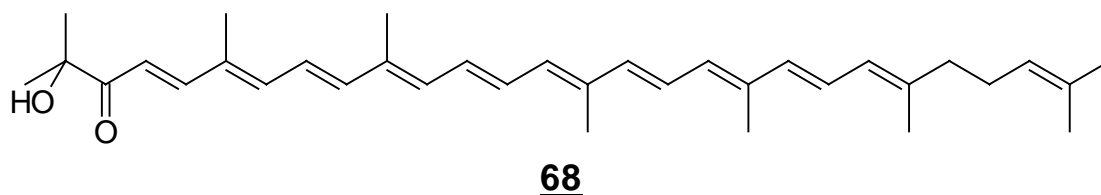
V27



2.16 Darstellung von 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68**

Die ausgeprägte Neigung von Astaxanthin, in Lösungen mit einem hohem Wassergehalt J-Aggregate zu bilden, wird mit Hilfe der Acyloinendgruppe erklärt. Aufgrund der Acyloinstruktur ist Astaxanthin in der Lage zwischen den Hydroxy- und Ketogruppen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

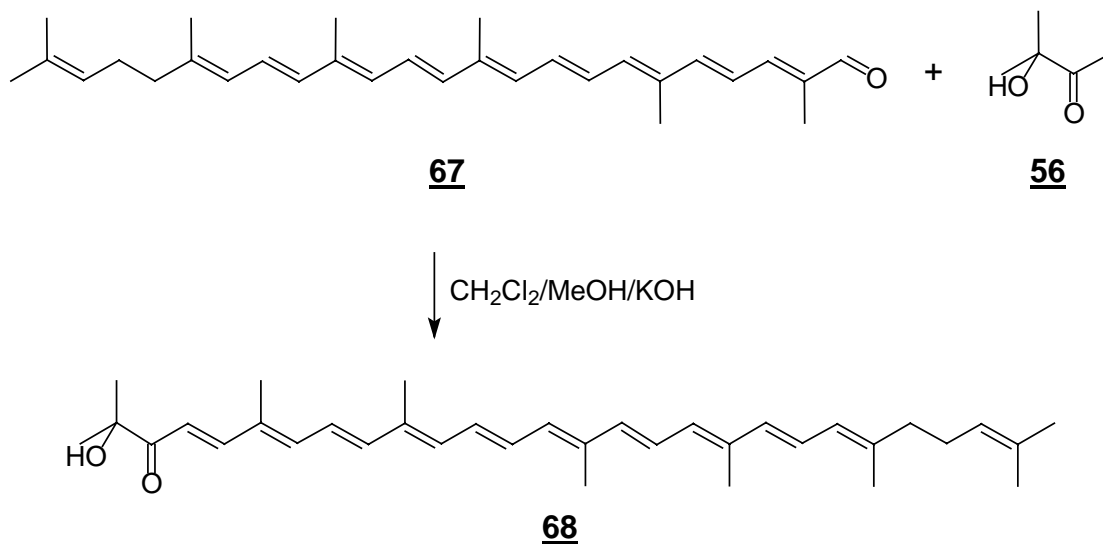
Daher stellen offenkettige, unsymmetrische Carotinoide wie das 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68**, bei denen eine ψ -Endgruppe eine acyloinähnliche Struktur aufweist, eine interessante Substanzklasse dar.



Die Synthese des Ketons **68** geht vom ψ -C₃₀-Aldehyd **67** aus, der mit dem 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** in Form einer Aldol-Reaktion umgesetzt wird. Als Base wird Kaliumhydroxid, das in Methanol gelöst wird, verwendet.

Hierzu werden ψ -C₃₀-Aldehyd **67** und 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** in trockenem Dichlormethan gelöst. Bezüglich des ψ -C₃₀-Aldehyds **67** wird ein 7.5-facher Überschuß an 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** eingesetzt. Die Lösung wird unter Argonatmosphäre mit 10 %iger methanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und anschließend 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68** als violetten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 65 % der Theorie.

V28

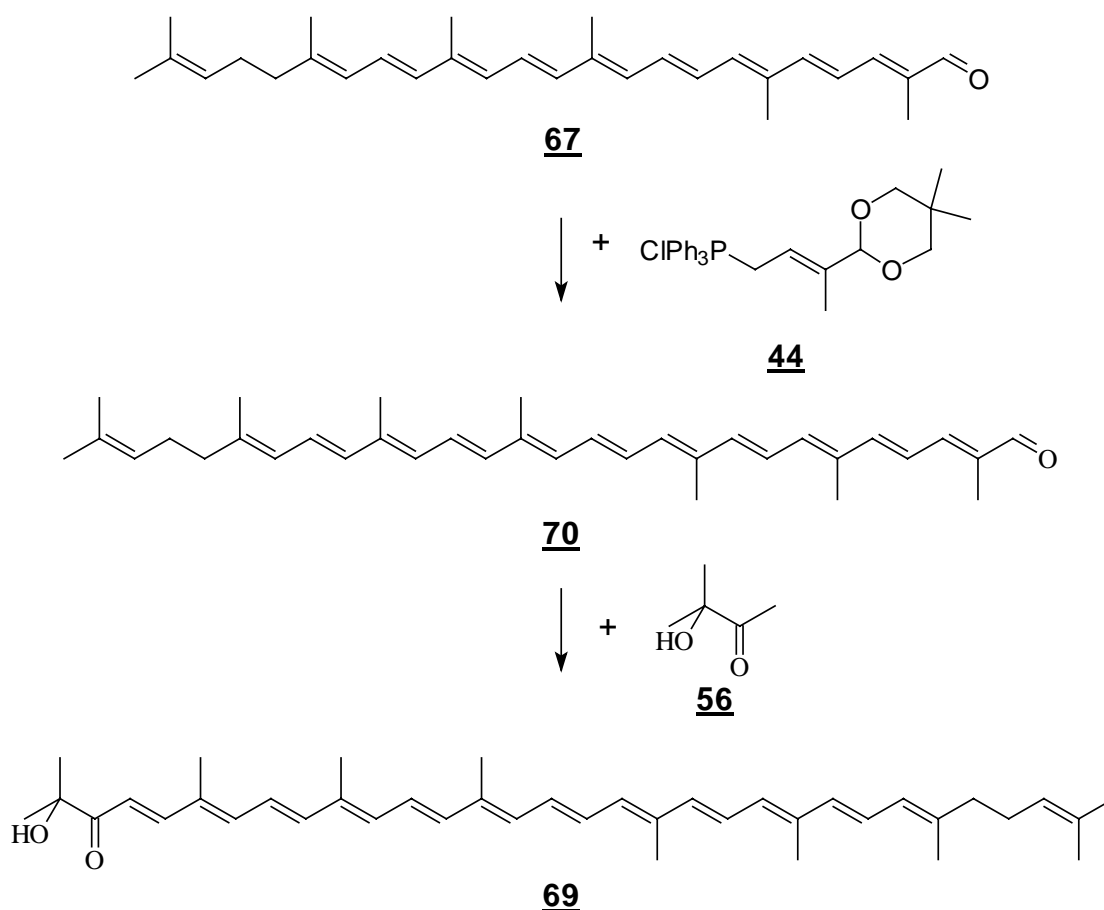


2.17 Synthese von 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on **69**

Die Polyenkette des Carotinoids 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on **69** ist gegenüber dem obigen 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68** um zwei konjugierte Doppelbindungen verlängert. Es besitzt daher einen zum Lycopin ähnlichen räumlichen Anspruch.

Dieses Carotinoid lässt sich über zwei Reaktionsstufen mittels folgender Synthesesequenz darstellen:

Hierbei wird der ψ -C₃₀-Aldehyd **67** mit dem C₅-Acetalphosphoniumsalz **44** zum ψ -C₃₅-Aldehyd **70** verlängert, um dann im zweiten Reaktionsschritt mit dem 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** zum gewünschten Carotinoid **69** umgesetzt zu werden.

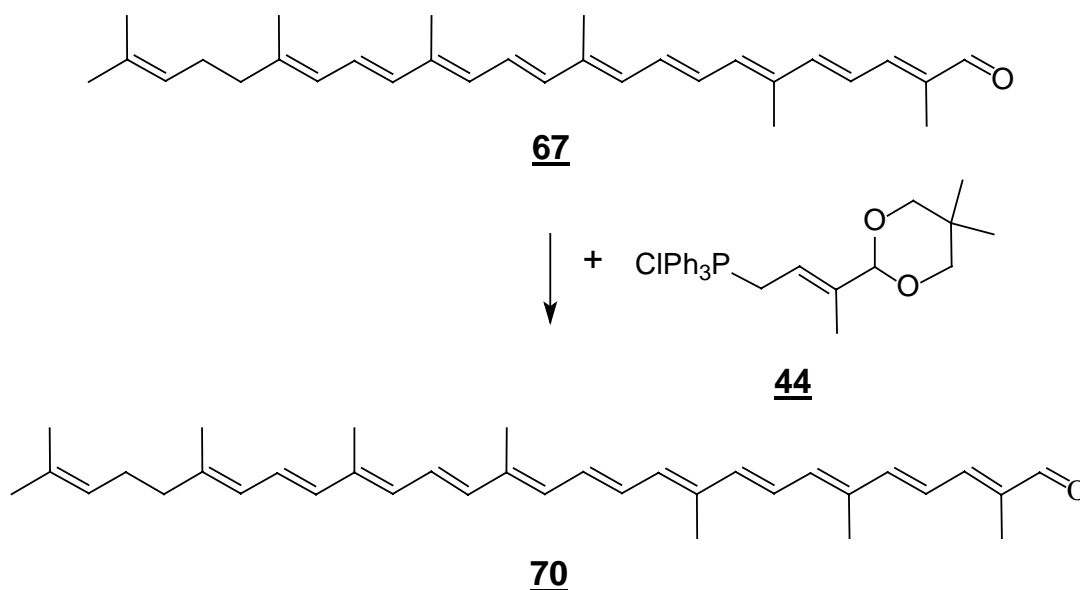


2.17.1 Darstellung des ψ -C₃₅-Aldehyds **70**

Zur Darstellung des ψ -C₃₅-Aldehyds **70** werden der ψ -C₃₀-Aldehyd **67** und das C₅-Acetal-Phosphoniumsalz **44** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan Methanol gelöst. Unter Argonatmosphäre wird als Base in Methanol gelöstes Natriummethanolat innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

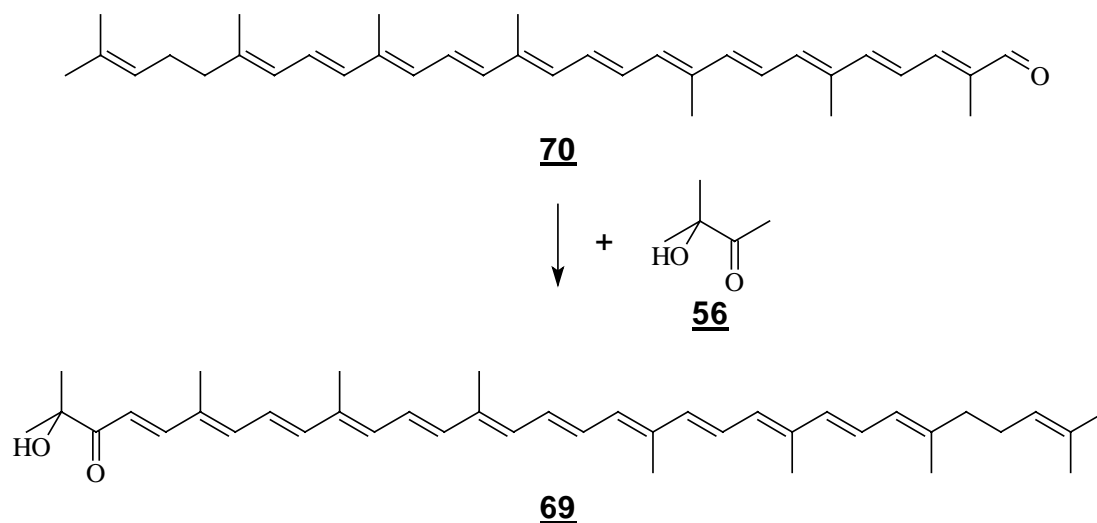
Nach Aufarbeitung wird zur Deacetalisierung des gebildeten C₃₅-Acetals der Rückstand in wässrigem Aceton gelöst und mit katalytischen Mengen Schwefelsäure bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält den ψ -C₃₅-Aldehyd **70** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung als violetten, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 59 %.

V29



2.17.2 Darstellung des Carotinoide **69**

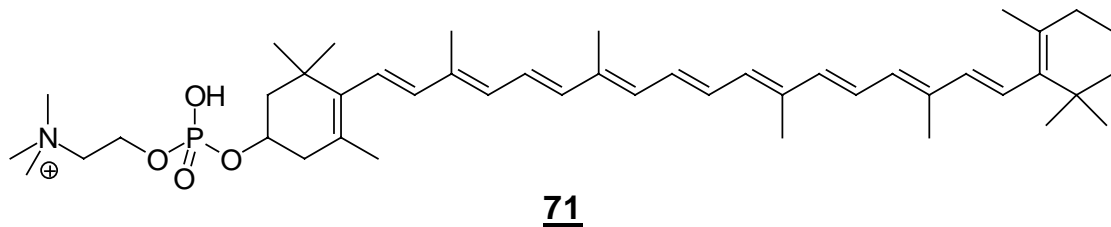
Zur Darstellung des 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on **69** löst man den ψ -C₃₅-Aldehyd **70** und das 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** in trockenem Dichlormethan. Bezüglich des ψ -C₃₅-Aldehyds **70** wählt man einen 7.5-fachen Überschuß an 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56**. Die Lösung wird unter Argonatmosphäre mit 10 %iger methanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und anschließend 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on **69** als violetten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 58 % der Theorie.

V30

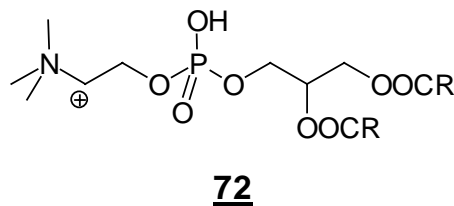
2.18 Darstellung von Carotinoiden mit kationischen Endgruppen

Nachdem die Synthesen der beiden anionischen Carotinoide Echinenon-3-sulfat **32** und Cryptoxanthin-sulfat-**58** erfolgreich durchgeführt wurden, ist es natürlich von Interesse, Carotinoide mit kationischen Endgruppen zu synthetisieren und auf ihr Aggregationsverhalten hin zu untersuchen. Von besonderem Interesse sind hierbei natürlich vorkommende, kationische Endgruppen.

In dem ersten Darstellungsversuch sollten Carotinoide wie das Carotinoid **71** hergestellt werden, die als kationische Endgruppe einen Phosphatidylcholinrest tragen.



In der Natur kommt die Phosphatidylcholinendgruppe in Phosphatiden wie den Lecithinen **72** vor, in welchen das Glycerin mit zwei Molekülen Fettsäure und Phosphorsäure verestert ist.^[58]



Die Syntheseroute der Phosphatidylcholin-carotinoide soll sich an den allgemeinen Lecithindarstellungen anlehnen^[59-61]:

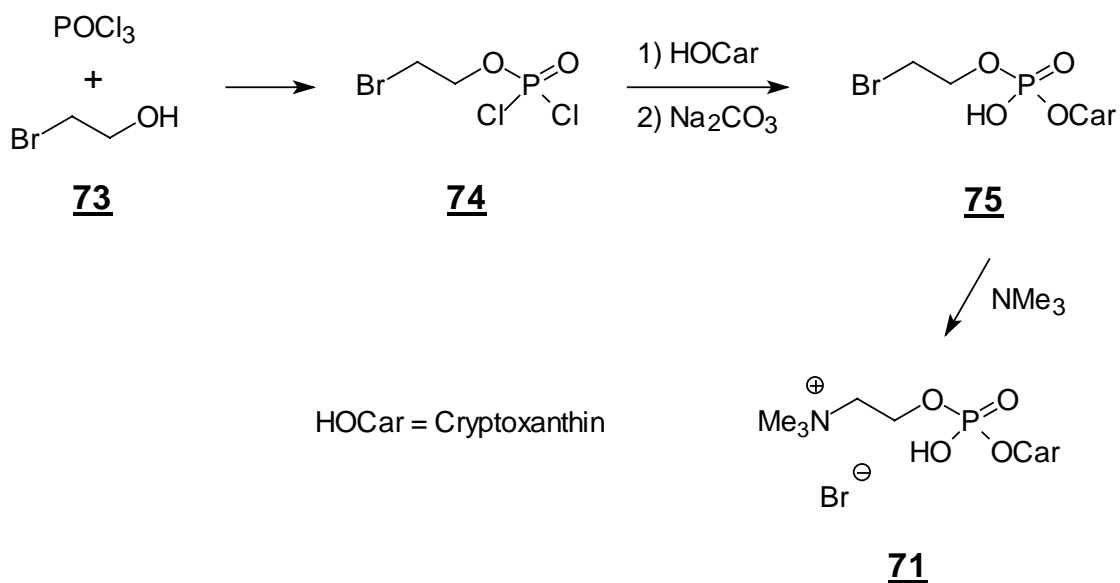


Abb. 11: Reaktionssequenz zur Darstellung von Phosphatidylcholin-carotinoiden

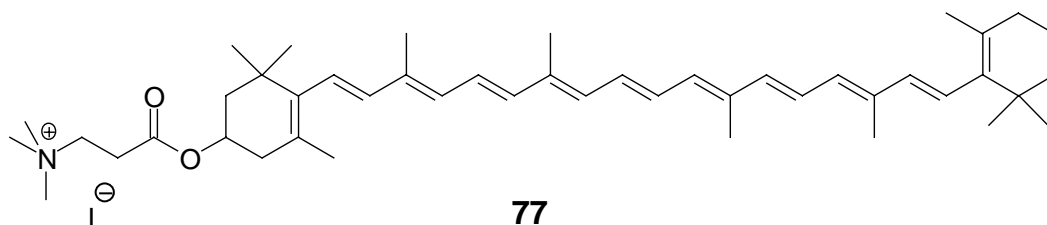
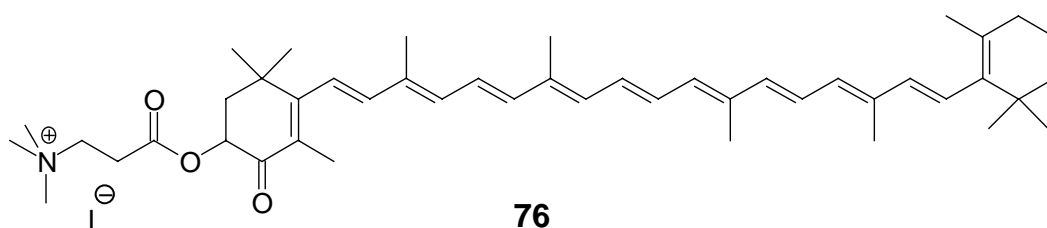
Hierzu setzt man im ersten Reaktionsschritt 2-Bromethanol **73** mit Phosphorylchlorid in Dichlormethan bei Raumtemperatur um. Ein leichter Stickstoffstrom ist dabei nötig, um den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff zu vertreiben, um so das Gleichgewicht auf die Produktseite zu lenken.

Das entstandene 2-Bromethyl dichlorphosphat **74** wird daraufhin mit Pyridin im Verhältnis 1:1 in Dichlormethan vorgelegt. Nach einer Stunde gibt man äquimolare Mengen an Carotinoid in Dichlormethan gelöst zu, und rührt bei Raumtemperatur so lange nach, bis die Reaktion zum Stillstand kommt (im Fall von Cryptoxanthin ca. drei Tage). Zur Hydrolyse des dritten Chlorids wird der Ansatz mit Sodalösung behandelt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt chromatographiert, wobei jedoch der Phosphatrest wieder abgespalten wurde, so daß ein aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum des vermeintlichen Produktes **75** kein Signal zeigte. Ein von der Substanz aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum war nicht aussagekräftig und eine massenspektroskopische Untersuchung nicht möglich, da die Probe nicht verdampft werden konnte. Die alternative Verwendung von Piperidin und Triethylamin als Base ergab keine Verbesserung.

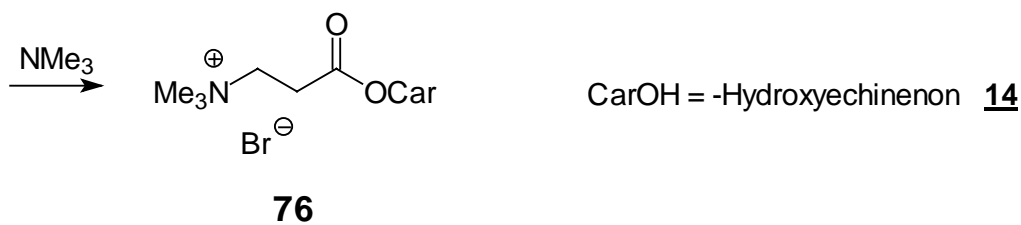
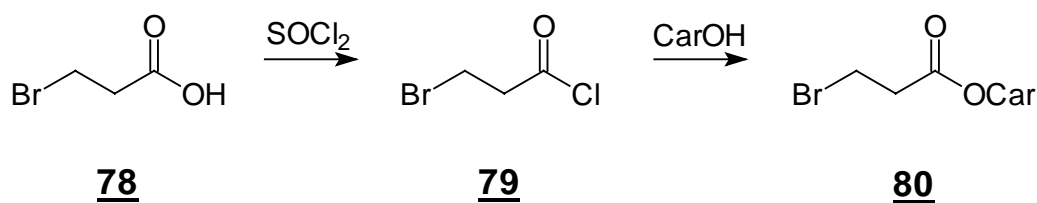
Nachfolgende Ansätze, deren Reaktionsverlauf mittels ^{31}P -NMR-Umsatzkontrolle beobachtet wurden, zeigten, daß bei der Reaktion eine größere Anzahl von

Nebenprodukten, möglicherweise Oligophosphate, entstehen, die eine Reinigung ohne Chromatografieren nahezu unmöglich machen.

Daher wurde nun der Versuch unternommen, die strukturverwandten Carotinoide **76** und **77** herzustellen, die anstelle der Phosphatidylcholinendgruppe einen quarternisierten Ammoniumpropionsäureester besitzen.



Für die Synthese der obigen Carotinoide bietet sich folgende Route an:

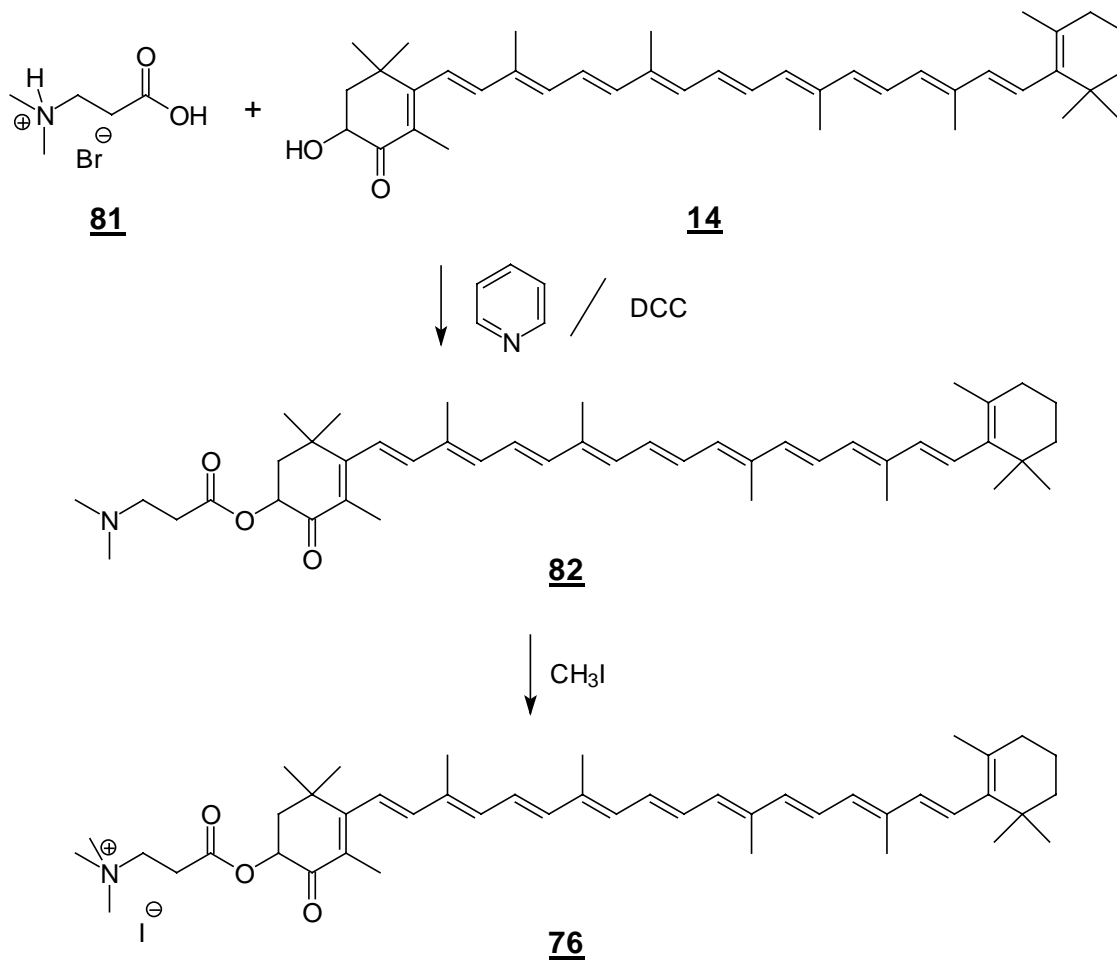


In der ersten Stufe wird 3-Brompropionsäure **78** mit Thionylchlorid in das Säurechlorid **79** überführt, was ohne Probleme in guten Ausbeuten gelingt.

Die zweite Stufe, die Veresterung des 3-Hydroxyechinenons **14** mit dem 3-Brompropionylchlorid **79**, wird in Dichlormethan durchgeführt. Hierzu wird das 3-Hydroxyechinenon **14** in Dichlormethan bei -10 °C vorgelegt, mit Pyridin versetzt und das Säurechlorid **79** in Dichlormethan gelöst zugetropft. Die Ausbeuten an Ester **80** sind mit etwa 15 % allerdings gering. Der Grund hierfür dürfte sein, daß ein 15-facher Überschuß an Säurechlorid **79** eingesetzt werden muß, was Polymerisationen als Nebenreaktionen begünstigt. (Eine ursprünglich in reinem Pyridin durchgeführte Veresterung als Lösungsmittel ergab nur Polymerisat.)

In der dritten Stufe wird das Trimethylamin als 45 % wäßrige Lösung eingesetzt. Als Lösungsmittel wird Tetrahydrofuran gewählt, da es zu den wenigen mit Wasser mischbaren Lösungsmittel zählt, in denen Carotinoide löslich sind. Allerdings ist bei der Verwendung von Tetrahydrofuran auch nach mehrtägigen Rühren kein Umsatz erkennbar. Ein Grund könnte möglicherweise sein, daß Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu unpolar für eine Stickstoffquarternisierung ist. Im Allgemeinen werden für Stickstoffquarternisierungen stark polare Lösungsmittel wie Wasser und Alkohole verwendet, wobei sich Wasser hier jedoch von vornherein ausschließt. Doch auch bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel zeigte sich keine Produktbildung, da die Carotinoide in Methanol zu schlecht löslich sind. Bei dem Einsatz von einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch als Lösungsmittel wurde ein Reaktionsumsatz beobachtet. Nach Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **76** jedoch massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

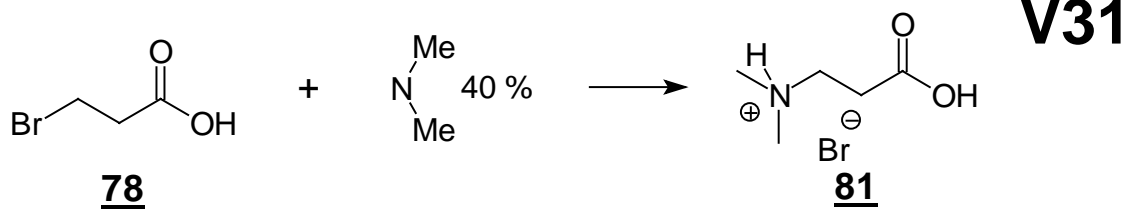
Bei einer alternativen Syntheseroute, nach der die beiden kationischen Carotinoide **76** und **77** dargestellt werden können, wird das jeweilige Carotinoid mit N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid **81** mit Hilfe des Kupplungsreagenzes N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu dem Aminosäureester umgesetzt, der dann anschließend mit Iodmethan zu den Zielmolekülen **76** und **77** quarternisiert wird. Diese Route soll am Beispiel von 3-Hydroxyechinenon verdeutlicht werden:



2.19 Darstellung des Echinenon-Derivates **76**

2.19.1 Synthese von N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromid **81**

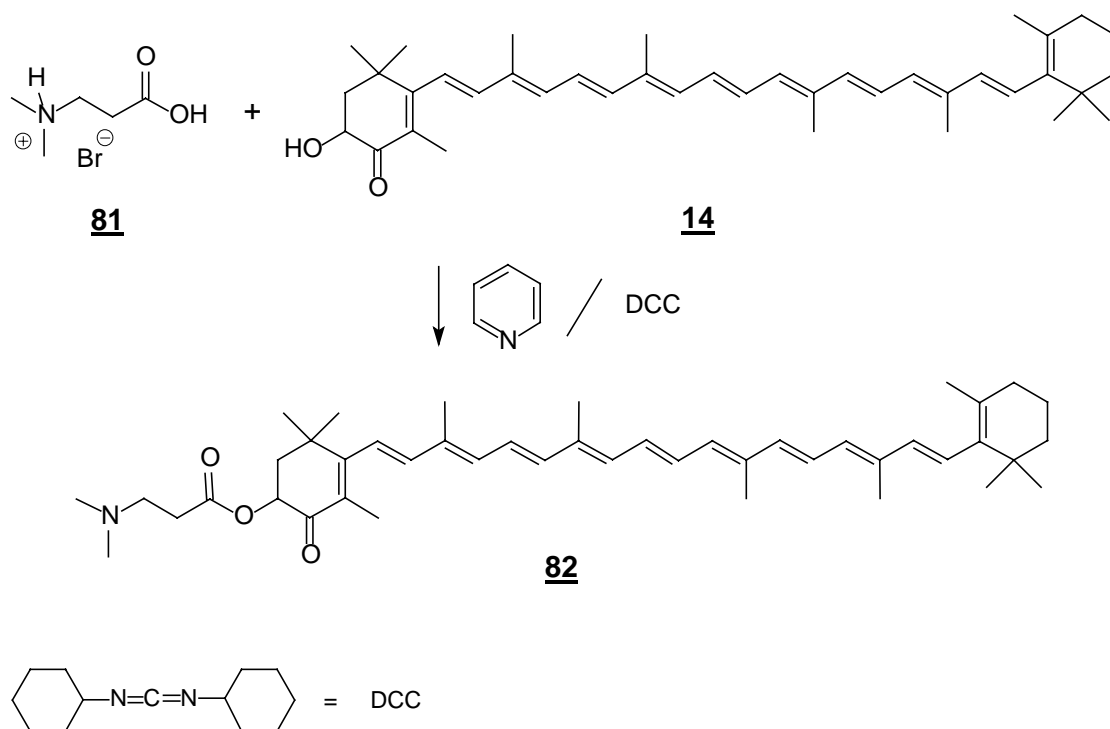
Zur Darstellung des N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromids **81** wird nach einer Vorschrift von Solovev^[62] 3-Brompropionsäure **78** in 40 %iger wässriger Dimethylaminlösung gelöst und sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhält man das N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromid **81** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 67 %.



2.19.2 Darstellung des Echinenon-Derivates **82**

Zur Darstellung des Echinenon-Derivates **82** werden das 3-Hydroxyechinenon **14** und das N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid **81** unter Argonatmosphäre in trockenen Pyridin gelöst. Bezüglich des 3-Hydroxyechinenons wird ein 20 molarer Überschuß an N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid gewählt. Die Lösung wird daraufhin mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wird der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt. Hiernach erhält man das Echinenon-Derivat **82** als violetten, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 43 %.

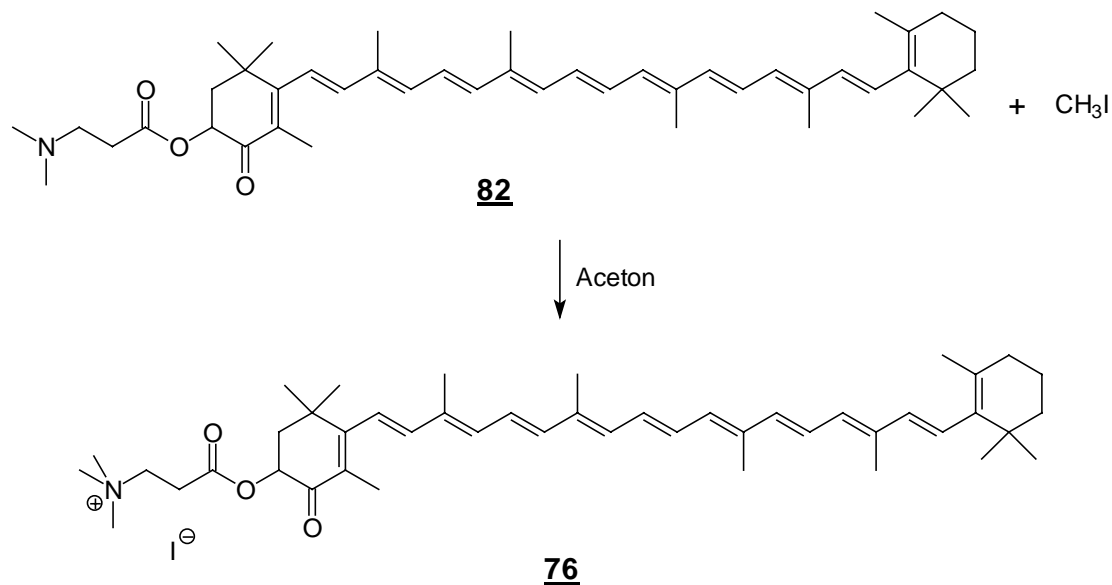
V32



2.19.3 Darstellung des Echinenon-Derivates 76

Zur Quarternisierung wird das Echinenon-Derivat 82 in Aceton unter Argonatmosphäre gelöst und mit Methyljodid versetzt. Daraufhin wird der Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt dabei als violetter Feststoff aus. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert. Das kationische Echinenon-Derivat 76 fällt bei der Reaktion in einer Ausbeute von 82 % an.

V33

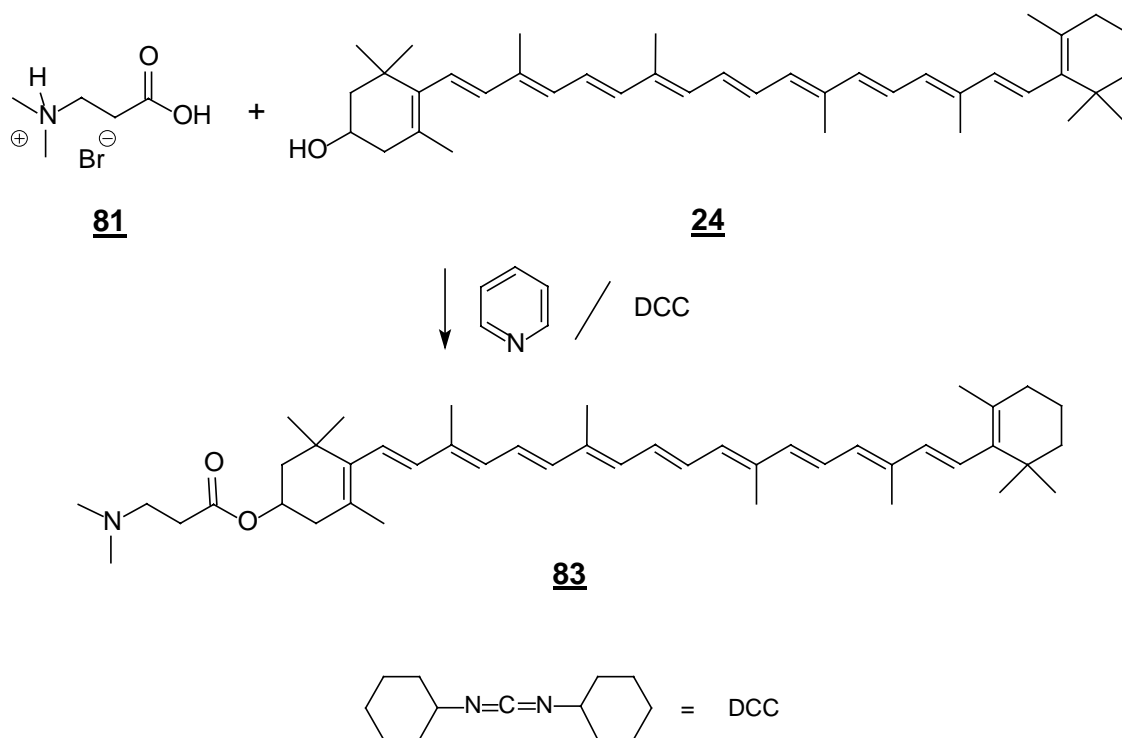


2.20 Synthese des Cryptoxanthin-Derivates 77:

2.20.1 Darstellung des Cryptoxanthin-Derivates 83:

Um das Cryptoxanthin-Derivat 83 darzustellen, löst man Cryptoxanthin 24 und N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromid 81 unter Argonatmosphäre in trockenen Pyridin. Bezüglich des Cryptoxanthins wird ein 20 molarer Überschuß an N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromid eingesetzt. Die Lösung wird daraufhin mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wird der Rückstand zur Reinigung chromatographiert. Das Cryptoxanthin-Derivat 83 wird als roter, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 53 % erhalten.

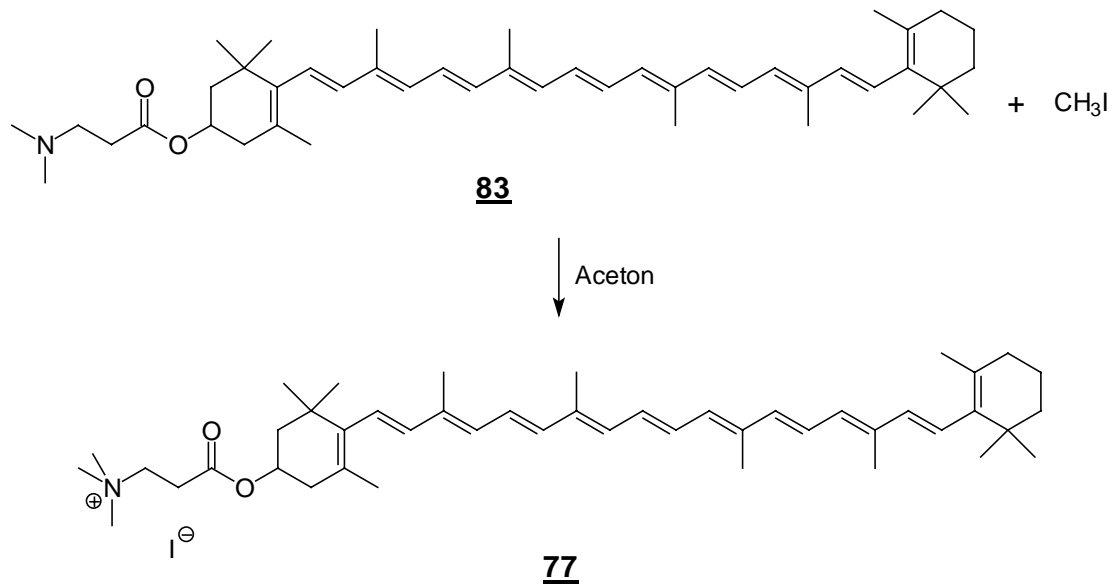
V34



2.20.2 Darstellung des Cryptoxanthin-Derivates 77

Zur Quarternisierung wird das Cryptoxanthin-Derivat 83 unter Argonatmosphäre in Aceton gelöst und mit Iodmethan umgesetzt. Der Ansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt das Produkt als roter Feststoff aus. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert. Das kationische Cryptoxanthin-Derivat 77 wird bei der Reaktion in einer Ausbeute von 80 % erhalten.

V35

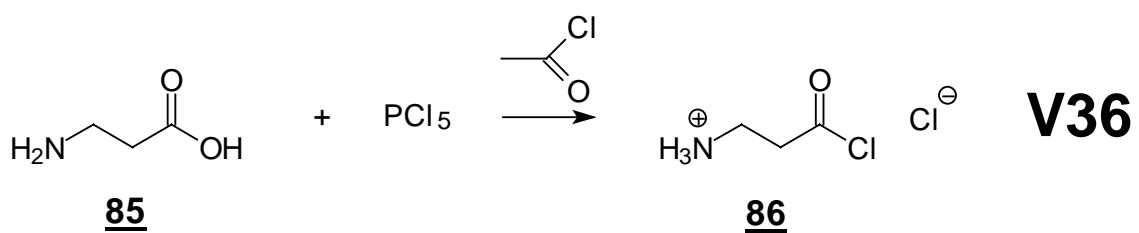


2.21 Darstellung des Echinenon-Derivates **84**

2.21.1 Synthese von β -Alanylchlorid-Hydrochlorid **86**

Die Synthese des Echinenon-Derivates **84** gelingt über die Veresterung der Alkoholfunktion von 3-Hydroxyechinenon **14** mit β -Alanin **85**.

Das für die Veresterung benötigte β -Alanylchlorid-Hydrochlorid **86** erhält man nach einer Vorschrift von Kuhn und Wieland^[63]. Hierzu wird β -Alanin **85** mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch das Hydrochlorid in einer Ausbeute von 92 % anfällt.

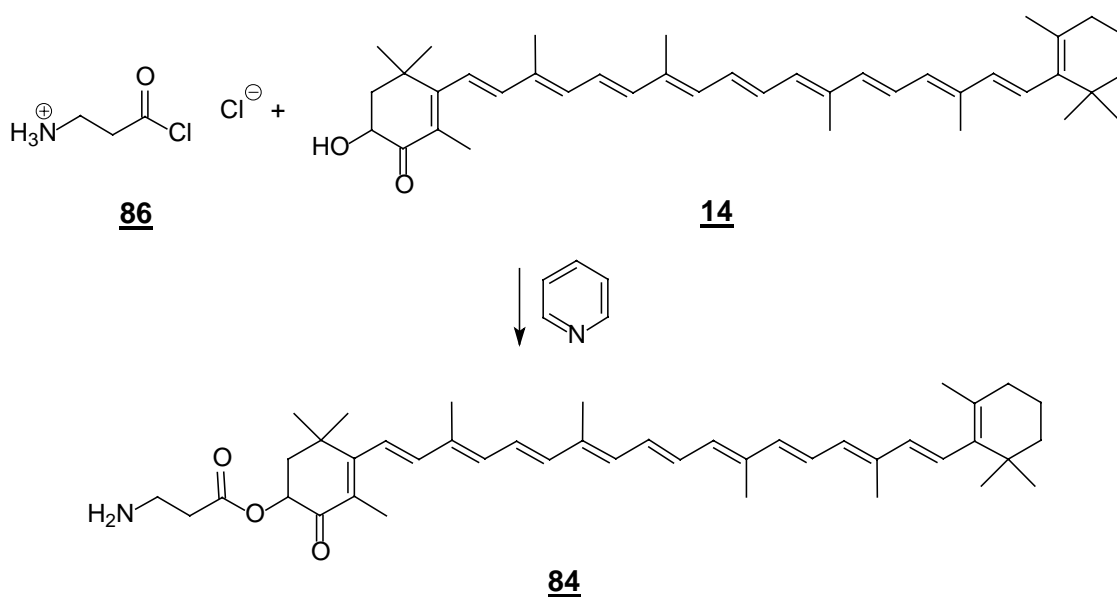


2.21.2 Synthese des Echinenon-Derivates **84**

Die Synthese des Echinenon-Derivates **84** gelingt über die Veresterung der Alkoholfunktion von 3-Hydroxyechinenon **14** mit β -Alanylchlorid-Hydrochlorid **86**.

Hierzu wurde das 3-Hydroxyechinenon **14** mit β -Alanylchlorid-Hydrochlorid **86** unter Argonatmosphäre in trockenen Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Bezüglich des 3-Hydroxyechinenons wurde das Hydrochlorid **86** im 20-fachen Überschuß verwendet. Jedoch war nach zwei Tagen noch kein Umsatz beobachtbar. Daher wurde der Ansatz sechs Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wodurch die Reaktion einsetzte. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wird das Rohprodukt zur an Kieselgel 60 chromatographiert. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 39 % der Theorie.

V37



2.22-2.27 Darstellung von kettenverlängerten Carotinoiden:

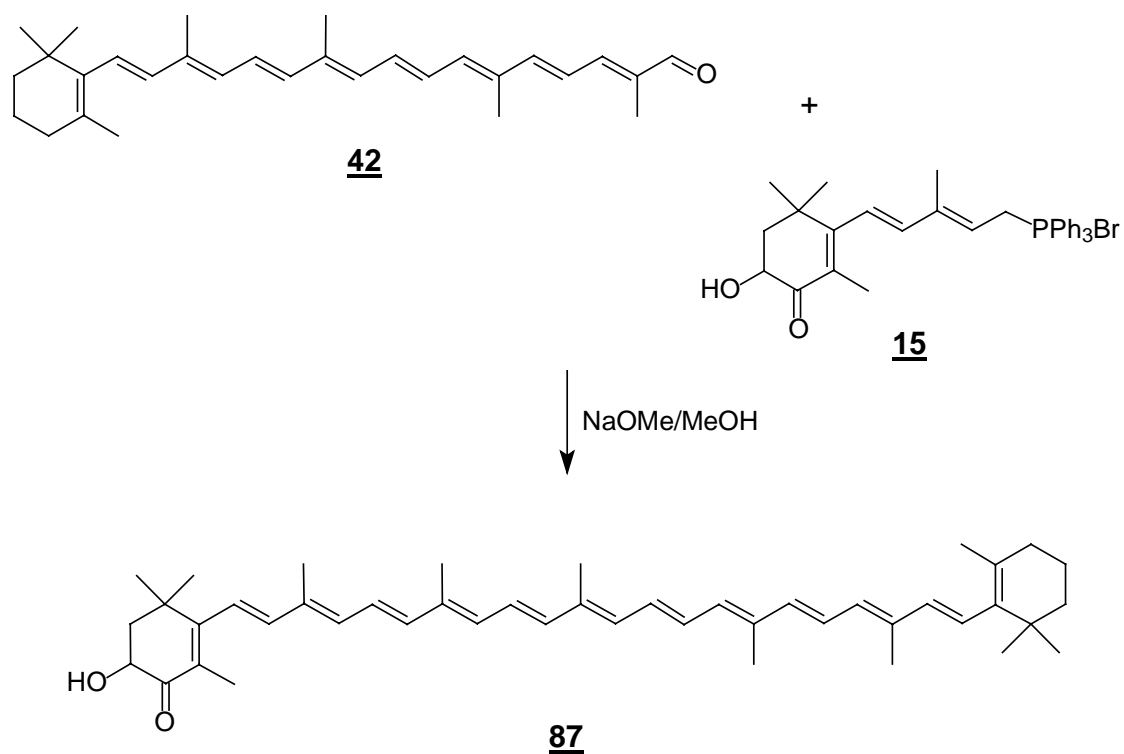
Um zu studieren, welche Auswirkungen eine Verlängerung der Polyenkette auf das Aggregationsverhalten von Carotinoiden haben, werden von den Carotinoiden 3-Hydroxyechinenon **14**, Cryptoxanthin **24**, 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47** und Rubixanthin **60** verlängerte Carotinoide synthetisiert. Deren Polyenkette enthalten im Vergleich zu den üblichen elf Doppelbindungen dreizehn bzw. fünfzehn konjugierte Doppelbindungen.

2.22 Darstellung von C₄₅-Hydroxyechinenon **87**

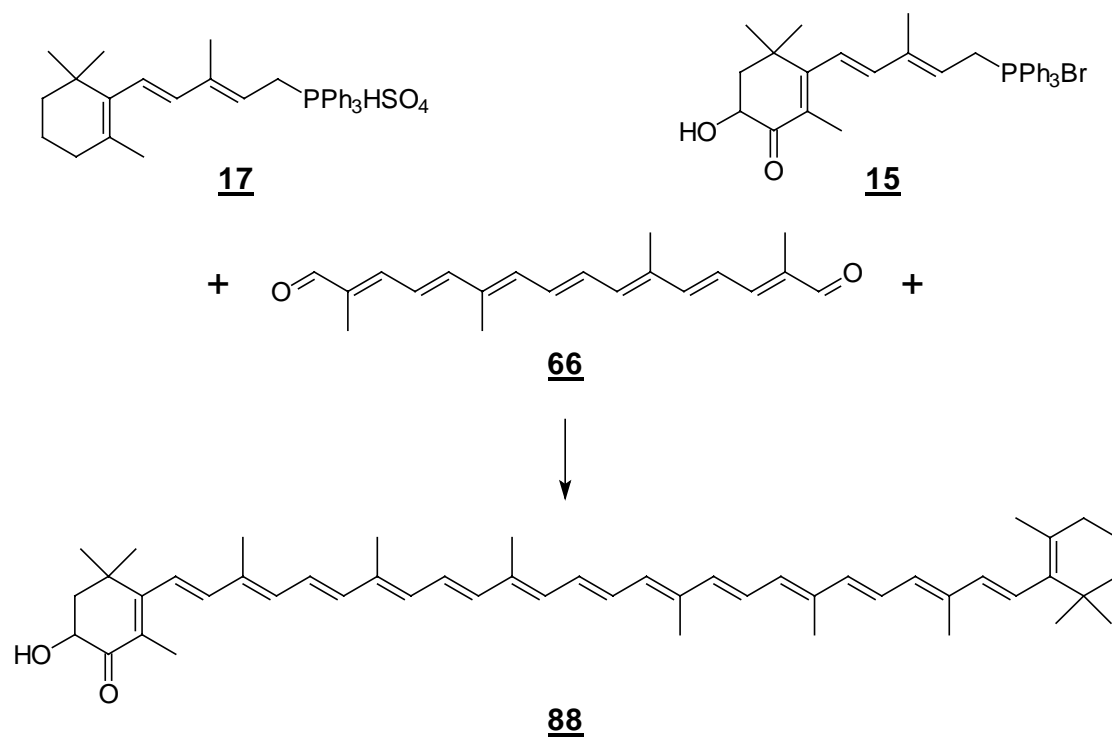
Die Darstellung des dreizehn konjugierte Doppelbindungen besitzende C₄₅-Hydroxyechinenon **87** erfolgt über eine Wittig-Reaktion, bei der der β -C₃₀-Aldehyd **42** mit dem Phosphoniumsalz **15** zur Reaktion gebracht wird.

Hierbei werden der C₃₀-Aldehyd **42** und das Phosphoniumsalz **15** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird in trockenem Methanol gelöstes Natriummethanolat unter Argonatmosphäre verwendet. Nach Aufarbeitung chromatographiert man das Rohprodukt zur Reinigung an Kieselgel 60. Man erhält das C₄₅-Hydroxyechinenon **87** in Form eines violetten, kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 55 %.

V38

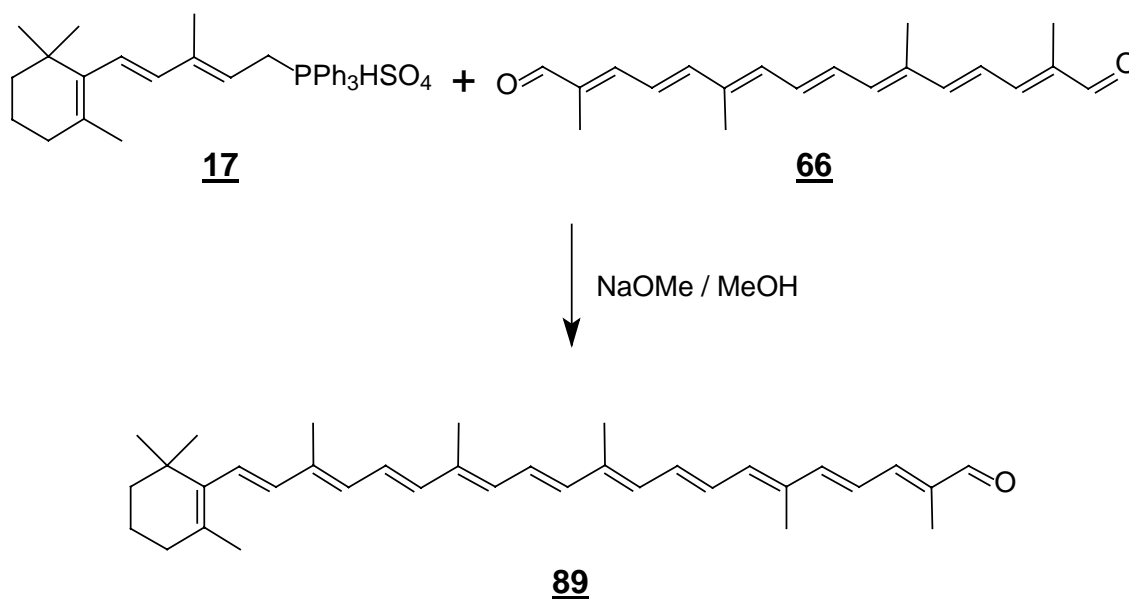
2.23 Darstellung von C₅₀-Hydroxyechinenon **88**

Das C₅₀-Hydroxyechinenon **88**, welches 15 konjugierte Doppelbindungen aufweist, wird über zwei Wittig-Reaktionen durch Umsatz der beiden Phosphoniumsalze **15** und **17** mit dem C₂₀-Dialdehyd **66** nach folgendem Reaktionsschema erhalten:



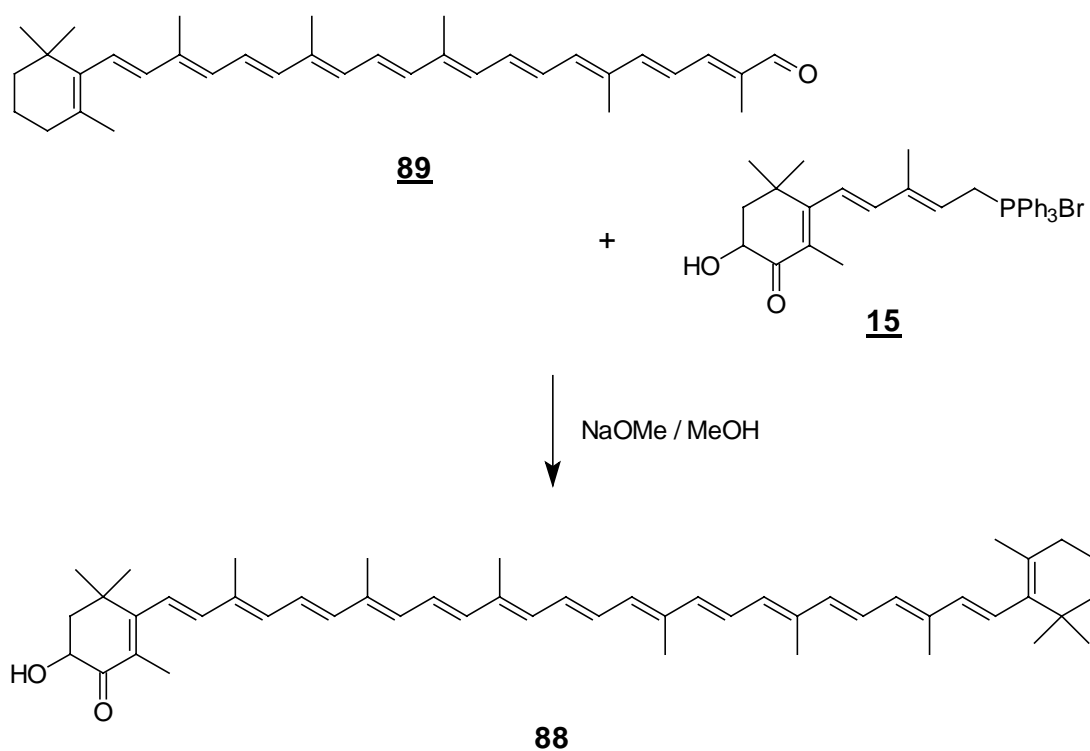
2.23.1 Darstellung des β -C₃₅-Aldehyds **89**

Zur Darstellung des β -C₃₅-Aldehyds **89** werden der C₂₀-Dialdehyd **66** und das Phosphoniumsalz **17** in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen in trockenem Dichlormethan gelöst vorgelegt und als Base in Methanol gelöstes Natriummethanolat unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung des Rohproduktes wird der Aldehyd **89** als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 55 % erhalten.

V39**2.23.2 Synthese von C₅₀-Hydroxyechinenon 88**

Zur Synthese des C₅₀-Hydroxyechinenons **88** werden der β-C₃₅-Aldehyd **89** und das C₁₅-Phosphoniumsalz **15** im Verhältnis 2:1 in trockenem Dichlormethan gelöst vorgelegt. In Methanol gelöstes Natriummethanolat wird als Base unter Argonatmosphäre zugetropft und der Ansatz bei Raumtemperatur 24 Stunden nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung des Rohproduktes wird das C₅₀-Hydroxyechinenon **88** als violetter, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 64 % erhalten.

V40

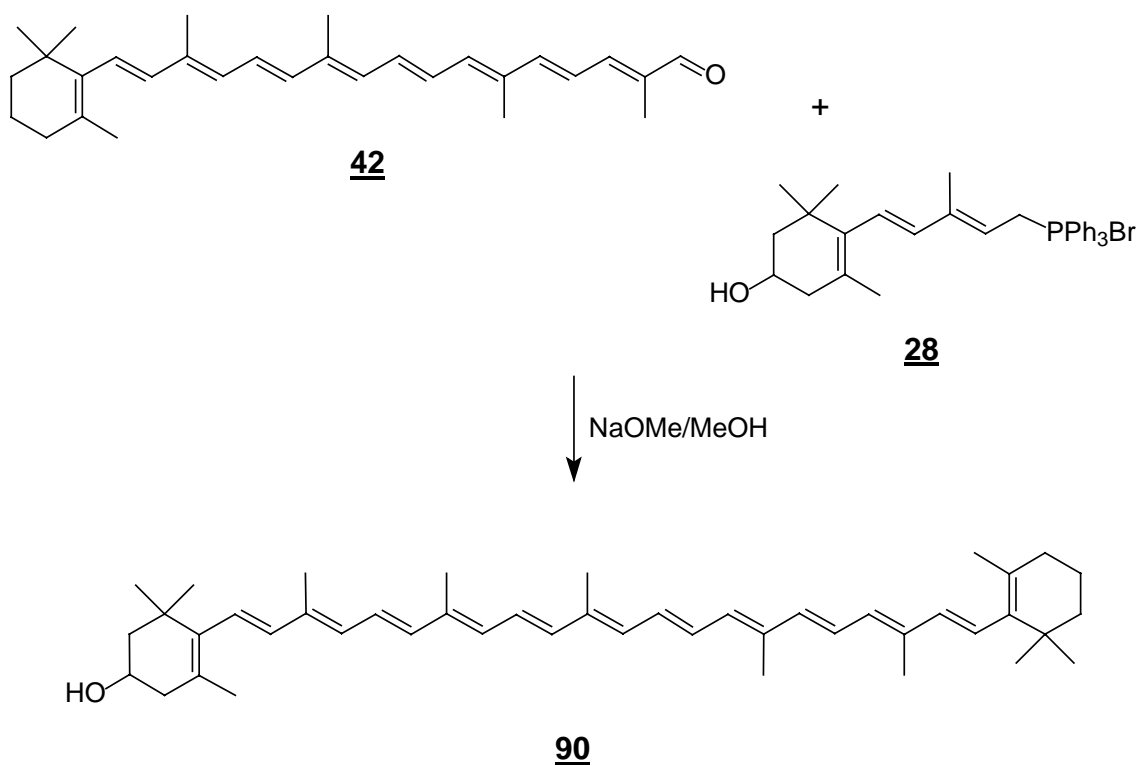


2.24 Synthese des C₄₅-Cryptoxanthins 90

Die Darstellung des dreizehn konjugierte Doppelbindungen besitzende C₄₅-Cryptoxanthins 90 gelingt über eine Wittig-Reaktion, bei der der β -C₃₀-Aldehyd 42 mit dem Phosphoniumsalz 28 umgesetzt wird.

Hierbei werden der C₃₀-Aldehyd 42 und das Phosphoniumsalz 28 in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als Base wird in trockenem Methanol gelöstes Natriummethanolat unter Argonatmosphäre verwendet. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt zur Reinigung an Kieselgel 60 chromatographiert. Man erhält das C₄₅-Cryptoxanthins 90 als dunkelroten, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 41 %.

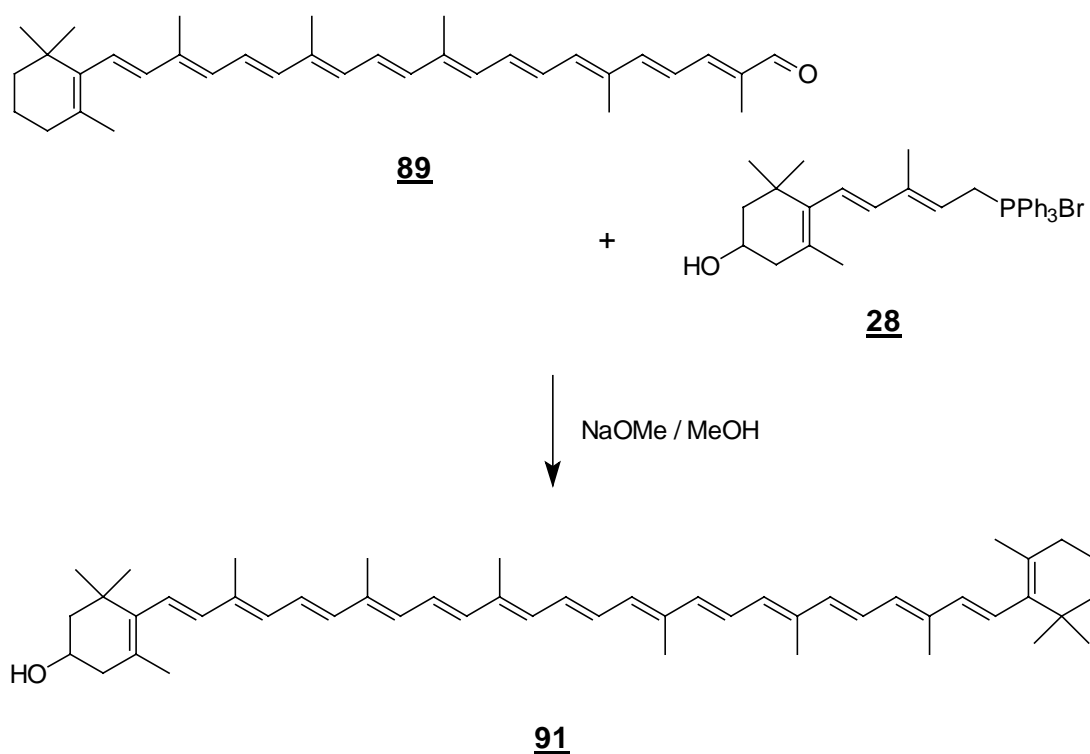
V41



2.25 Darstellung von C₅₀-Cryptoxanthin **91**:

Zur Synthese des C₅₀-Cryptoxanthin **91** wird der aus Versuch 39 erhaltene β -C₃₅-Aldehyds **89** zusammen mit dem C₁₅-Phosphoniumsalz **28** im Verhältnis 2:1 in trockenem Dichlormethan gelöst vorgelegt. Als Base findet in Methanol gelöstes Natriummethanolat Verwendung, das unter Argonatmosphäre zugetropft wird. Der Ansatz wird daraufhin noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung des Rohproduktes erhält man das C₅₀-Cryptoxanthin **91** als violetten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 90 %.

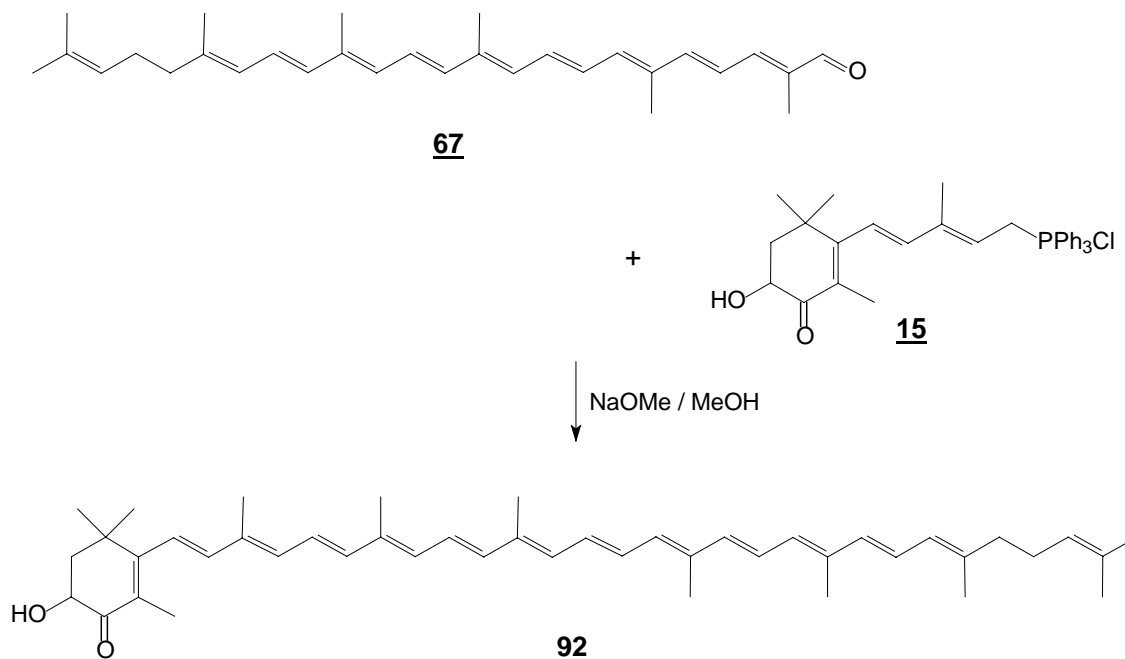
V42



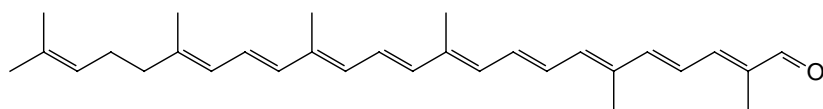
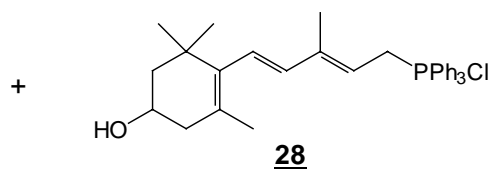
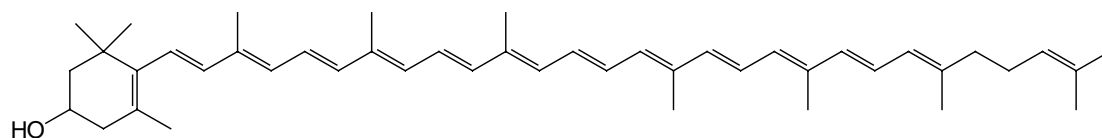
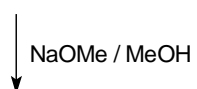
2.26 Darstellung von C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 92

Um das C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 92 darzustellen, werden das C₁₅-Phosphoniumsalz 15 mit dem ψ-C₃₀-Aldehyd 67 unter Argonatmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Hierbei wird ein 2,5-facher Überschuß an Phosphoniumsalz eingesetzt. Als Base wird in Methanol gelöstes Natriummethanolat über einen Zeitraum von drei Stunden zugetropft und danach noch 24 Stunden nachgerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung erhält man das C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 92 als violetten Feststoff in einer Ausbeute von 57 %.

V43

2.27 Darstellung von C₄₅-Rubixanthin **93**:

Zur Darstellung des C₄₅-Rubixanthins **93** wird unter Argonatmosphäre der ψ -C₃₀-Aldehyd **67** und das C₁₅-Phosphoniumsalz **28** in einem Gemisch aus trockenem Dichlormethan und Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wird als Base in trockenem Methanol gelöstes Natriummethanolat bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung wird anschließend 24 Stunden nachgerührt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt zur Reinigung chromatographiert. Man erhält das Carotinoid als dunkelroten, kristallinen Feststoff. Die Ausbeute an C₄₅-Rubixanthin beträgt bei dieser Reaktion 51 % der Theorie.

V44**67****28****93**

3. UV/VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung ihres Aggregationsverhaltens werden die Carotinoide in Aceton gelöst. Die Konzentration dieser Stammlösungen beträgt 10^{-4} mol/l. Jeweils 1 ml dieser Stammlösungen werden bei Raumtemperatur in 9 ml des entsprechenden Aceton/Wasser-Gemisches eingebracht, so daß die so entstandenen Lösungen nun eine Konzentration von 10^{-5} mol/l aufweisen. Beginnend bei einer Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches von 10 % Aceton und 90 % Wasser wird in 10 % Schritten Wasser sukzessive durch Aceton bis zu 100 % Acetongehalt ersetzt. Die Lösungen werden direkt nach Zugabe des Carotinoids UV/VIS-spektroskopisch untersucht.

Die Bestimmung der Bildungstendenz der Aggregation erfolgt nach der Methode von Ruban und Horton^[25]. Hierbei werden die Quotienten der Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Aggregat und Monomer gegen den Acetongehalt aufgetragen. Der Wendepunkt der so erhaltenen Kurve stellt ein Maß für die Bildungstendenz der Aggregation dar.

3.1 3-Hydroxyechinenon **14**

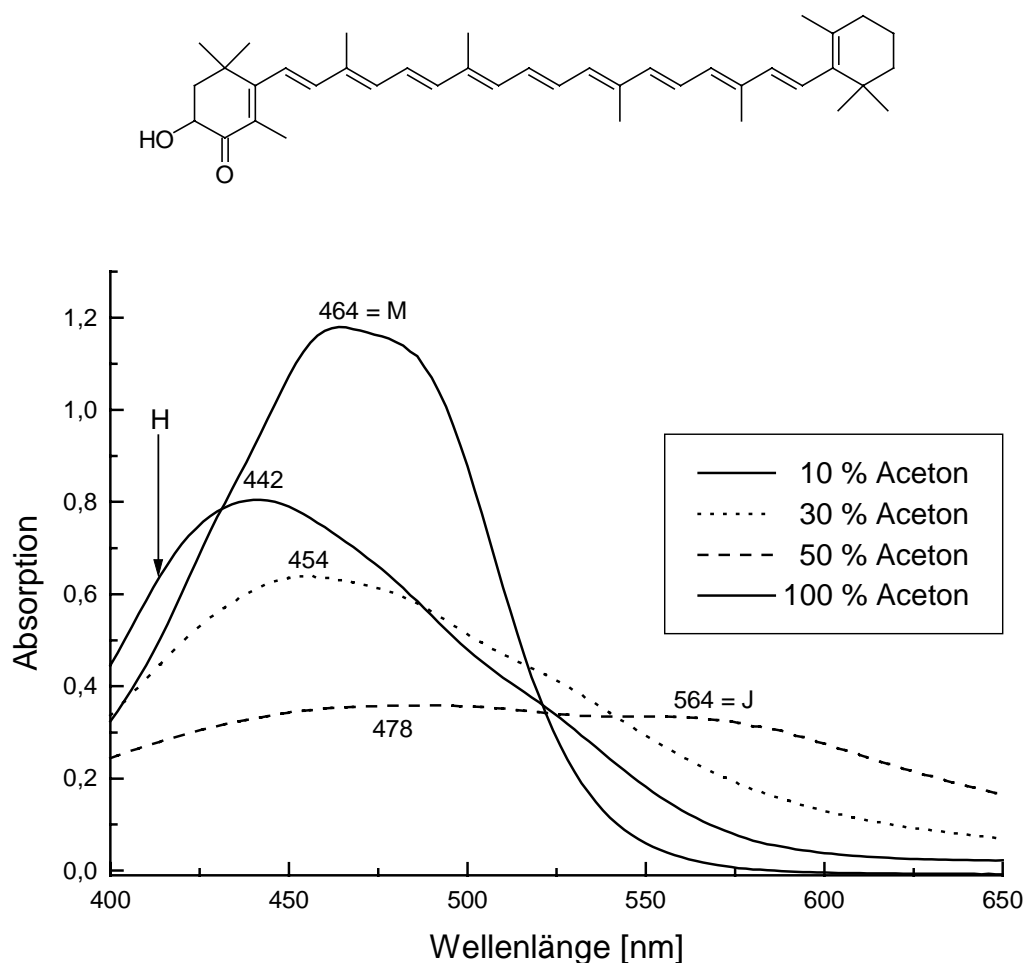


Abb. 12: 3-Hydroxyechinenon **14** in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 12 sind die Absorptionsspektren von 3-Hydroxyechinenon **14** bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben. 3-Hydroxyechinenon **14** zeigt in reinem Aceton ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 464 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % und einem Wassergehalt von 90 % beobachtet man eine ausgeprägte Bande mit einem Maximum λ_{\max} bei 442 nm, die einer H-Aggregation zugesprochen werden kann. Die Intensität der Bande beträgt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande in reinem Aceton 68 %. Die breite Bandenform legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Aggregation entweder um mehrere Aggregatespezies handelt, was nach der Excitonentheorie zur

Verbreiterung der Bande führt, oder daß die Moleküle des Aggregatekomplexes aufgrund der unsubstituierten β -Endgruppe freier beweglich sind und so die Endgruppen gegeneinander verdreht werden können. Des weiteren erkennt man eine Schulter bei ca. 520 nm, die entweder einem J-Aggregat oder einem gescherten H-Aggregat zugeordnet werden kann. Bei Erhöhung des Acetongehaltes verschiebt sich das Maximum der H-Aggregation unter Intensitätsverlust bathochrom, während die J-Bande bei geringerer bathochromer Verschiebung an Intensität gewinnt. Die J-Bande weist bei 30 % Acetongehalt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande in reinem Aceton eine Intensität von 35 % auf. Bei einer Zusammensetzung des Lösungsmittels von jeweils 50 % Wasser und Aceton erkennt man zwei bathochrome J-Banden bei 478 und 564 nm, die zwei Kopf/Schwanz verknüpften Aggregatespezies zugeordnet werden. Ab einem Acetongehalt von 60 % zeigt das 3-Hydroxyechinenon das Monomerenpektrum.

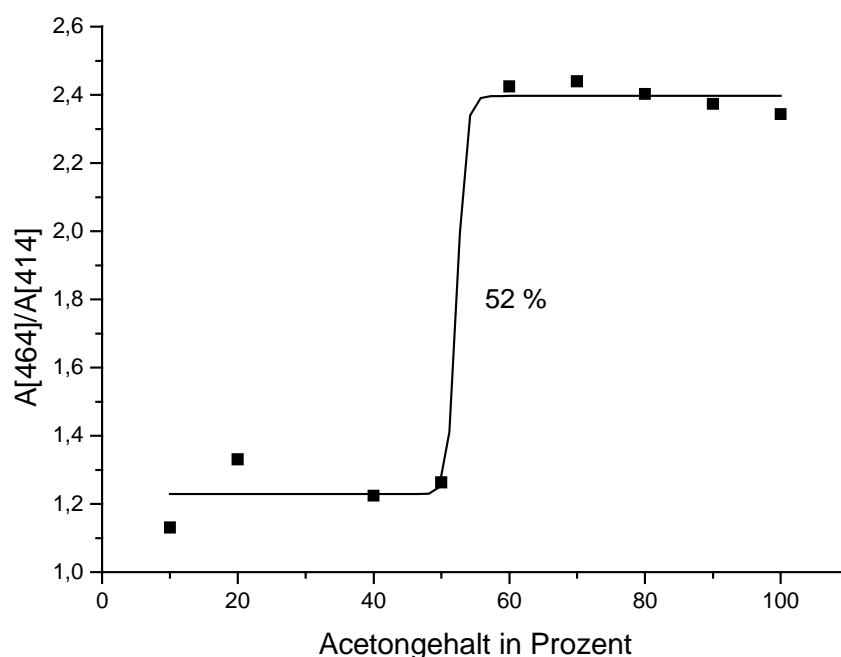


Abb. 13: Bildungstendenz der H-Aggregation von 3-Hydroxyechinenon 14

Die Bildungstendenz für die H-Aggregation ergibt sich bei 3-Hydroxyechinenon zu 52 %. Als Wellenlänge für die H-Aggregation wurde hierbei 414 nm gewählt.

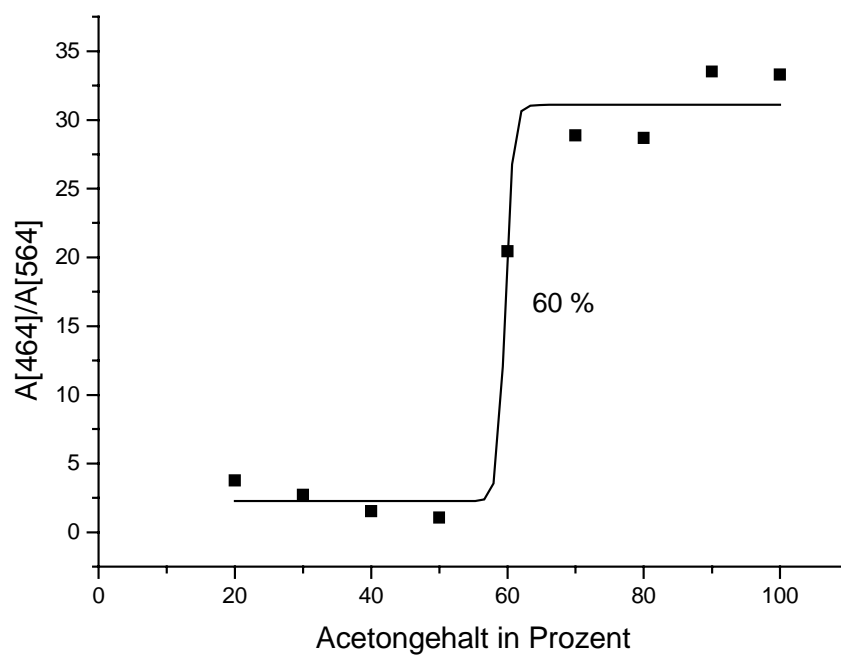


Abb. 14: Bildungstendenz der J-Aggregation von 3-Hydroxyechinenon 14

Die Bildungstendenz für die J-Aggregation ergibt sich bei 3-Hydroxyechinenon zu 52 %. Die Absorptionen bei 564 nm fanden für die J-Aggregation in diesem Fall Berücksichtigung.

3.2 3-Acetoxyechinenon **31**

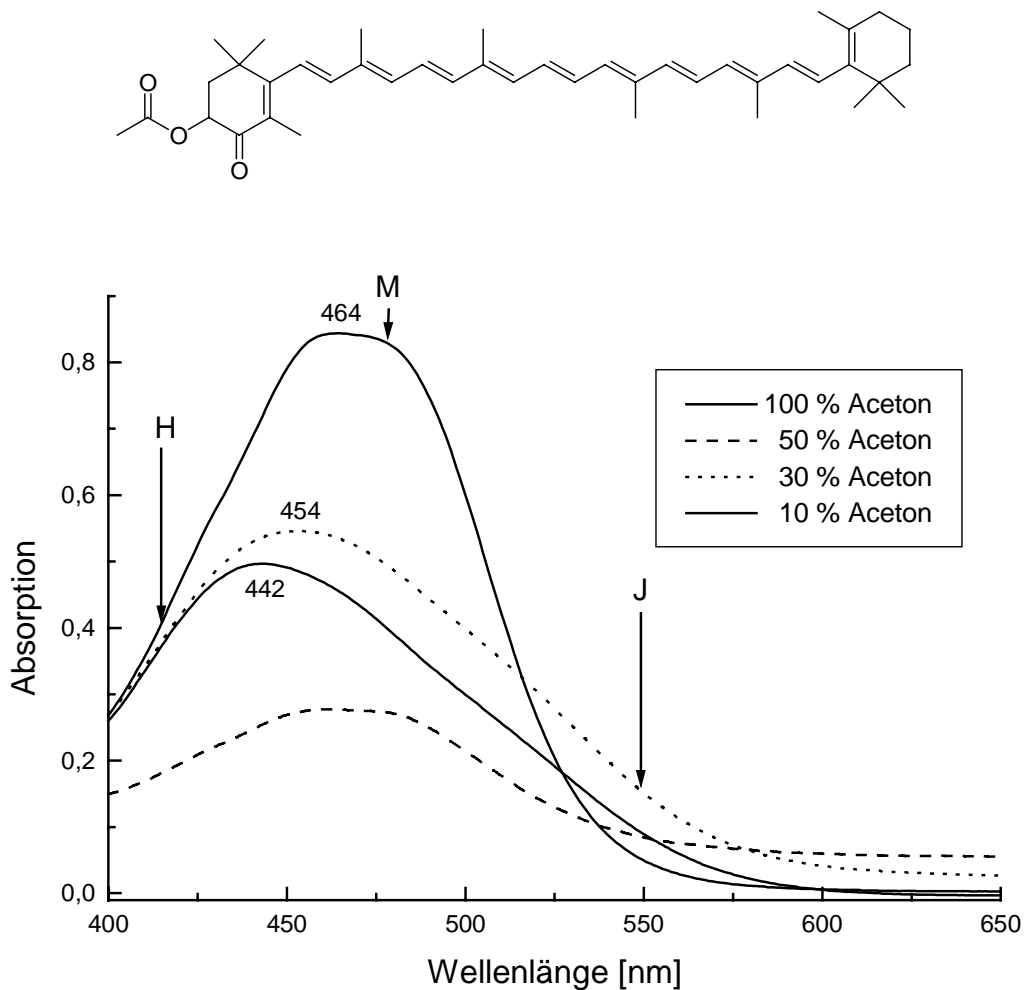


Abb. 15: 3-Acetoxyechinenon **31** in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 15 sind die Absorptionsspektren von 3-Acetoxyechinenon **31** bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben. 3-Acetoxyechinenon **31** zeigt in reinem Aceton ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 464 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wassergehalt erkennt man eine ausgeprägte Bande mit einem Maximum λ_{max} bei 442 nm, die wieder einer H-Aggregation zugesprochen werden kann. Die Intensität der Bande fällt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande in reinem Aceton mit 58 % um neun Prozentpunkte geringer aus als beim 3-Hydroxyechinenon. Ein möglicher Grund

hierfür ist, daß aufgrund der Veresterung der Hydroxyfunktion innerhalb der Astaxanthinendgruppe zur Stabilisierung keine Wasserstoffbrückenbindungen bei der H-Aggregation ausgebildet werden können. Die breite Bandenform legt die Vermutung nahe, daß bei der Aggregation mehrere, verschiedene Aggregatespezies ausgebildet werden, die nebeneinander vorliegen. Des weiteren erkennt man eine Schulter bei ca. 520 nm, die einer J-Aggregation zugeordnet werden kann. Bei Anstieg des Acetongehaltes auf 30 % verschiebt sich das Maximum der H-Aggregation unter Intensitätszunahme bathochrom zu 454 nm hin. Die J-Bande gewinnt bei geringerer bathochromer Verschiebung ebenfalls an Intensität. Die J-Bande weist bei 30 % Acetongehalt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande in reinem Aceton eine Intensität von 18 % auf. Das entspricht gerade der Hälfte der Intensität von 3-Hydroxyechinenon. Bei einer Zusammensetzung des Lösungsmittels von jeweils 50 % Wasser und Aceton zeigt das Acetoxyechinenon das Monomerenspektrum, wobei die Intensität der Absorption sehr gering ausfällt, da das Carotinoid bei diesem Lösungsmittelgemisch teilweise ausfällt.

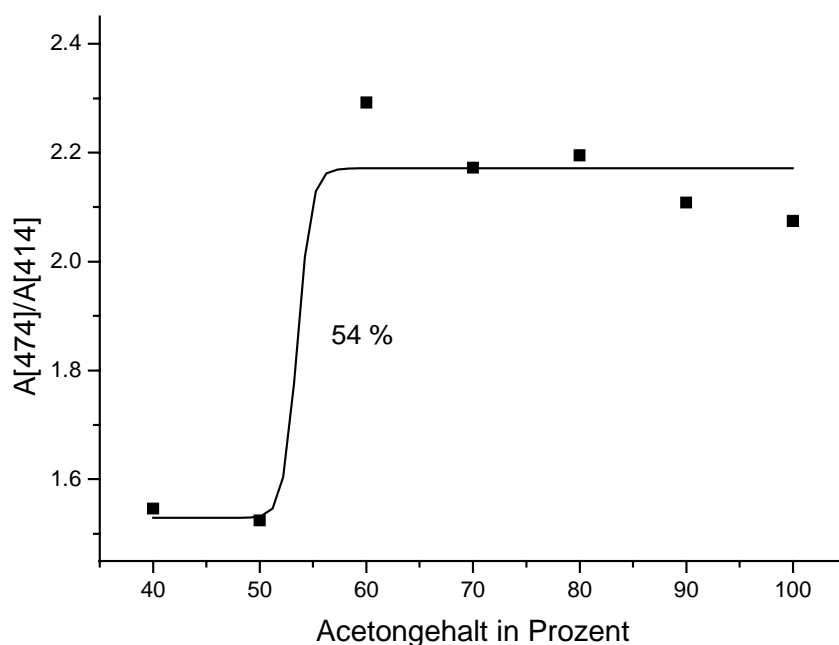


Abb. 16: Bildungstendenz der H-Aggregation von 3-Acetoxyechinenon 31

Die Bildungstendenz für die H-Aggregation ergibt sich bei 3-Acetoxyechinenon zu 54 %. Für die H-Aggregation wurden als Wellenlänge 414 nm, für die Monomerenabsorption 474 nm gewählt. Die geringfügig größere Bildungstendenz bei der H-Aggregation gegenüber des Hydroxyechinenons ist auf die geringere Polarität des Esters zurückzuführen, da auf unpolare Verbindungen in wäßrigen Systemen stärkere hydrophobe Kräfte einwirken als auf polare.

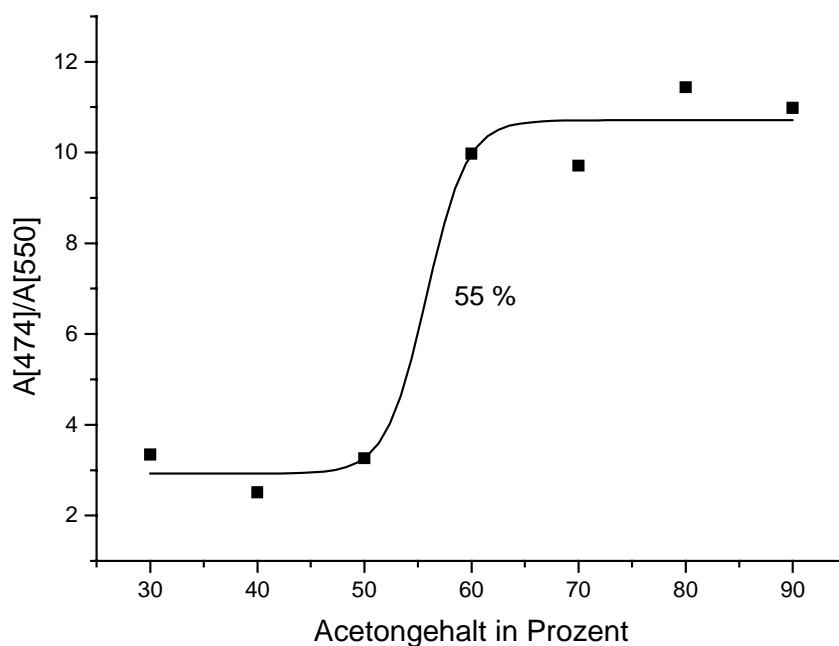


Abb. 17: Bildungstendenz der J-Aggregation von 3-Acetoxyechinenon **31**

Die Bildungstendenz für die J-Aggregation beträgt bei 3-Acetoxyechinenon 55 %. Für die J-Aggregation wurden als Wellenlänge 550 nm, für die Monomerenabsorption 474 nm gewählt. Somit fällt die Bildungstendenz bei der J-Aggregation gegenüber dem Hydroxyechinenons um fünf Prozentpunkte geringer aus. Da die Intensität der J-Bande bei einem Acetongehalt von 30 % mit 18 % bezogen auf das Maximum der Monomerenbande gerade die Hälfte der Absorption von Hydroxyechinenon ausmacht, ist das ein klares Indiz dafür, daß alkoholische Funktionen für im J-Bereich absorbierende Aggregationen wichtig sind.

3.3 Echinenon-3-sulfat **32**

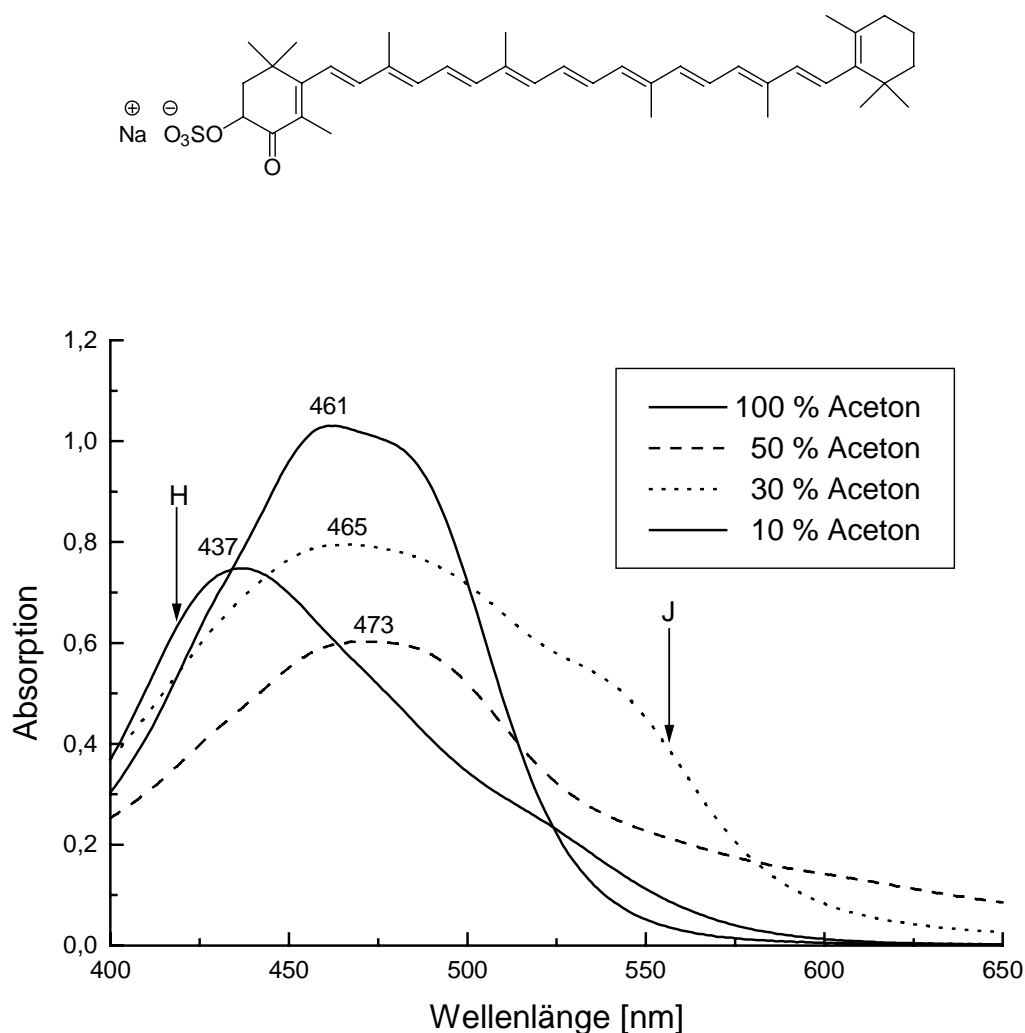


Abb. 18: Echinenon-3-sulfat **32** in Aceton/Wasser-Gemischen

Abb. 18 zeigt die Absorptionsspektren von Echinenon-3-sulfat **32** bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen. Das Maximum des Absorptionsspektrums von Echinenon-3-sulfat ist in reinem Aceton bei einer Wellenlänge von 461 nm geringfügig gegenüber dem 3-Hydroxyechinenon hypsochrom verschoben. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wassergehalt erkennt man eine ausgeprägte Bande mit einem Maximum bei 437 nm, die analog dem 3-Hydroxyechinenon einer H-Aggregation zugeordnet werden kann. Die Intensität der Bande fällt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der

Monomerenbande in reinem Aceton mit 73 % um fünf Prozentpunkte höher aus als beim 3-Hydroxyechinenon. Die breite Bandenform legt die Vermutung nahe, daß bei der Aggregation mehrere, verschiedene Aggregatespezies ausgebildet werden, die nebeneinander vorliegen. Im direkten Vergleich mit dem Hydroxyechinenon ist die Bandenbreite jedoch schmaler. Des weiteren erkennt man eine J-Aggregation in Form einer Schulter bei ca. 525 nm. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 30 % bzw. Reduktion des Wasseranteils auf 70 % ist keine H-Aggregation mehr zu beobachten. Bei diesem Lösungsmittelgemisch liegen Monomerenabsorption und J-Aggregation nebeneinander vor. Die J-Bande ist auf ca. 540 nm bathochrom verschoben und gewinnt signifikant an Intensität. Die J-Bande weist bei 30 % Acetongehalt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande in reinem Aceton eine Intensität von 53 % auf. (Die Intensität von 3-Hydroxyechinenon beträgt unter gleichen Bedingungen bei 30 % Acetongehalt 35 %). Bei einer Zusammensetzung des Lösungsmittels von jeweils 50 % Wasser und Aceton zeigt das Echinenon-3-sulfat wieder das Monomerenspektrum, wobei die Intensität der Absorption sehr gering ausfällt, da das Carotinoid bei diesem Lösungsmittelgemisch teilweise ausfällt.

Die Bildungstendenz für die H-Aggregation beträgt bei Echinenon-3-sulfat 10 %. Die Substitution der Hydroxyfunktion durch die Sulfatgruppe bewirkt eine Zunahme des Dipolmomentes innerhalb des Moleküls. Dies hat eine nur geringe Bildungstendenz zur Folge. Allerdings stabilisiert die polare Endgruppe die H-Aggregation bei sehr hohen Wassergehalten um 90 %, was sich gegenüber dem Hydroxyechinenon in der Intensitätszunahme zeigt.

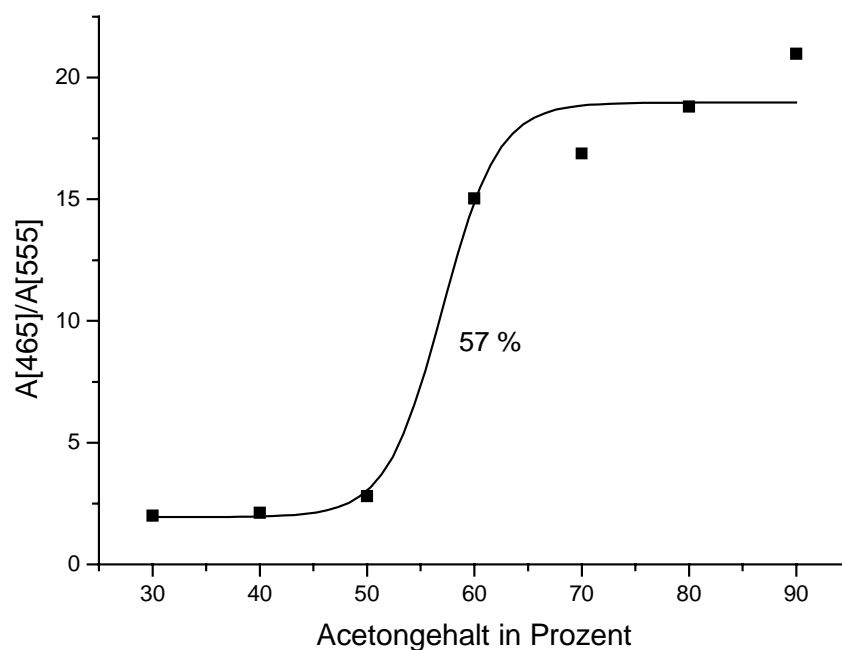


Abb. 19: Bildungstendenz der J-Aggregation von Echinenon-3-sulfat 32

Die Bildungstendenz für die J-Aggregation beträgt bei Echinenon-3-sulfat 57 % und ist damit mit der Bildungstendenz von 3-Hydroxyechinenon vergleichbar. Für die J-Aggregation wurden als Wellenlänge 555 nm, für die Monomerenabsorption 465 nm gewählt. Durch die Substitution der Hydroxyfunktion durch die Sulfatgruppe erhöht sich die Intensität der J-Bande bei einem Acetongehalt von 30 % im Vergleich zum Hydroxyechinenon um 18 Prozentpunkte auf 53 %. Das bedeutet, daß die Sulfatgruppe im Fall von Echinenon sich positiv auf das Aggregationsverhalten im bathochromen J-Bereich auswirkt. Die Aggregation im H-Bereich wird zurückgedrängt und die Aggregation im J-Bereich gestützt. Ein Grund dafür könnte sein, daß die Sulfatgruppe bei einer H-Aggregation sich sterisch ungünstig auswirkt und die Polyenkeite bei einer Stapelung eine signifikante Torsion erfährt. Das führt schon bei geringer Erhöhung der Acetonkonzentration zu einem Aufklappen des gestapelten Aggregatekomplexes, wodurch die H-Bande im Absorptionsspektrum zurück gedrängt und die Absorption im bathochromen Bereich gestärkt wird.

3.4 Echinenon-Derivat **84**

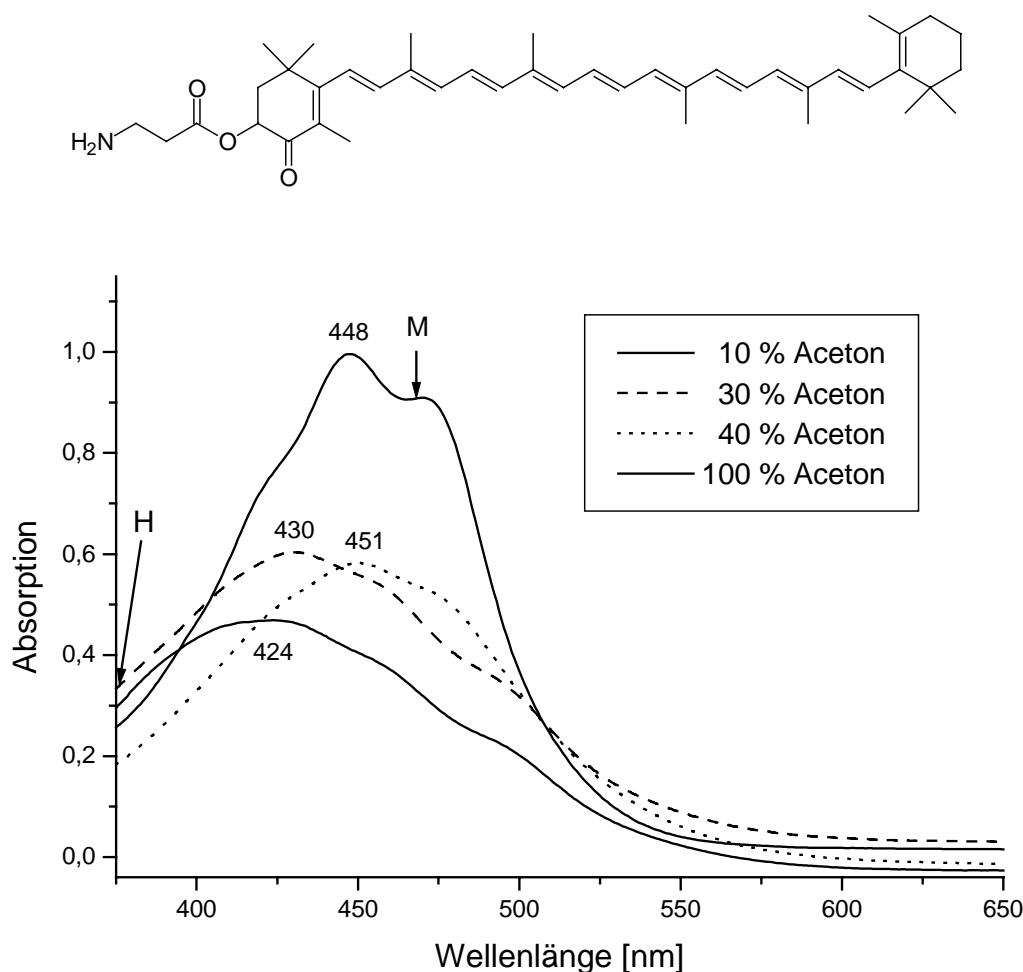


Abb. 20: Echinenon-Derivat **84** in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Echinenon-Derivat **84** besitzt in reinem Aceton ein Maximum bei einer Wellenlänge von 448 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wasser erkennt man eine breite Bande mit einem Maximum λ_{\max} bei 424 nm, die einer H-Aggregation zugesprochen werden kann. Die Intensität der Bande macht im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande in reinem Aceton einen Anteil von 47 % aus. Des weiteren erkennt man noch zwei Banden bei etwa. 455 und 485 nm, die wahrscheinlich der Monomerenabsorption zugerechnet werden können. Eine nennenswerte Absorption im bathochrom verschobenen Bereich kann nicht registriert werden. Wird der Acetongehaltes auf 30 % erhöht, so verschiebt sich die hypsochrome

Bande auf 430 nm, wobei die Intensität gleichzeitig auf 61 % ansteigt. Ab einem Acetongehalt von 40 % zeigt das Echinenon-Derivat **84** das Monomerespektrum, wobei bei 40 % Aceton und 60 % Wasser die Intensität des Monomerespektrums gering ist, da das Carotinoid bei diesem Lösungsmittelgemisch teilweise ausfällt.

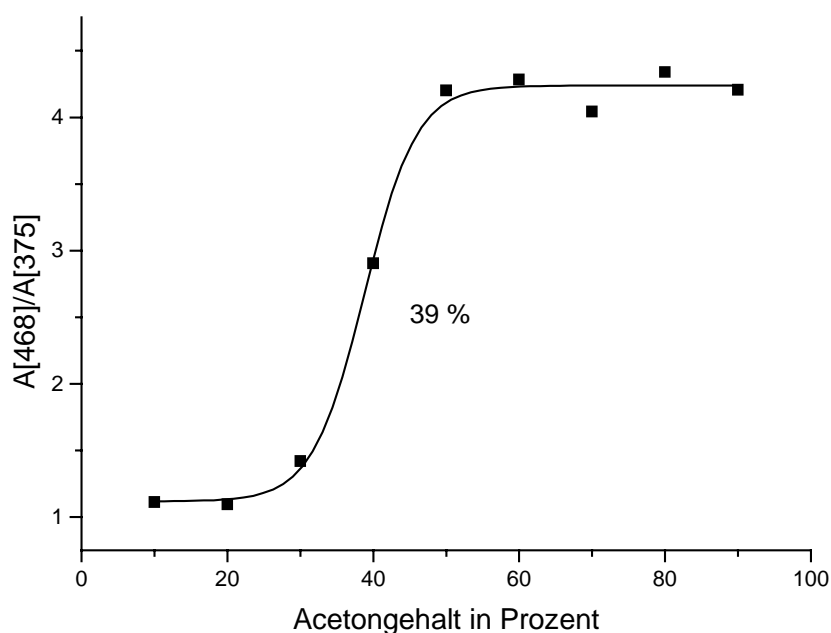


Abb. 21: Bildungstendenz der H-Aggregation des Echinenon-Derivates **84**

Die Bildungstendenz der H-Aggregation berechnet sich auf 39 %. Im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon aggregiert das Echinenon-Derivat **84** deutlich schlechter. Hierfür sind zwei Gründe denkbar. Zum einen wechselwirken möglicherweise die Protonen der Aminogruppe intermolekular mit der Ketogruppe und nicht mit anderen Aggregaten. Damit würden sich gleichzeitig keine Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Carotinoidmolekülen ausbilden, was zu einem unstrukturiertem Aggregat führt, in dem sich die Einzelmoleküle gegeneinander verschieben können. Zum anderen ist der Stickstoff der Aminogruppe in der Lage, mit seinem freien Elektronenpaar in wässrigen Lösungsmittelgemischen Protonen zu binden. Hierdurch erhält das Carotinoid einen polaren Charakter, welcher der Aggregation entgegensteht.

3.5 Echinenon-Derivat 82

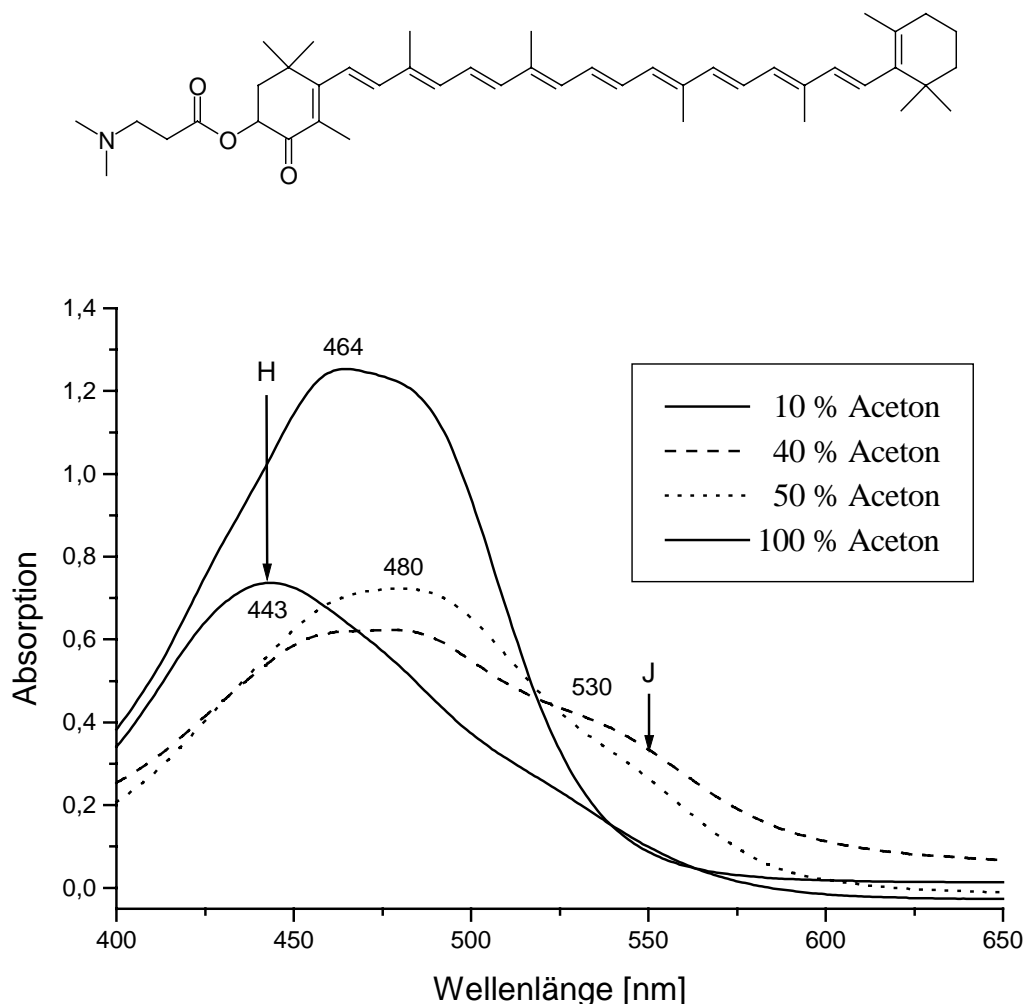


Abb. 22: Echinenon-Derivat 82 in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 22 sind die Absorptionsspektren des Echinenon-Derivates 82 bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen gezeigt. Das Carotinoid zeigt in reinem Aceton bei 464 nm ein Maximum. Bei einem Acetongehalt von 10 % erkennt man wieder eine H-Aggregation mit einer breiten Bande bei einem Maximum von 443 nm. Die Intensität der Bande fällt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande in reinem Aceton mit 58 % um neun Prozentpunkte geringer aus als beim 3-Hydroxyechinenon. Ein möglicher Grund hierfür ist, daß durch die Veresterung der Hydroxygruppe analog zum 3-Acetoxyechinenon ebenfalls keine

Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung bei der H-Aggregation innerhalb der Astaxanthinendgruppe ausgebildet werden können. Dies hat die Bildung von einem unstrukturierten Aggregat zur Folge, in dem die Einzelmoleküle gegeneinander verschoben werden können, wodurch die breite Bandenform erklärt werden kann. Des weiteren erkennt man eine Schulter bei ca. 520 nm, die einer J-Aggregation zugeordnet werden kann. Bei 40 % Aceton und 60 % Wasser liegen zwei bathochrom verschobene Banden mit Maxima bei etwa 475 und 530 nm vor, wobei es sich bei der Bande bei 475 nm um eine durch Solvatochromie verschobene Monomerenabsorption handeln könnte. Die Bande bei 530 nm weist im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande in reinem Aceton eine Intensität von 32 % auf. Ab einem Acetongehalt von 50 % zeigt das Echinenon-Derivat **82** das Monomerenspektrum.

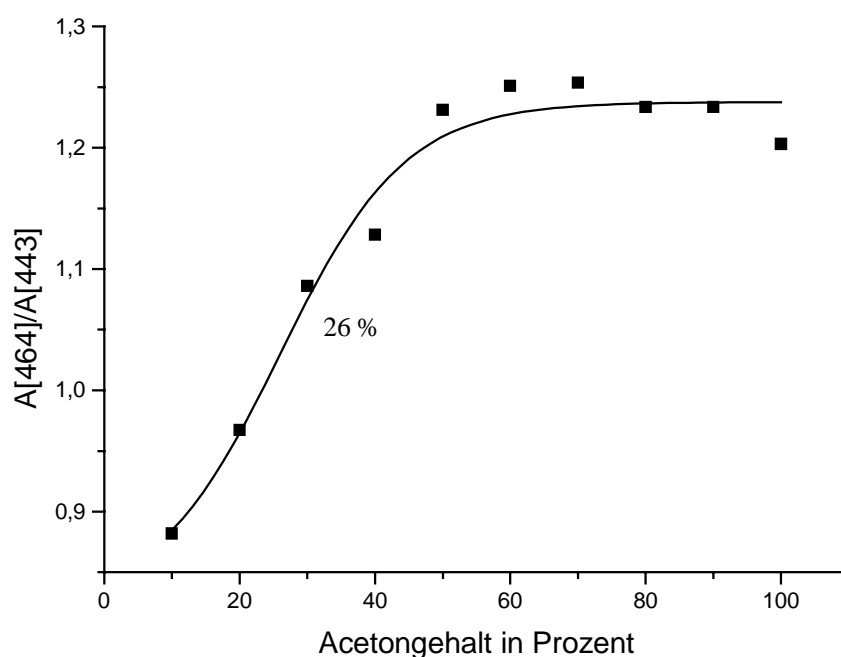


Abb. 23: Bildungstendenz der H-Aggregation des Echinenon-Derivates **82**

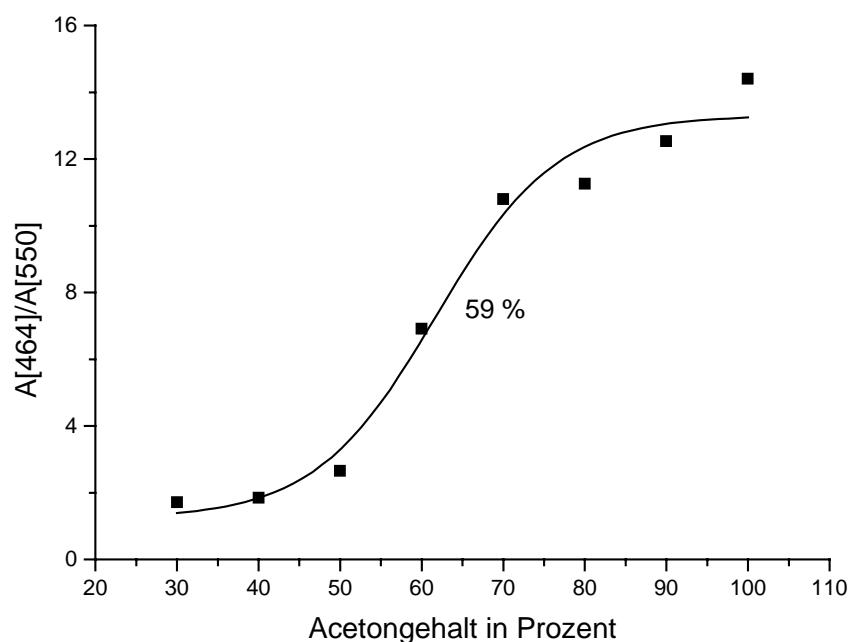


Abb. 24: Bildungstendenz der J-Aggregation des Echinenon-Derivates **82**

Die Bildungstendenz der H-Aggregation beträgt 26 %, während die Bildungstendenz der J-Aggregation einen Wert von 59 % aufweist. Das Aggregationsverhalten des Echinenon-Derivates **82** weist eine Ähnlichkeit mit dem des 3-Acetoxyechinenon auf. Bei hohen Wassergehalten (80 - 90 %) zeigen sie nahezu identische Spektren. Allerdings ist der gegenüber dem Acetatrest signifikant erhöhte sterische Anspruch des Dimethylaminopropionylrestes möglicherweise für die mit 26 % nur halb so große Bildungstendenz verantwortlich. Der Dimethylaminopropionylrest führt zu einer erhöhten Torsion der Polyenkette bei einer Stapelung der Carotinoide, was sich gegenüber dem Acetat in einer stärkeren Absorption im J-Bereich zeigt. Bei Erhöhung der Acetonkonzentration könnte das H-Aggregat aufklappen oder die Moleküle sich entlang der Polyenkette verschieben, wodurch in beiden Fällen die H-Aggregation zum Erliegen käme.

3.6 Echinenon-Derivat **76**

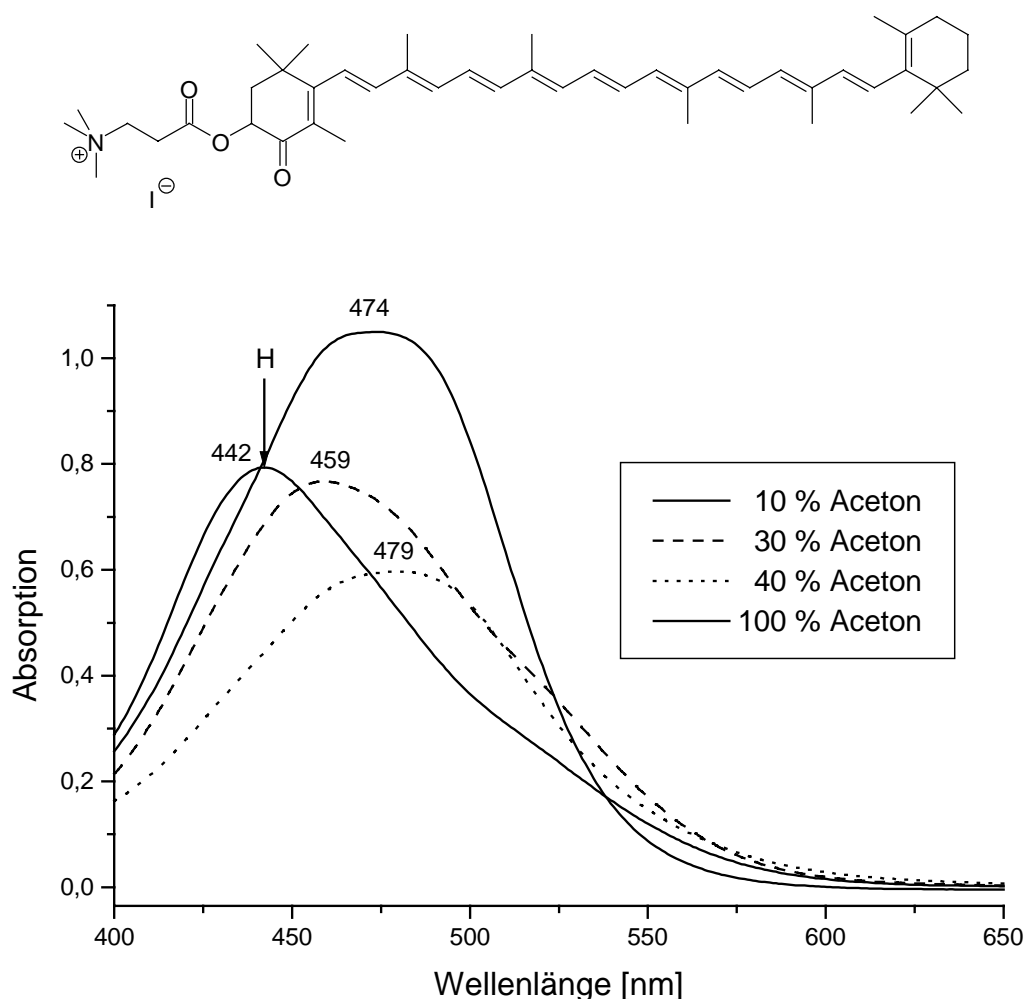


Abb. 26: Echinenon-Derivat **76** in Aceton/Wasser-Gemischen

Abb. 26 gibt die Absorptionsspektren des Echinenon-Derivates **76** in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wieder. In reinem Aceton absorbiert das Echinenon-Derivat **76** mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 474 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % bildet sich bei einer Wellenlänge von 442 nm ein H-Aggregat. Die Bandenbreite ist im Vergleich zu den anderen Derivaten von 3-Hydroxyechinenon schmaler, was auch damit zusammen hängt, daß die ansonsten beobachtete Bande bei ungefähr 520 nm eine vergleichsweise geringe Intensität aufweist. Die Intensität der H-Bande macht bezogen auf das Maximum der Absorption in reinem Aceton einen

Anteil von 76 % aus, welches den bisher höchsten Wert darstellt und für die Stabilität des gebildeten Aggregats spricht. Mit steigendem Acetongehalt verschiebt sich die H-Bande bathochrom, wobei sie wieder im Vergleich zu den anderen Derivaten des 3-Hydroxyechinenons nur gering an Intensität verliert. Eine nennenswerte Aggregation im J-Bereich wird nicht beobachtet. Ab einer Zusammensetzung des Lösungsmittels aus 40 % Aceton und 60 % Wasser liegen die Carotinoidmoleküle vorwiegend monomer vor.

Die Bildungstendenz der H-Aggregation des Echinenon-Derivat **76** errechnet sich zu 29 %.

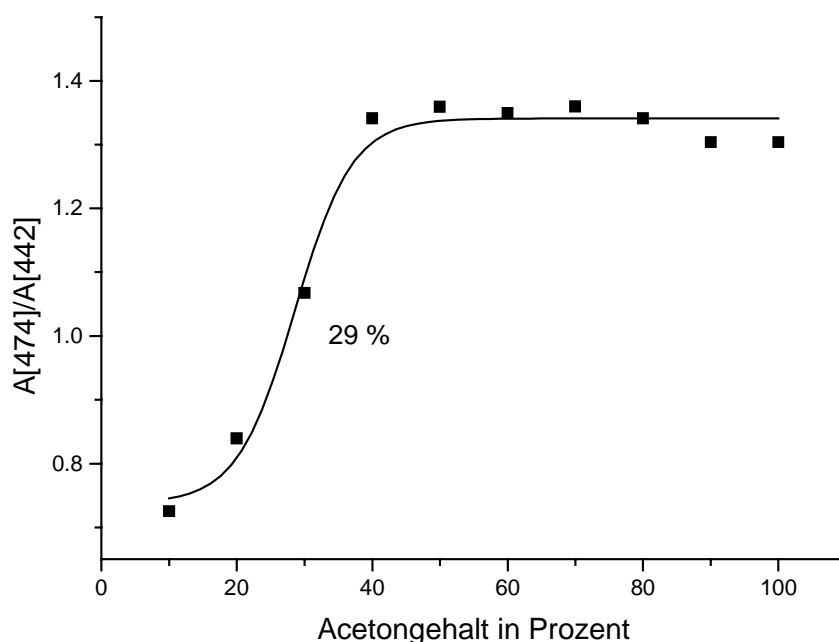


Abb. 27: Bildungstendenz der H-Aggregation des Echinenon-Derivates **76**

Das Echinenon-Derivat **76** ist aufgrund seines ionischen Charakters das polarste von allen bisher beschriebenen Carotinoiden. Es bildet bei hohen Wassergehalten (90 %) die stabilsten H-Aggregate, was sich in der hohen Intensität und der schmalen Bandenform zeigt. Die Stabilität der gebildeten Aggregate liegt vielleicht darin begründet, daß bei statistischer Stapelung die kationische Endgruppe gegenüber den Wassermolekülen stabilisierend wirkt. Diese H-Aggregate lagern sich bei Erhöhung des Acetonanteils nicht in J-Aggregate um, sondern zerfallen ab einem Acetongehalt von 40 %

weitestgehend in Einzelmoleküle. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Bildung von Aggregaten auf vorwiegend hydrophoben Wechselwirkungen beruht.

3.7 3-Hydroxyechinenon-oxim 37

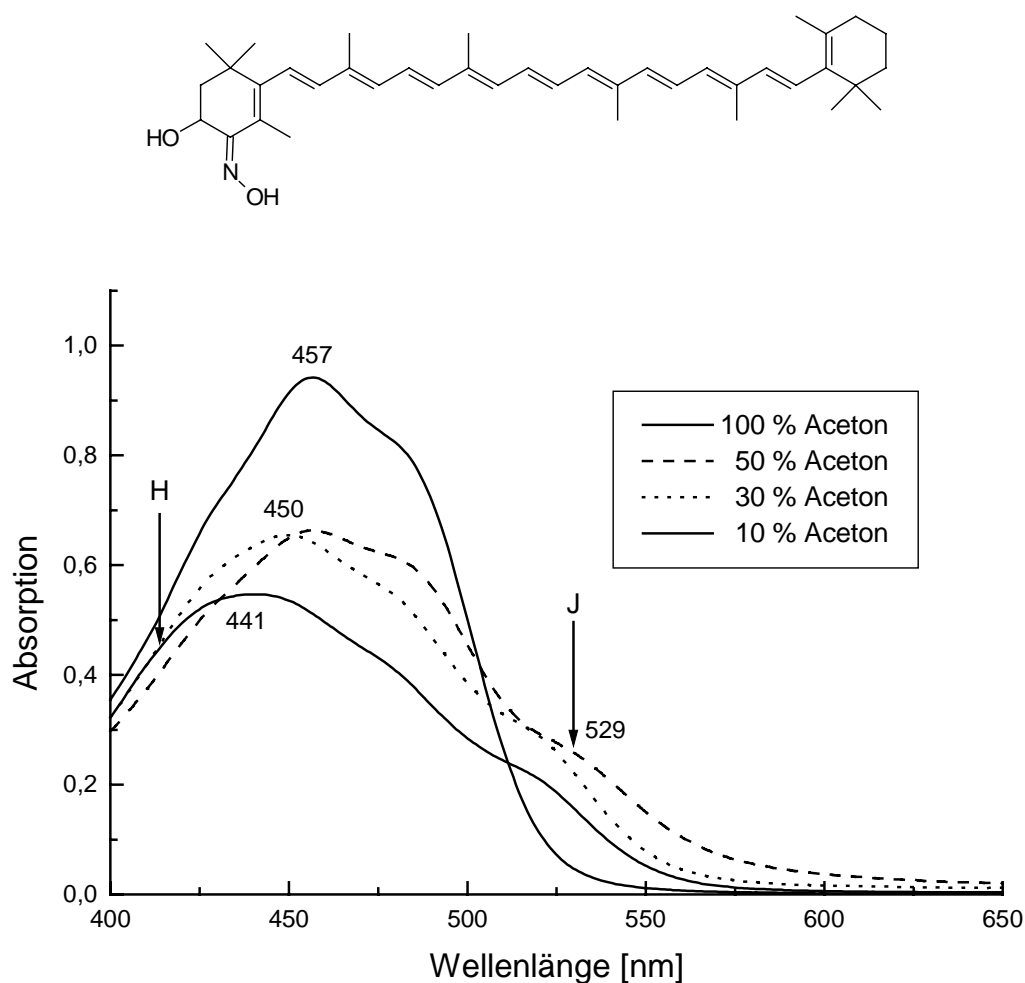


Abb. 28: 3-Hydroxyechinenon-oxim 37 in Aceton/Wasser-Gemischen

Wie aus Abb. 28 ersichtlich, absorbiert das Oxim 37 in reinem Aceton um 7 nm hypsochromer als 3-Hydroxyechinenon. In einem Lösungsmittelgemisch aus 90 % Wasser und 10 % Aceton bildet sich ein H-Aggregat bei 441 nm. Dieses verfügt ähnlich

dem Hydroxyechinenon über eine große Bandenbreite, was darauf schließen läßt, daß mehrere Aggregate nebeneinander vorliegen. Außerdem sind noch Banden bei ca. 480 und ca. 515 nm erkennbar, die von Monomeren und J-Aggregaten hervorgerufen werden. Die Intensität der H-Bande beträgt bezogen auf die Monomerenabsorption in reinem Aceton 58 % und ist dementsprechend um 10 Prozentpunkte geringer als 3-Hydroxyechinenon. Das stützt die Vermutung, daß die H-Aggregation beim 3-Hydroxyechinenon durch Wechselwirkungen zwischen den Keto -und Hydroxygruppen stabilisiert wird. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 30 % verschwindet die H-Bande fast vollständig und Monomerenabsorption und J-Aggregation liegen vor. Die Intensität der J-Bande bezogen auf die Monomerenabsorption entspricht mit 33 % der des 3-Hydroxyechinenons, was darauf hindeutet, daß die Ketofunktion keinen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von J-Aggregaten hat. Die Bildungstendenzen für die J-Aggregation sind auch mit 59 bzw. 60 % nahezu identisch. Dieses Absorptionsspektrum bleibt bis zu einem Acetongehalt von 50 % nahezu konstant und ab einem Acetongehalt von 60 % liegen die Moleküle von 3-Hydroxyechinenon-oxim monomer vor.

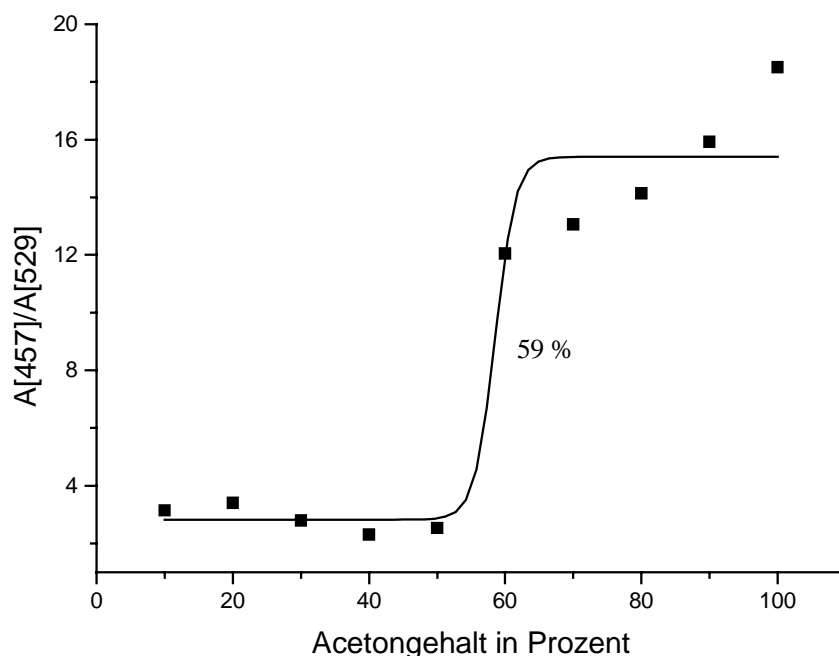


Abb. 29: Bildungstendenz der J-Aggregation von 3-Hydroxyechinenon-oxim 37

Die Bildungstendenz der H-Aggregation von 3-Hydroxyechinenon-oxim beträgt 36 %. Sie fällt damit um 16 Prozentpunkte geringer aus als bei 3-Hydroxyechinenon. Das Oxim ist aufgrund seiner zwei Hydroxygruppen polarer als das Hydroxyechinenon, so daß zur Bildung von H-Aggregaten ein Wassergehalt von mindestens 64 % nötig ist.

3.8 Adonixanthin 38

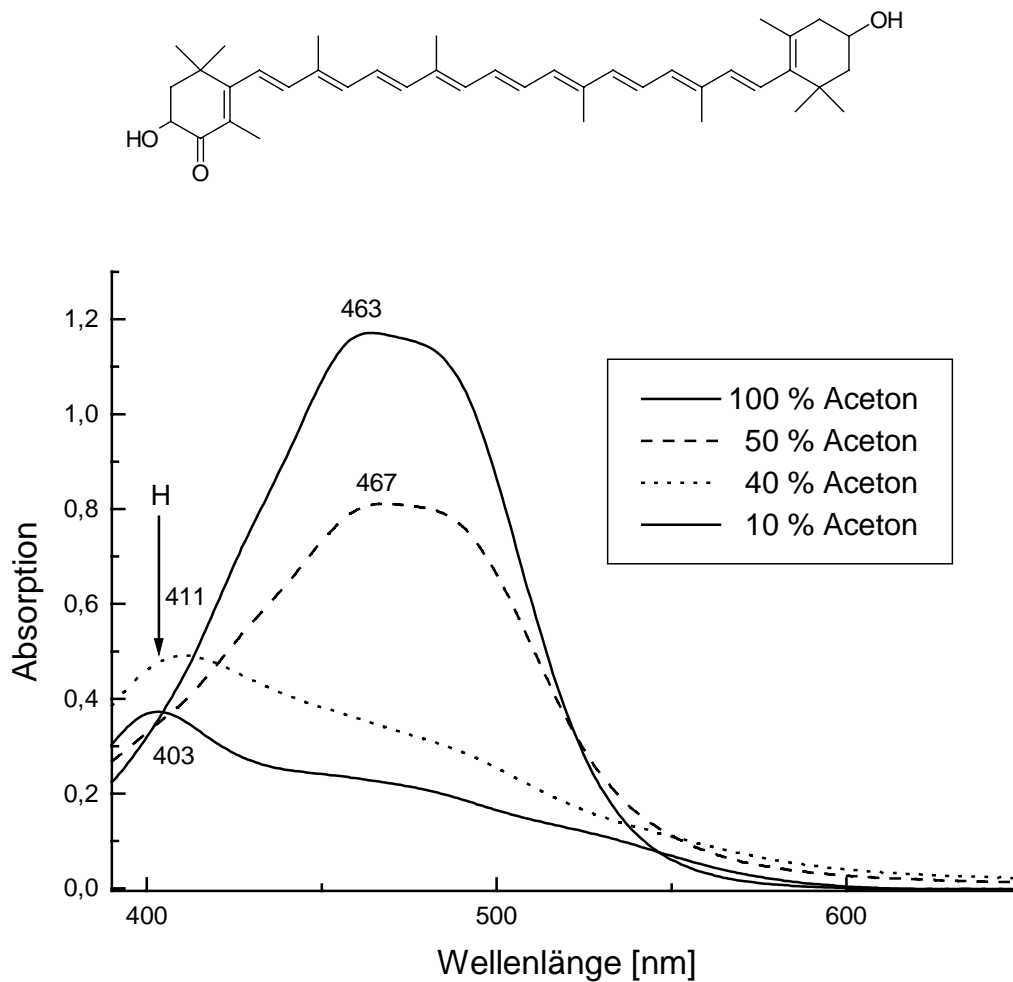


Abb. 30: Adonixanthin 38 in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 30 werden die Absorptionsspektren von Adonixanthin **38** in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen beschrieben. In reinem Aceton absorbiert Adonixanthin maximal bei einer Wellenlänge von 463 nm. Die Funktionalisierung des zweiten Cyclohexenrings mittels einer Hydroxygruppe führt im Vergleich zum Hydroxyechinenon zu einem gänzlich anderen Aggregationsverhalten. Das Adonixanthin formuliert im wässrigen Milieu mit 10 % Acetongehalt ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 403 nm. Der große hypsochrome Shift gegenüber dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande von 60 nm liegt in der hohen Excitonenaufspaltung begründet, hervorgerufen durch eine wesentlich intensivere Wechselwirkung der Chromophore. Die Intensität der Bande beträgt 31 % bezogen auf das Maximum der Monomerenabsorption. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 40 % verschiebt sich das Maximum der H-Bande nur geringfügig bathochrom auf 411 nm, was für die Stabilität des gebildeten Aggregats spricht. Ein J-Aggregat wird nicht gebildet. Ab einem Acetongehalt von 50 % liegt das Adonixanthin monomer vor.

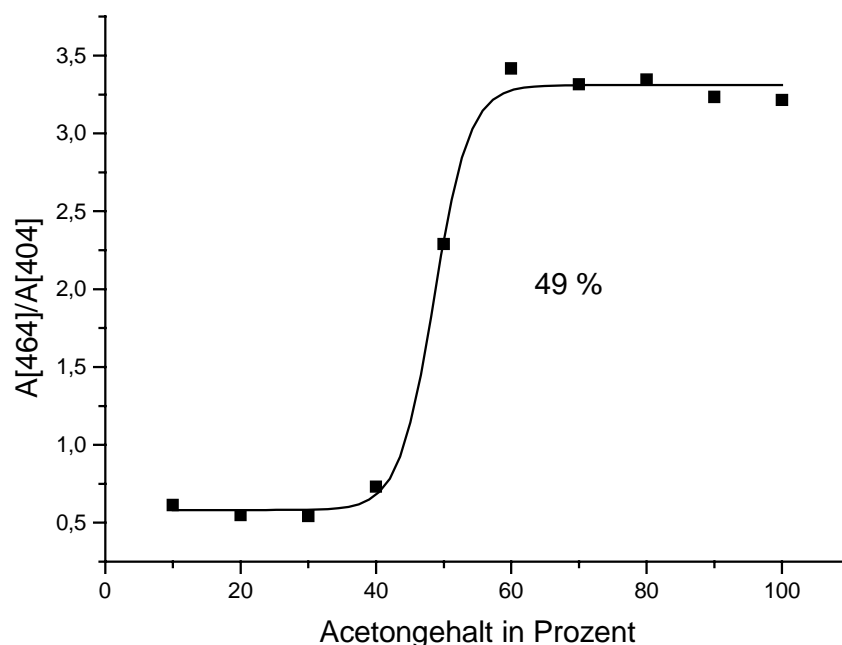


Abb. 31: Bildungstendenz der H-Aggregation von Adonixanthin **38**

Die Bildungstendenz der H-Aggregation berechnet sich zu 49 %.

Das Adonixanthin besitzt wie das Zeaxanthin in beiden β -Endgruppen Alkoholgruppen. Diese können bei einer kartenspielähnlichen Stapelung Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Endgruppen ausbilden. Das führt zu einer erhöhten Stabilität des H-Aggregates, dessen Struktur von der Zusammensetzung des Lösungsmittel nahezu unabhängig ist. Dies zeigt sich am geringen Shift des Absorptionsmaximums bei einem Acetongehalt von 10 bis 40 %.

3.9 γ -Carotin 41

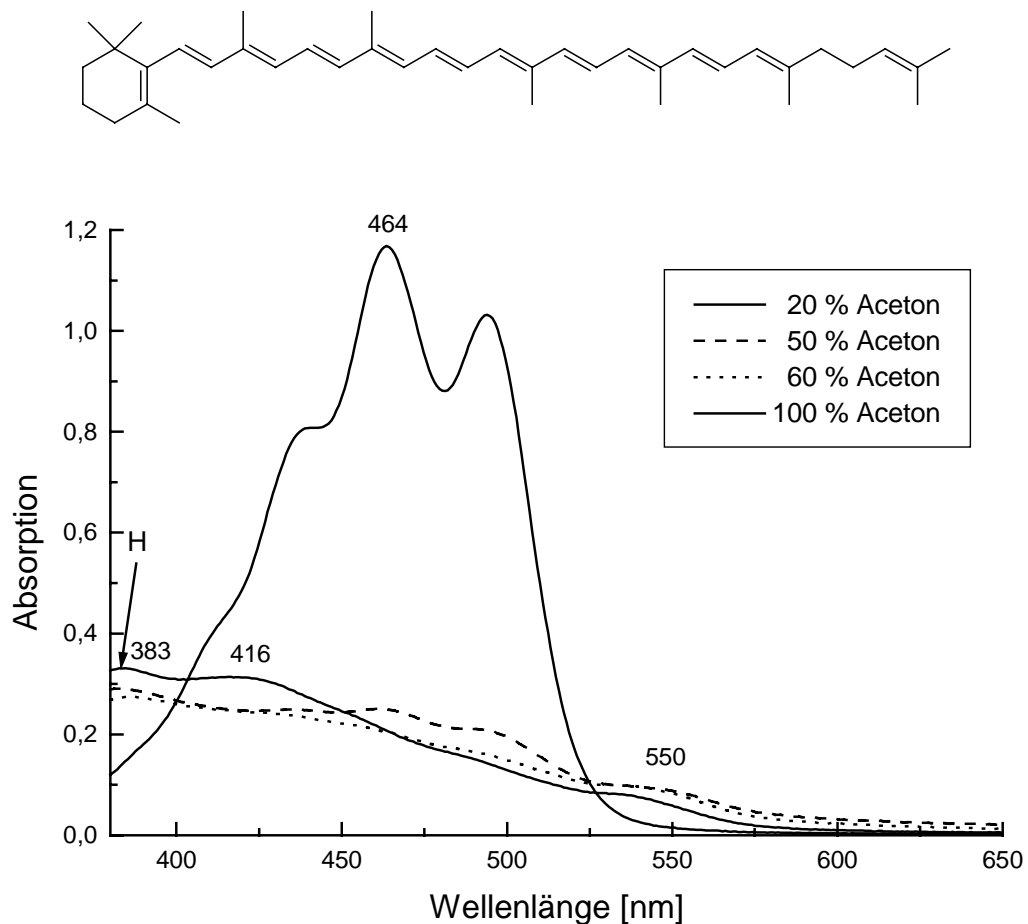


Abb. 32: γ -Carotin 41 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das γ -Carotin **41** stellt in Bezug auf das Aggregationsverhalten eine interessante Verbindung dar, da es die cyclische β -Endgruppe des β -Carotins und die acyclische ψ -Endgruppe des Lycopins in sich vereinigt. Das β -Carotin zeigt in wäßrigen Lösungsmittelgemischen ein Aggregationsschema, das sich aus einer Mischung aus H- und J-Aggregaten zusammensetzt. Das Lycopin bildet dagegen in wäßrigen Systemen sehr stabile H-Aggregate, was leicht nachzuvollziehen ist, da die Moleküle sich aufgrund der freien Drehbarkeit der Endgruppen leiterförmig anordnen können.^[28]

γ -Carotin bildet bei einem Acetongehalt von 20 % zwei H-Aggregate, deren Maxima bei 383 und 416 nm liegen und deren Intensität bezogen auf die Monomerenbande 27 bzw. 28 % betragen. Die Bildungstendenz der H-Aggregation liegt bei 70 %, was nicht verwundert, da auf γ -Carotin als aliphatischen Kohlenwasserstoff in wäßrigen Systemen starke hydrophobe Kräfte einwirken. Die hypsochrome Verschiebung der Aggregatebanden um 48 und 81 nm kann durch eine sehr große Excitonenaufspaltung erklärt werden, die durch eine intensive Kopplung der Chromophoren hervorgerufen wird. Des Weiteren beobachtet man noch eine intensitätsschwache Bande bei ca. 550 nm. Der Grund für deren Bildung ist nicht ein J-Aggregat, sondern vielmehr kann es durch die Zusammenlagerung von mehreren Molekülen zu einem großen Komplex bei der Excitonenwechselwirkung zu einer Lockerung des Verbots der bathochromen Absorption bei H-Aggregaten kommen.

Eine mögliche Deutung für das Auftreten zweier H-Aggregate besteht darin, daß sich die Moleküle bei einer kartenspielähnlichen Stapelung sowohl parallel als auch alternierend aneinander lagern können.

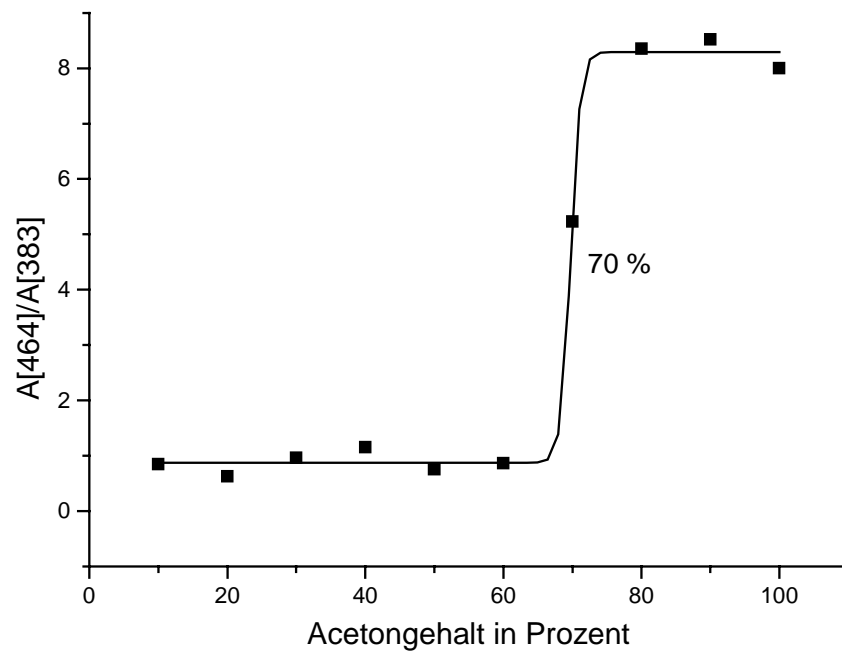


Abb. 33: Bildungstendenz der H-Aggregation von γ -Carotin 41

3.10 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on 47

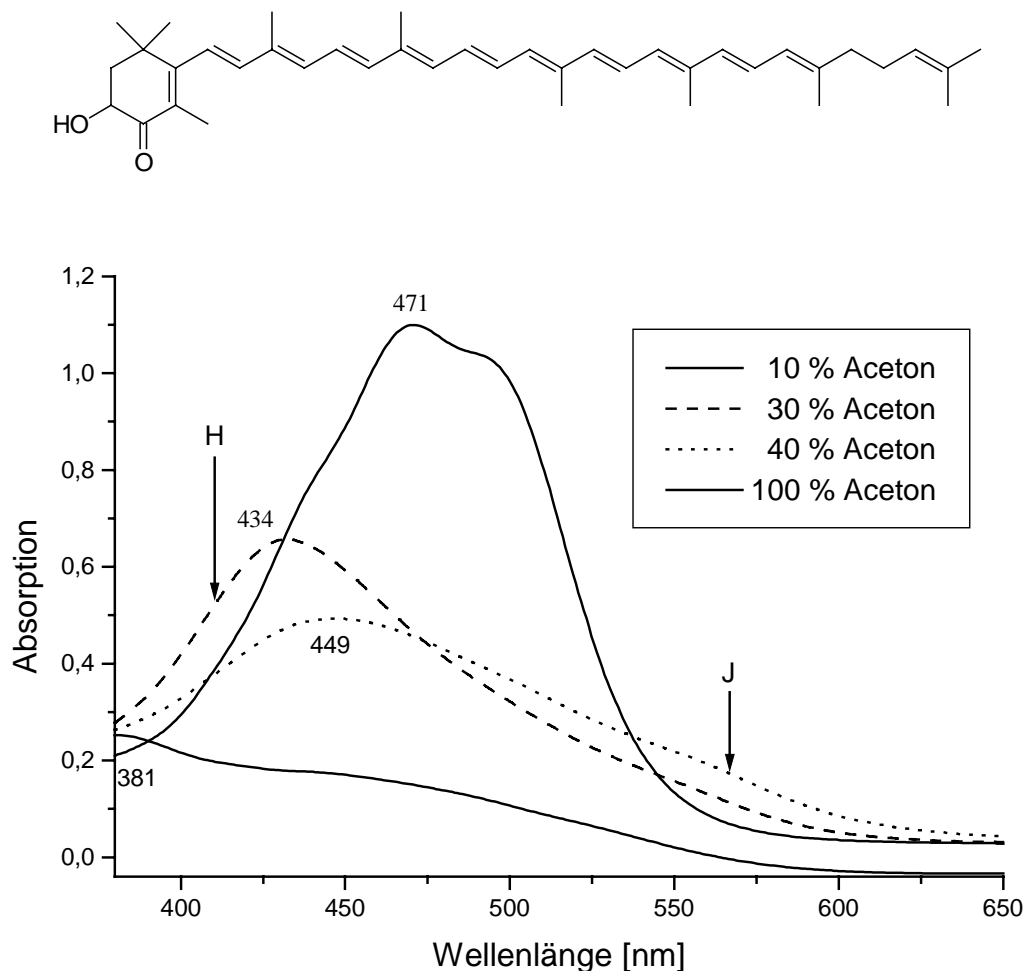


Abb. 34: 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on 47 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on 47 gibt darüber Auskunft, welchen Einfluß der Cyclohexenring auf das Aggregationsverhalten von 3-Hydroxyechinenon 14 ausübt. Es formuliert ein Aggregationsschema, das sich signifikant von dem des 3-Hydroxyechinenons unterscheidet. Bei einem Wassergehalt von 90 % bildet das 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 381 nm. Die Intensität bezogen auf das Maximum der Monomerenbande beträgt 23 %. Bemerkenswert ist in diesem Fall wieder die große hypsochrome Verschiebung

gegenüber der Monomerenbande um 90 nm, was auf eine sehr intensive Kopplung der Chromophoren schließen läßt.

Bei Erhöhung des Acetongehalts auf 30 % lagert sich das H-Aggregat in ein neues um, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von 432 nm liegt. Die Intensität im Vergleich zur Monomerenbande beträgt in diesem Fall 60 %. Bei weiterer Erhöhung des Acetongehaltes auf 40 % verschiebt sich das Maximum der H-Bande bathochrom unter Intensitätsverlust auf 449 nm. Dies geht einher mit der Bildung einer neuen, gegenüber der Monomerenbande bathochrom verschobenen Bande bei ca. 550 nm. Diese Bande ist jedoch intensitätsschwach und erreicht nur die Hälfte der Intensität der J-Aggregation von 3-Hydroxyechinenon. Ab einem Acetongehalt größer 50 % zeigt die Absorption das Monomerenspektrum.

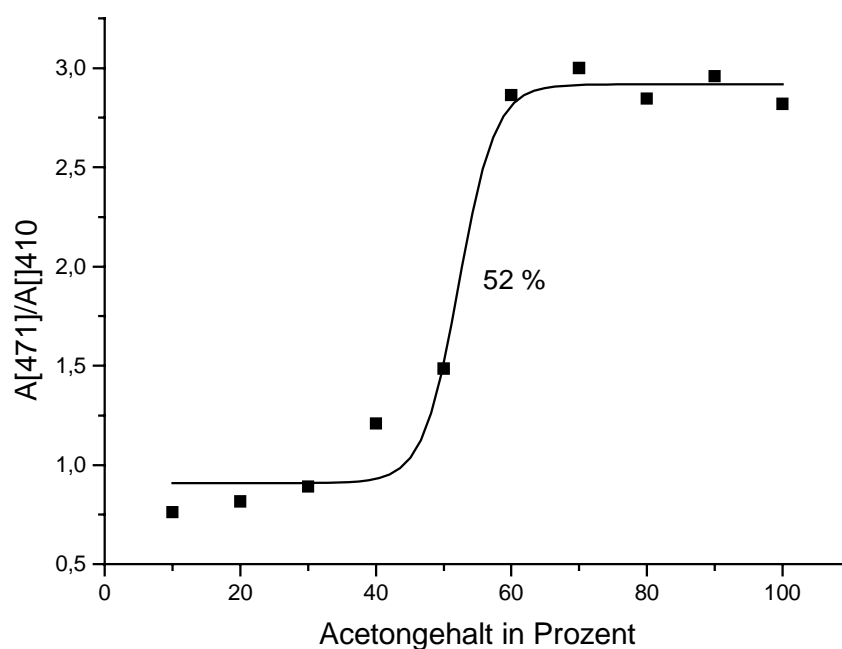


Abb. 35: Bildungstendenz der H-Aggregation von 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47

Die Bildungstendenz der H-Aggregation 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on beträgt 52 %. Durch Öffnen des Cyclohexenrings zur ψ -Endgruppe erhält man mit dem 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on ein Carotinoid, das vorwiegend H-Aggregation zeigt. Aufgrund der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe können sich die Methylgruppen der ψ -Endgruppe

bei einer kartenspielähnlichen Stapelung gegenseitig ausweichen, um sich nicht zu behindern. Die Bildung schwacher Absorptionen im J-Bereich können möglicherweise dadurch erklärt werden, daß die Moleküle bei Erhöhung des Acetongehaltes gegeneinander verschoben werden und der Scherwinkel zunimmt. Ab einem Scherwinkel von 55° absorbieren H-Aggregate bathochrom.

3.11 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on 54

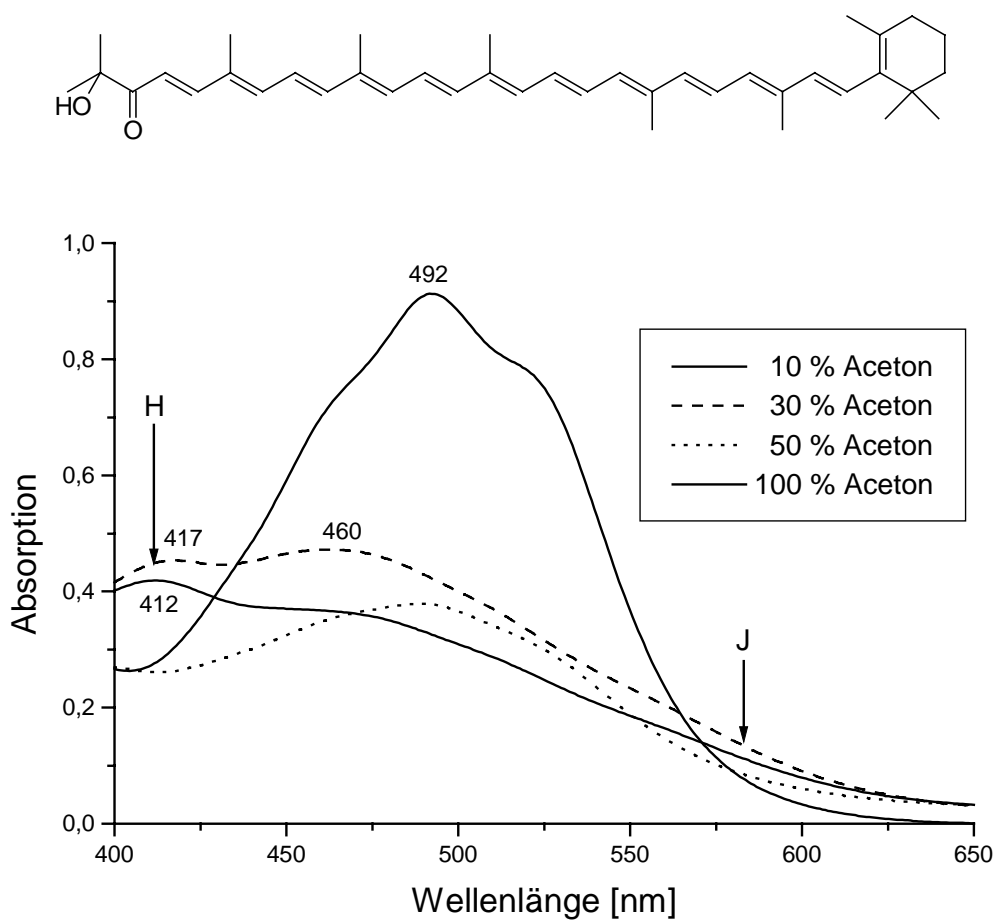


Abb. 36: 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on 54 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Carotinoid 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on **54** unterscheidet sich vom γ -Carotin **41** durch die mit einer acyloinähnlichen Struktur funktionalisierte ψ -Endgruppe.

In reinem Aceton zeigt das 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on ein unstrukturiertes Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 492 nm. Im Fall eines stark polaren Lösungsmittelgemisches (10 % Aceton / 90 % Wasser) bilden sich in Analogie zum γ -Carotin zwei hypsochrom verschobene Banden aus, die H-Aggregaten zugesprochen werden können. Die Maxima der H-Aggregate liegen bei Wellenlängen von 412 und 460 nm. Die hypsochrome Verschiebung der Aggregatebanden um 32 und 80 nm kann durch eine sehr große Excitonenaufspaltung erklärt werden, die durch eine intensive Kopplung der Chromophoren hervorgerufen wird. Des weiteren beobachtet man noch eine intensitätsschwache Bande bei einer Wellenlänge von ungefähr 580 nm. Der Grund für deren Bildung dürfte jedoch nicht ein J-Aggregat sein, sondern vielmehr kann es durch die Zusammenlagerung von mehreren Molekülen zu einem großen Komplex bei der Excitonenwechselwirkung zu einer Lockerung des Verbots der bathochromen Absorption bei H-Aggregaten kommen. Bei Erhöhung des Acetonanteils auf 40 % bleiben die Lagen der Maxima annähernd konstant, was für die Stabilität der gebildeten Aggregate spricht. Die Intensität der H-Banden im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande beträgt bei 30 % Aceton 50 bzw. 52 %. Ab einem Acetongehalt von 50 % ist die Monomerenabsorption vorherrschend.

Die Bildungstendenz der H-Aggregation beträgt bei 53 %. Sie entspricht damit der Bildungstendenz des 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47**, das auch vorwiegend H-Aggregation zeigt. Insgesamt fällt auf, daß das Aggregationsverhalten von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on mehr dem des γ -Carotins ähnelt, das ja ein reiner Kohlenwasserstoff ist, als dem 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on. Eine in der ψ -Endgruppe befindliche Acyloinfunktion übt keinen entscheidenden Einfluß aus.

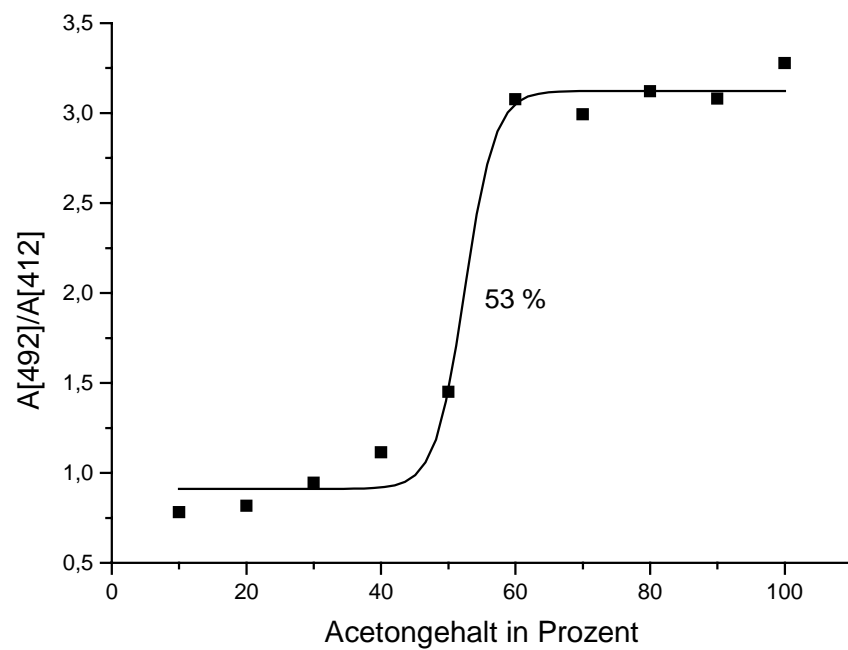


Abb. 37: Bildungstendenz der H-Aggregation von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on 54

3.12 Cryptoxanthin 24

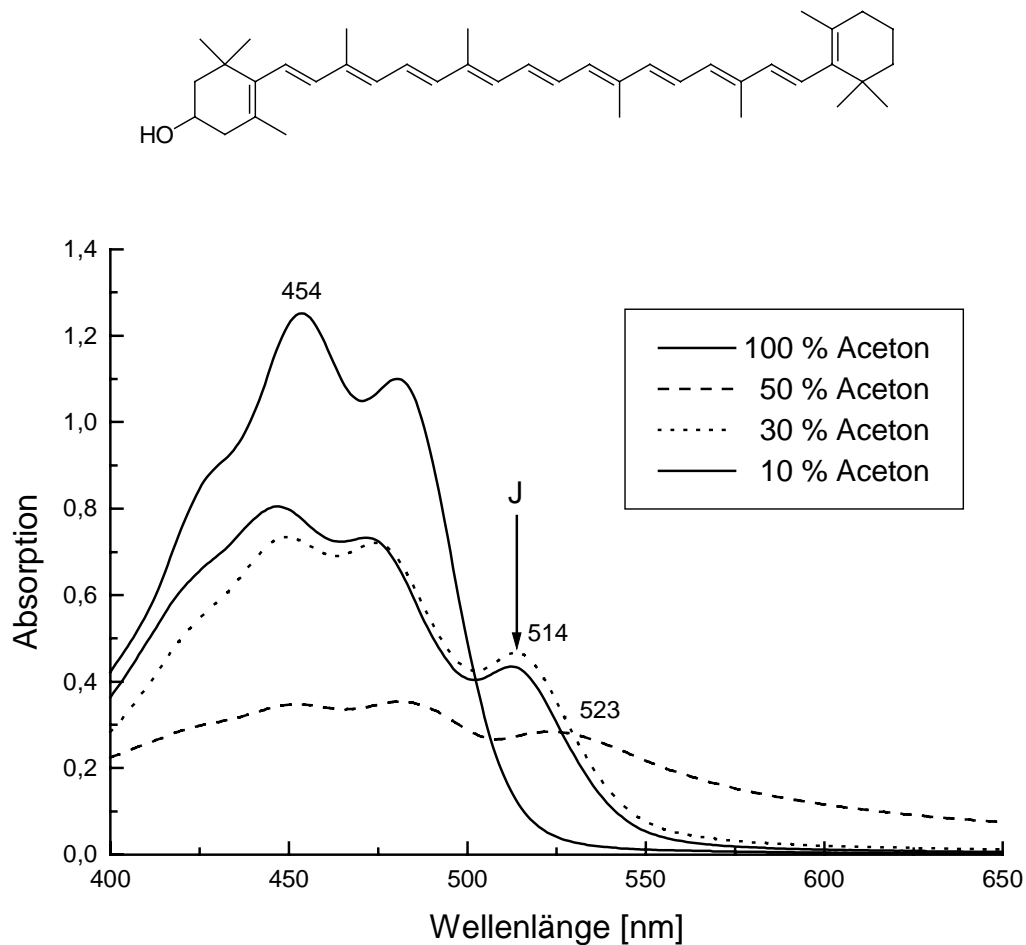


Abb. 38: Cryptoxanthin 24 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Carotinoid Cryptoxanthin 24 vereint die β -Endgruppe des β -Carotins und die 3-Hydroxy- β -Endgruppe des Zeaxanthins in sich. Das β -Carotin zeigt im wässrigen Medium ein Aggregationspektrum, das sich aus einer nicht einheitlichen Mischung aus H- und J-Aggregaten zusammen setzt. Aufgrund fehlender polarer Gruppen ist β -Carotin nicht in der Lage, eine einheitliche Aggregatestruktur zu bilden. Das gleichzeitige Auftauchen von H- und J-Aggregaten kann dadurch erklärt werden, daß die Moleküle im Aggregatkomplex gegeneinander verschoben werden können. (Ein berechneter Scherwinkel von 53° führt zur Bildung von J-Aggregaten.) Zeaxanthin

hingegen weist ein Aggregationspektrum auf, das ein intensives H-Aggregat und schwache Absorptionen im J-Bereich besitzt. Die schmale Bande des H-Aggregates deutet dabei auf eine sehr regelmäßige Anordnung hin, die mittels der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden kann.

Cryptoxanthin bildet bei einem Acetongehalt von 10 % ein Absorptionsspektrum, das neben dem Monomerspektrum mit einem Maximum bei 446 nm aus einer bathochromen Bande besteht, welche bei 514 nm absorbiert. Die Intensität der J-Bande beträgt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande 37 %. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 40 % verschiebt sich das Absorptionsmaximum des Monomerspektrums geringfügig bathochrom auf 450 nm, während die Lage der bathochromen Bande nahezu konstant bleibt. Dies deutet auf ein sehr stabiles Aggregat hin. Insgesamt ähnelt das Aggregationsverhalten von Cryptoxanthin mehr dem Aggregationsverhalten von β -Carotin als dem von Zeaxanthin. Die Stabilisierung mittels einer Hydroxyfunktion scheint vergleichsweise gering zu sein, da der Scherwinkel zwischen den Molekülen, dem Aggregationspektrum entsprechend, einen ähnlichen Wert wie bei β -Carotin aufweisen sollte.

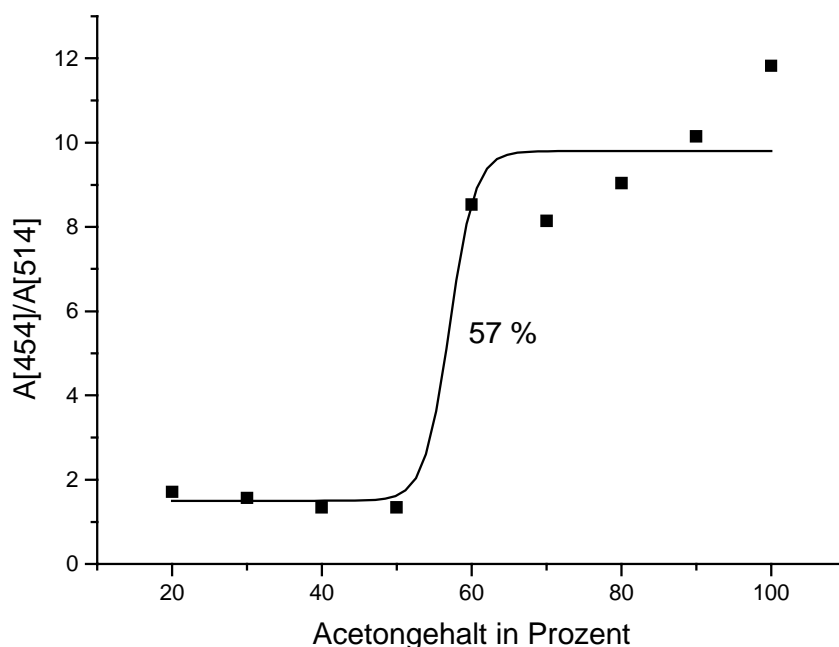


Abb. 39: Bildungstendenz der J-Aggregation von Cryptoxanthin 24

3.13 Cryptoxanthinacetat 57

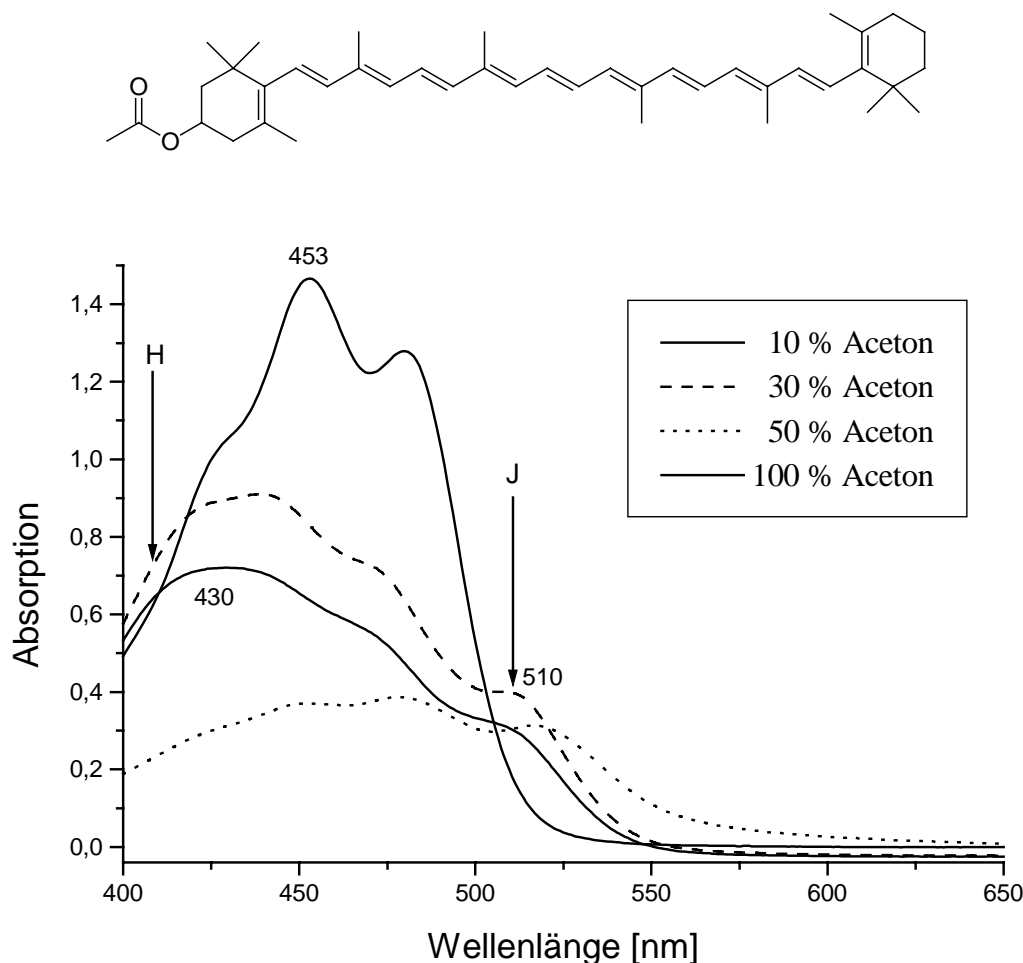


Abb. 40: Cryptoxanthinacetat 57 in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 40 sind die Absorptionsspektren von Cryptoxanthinacetat 57 bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben. Cryptoxanthinacetat 57 zeigt in reinem Aceton ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 453 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wassergehalt bildet das Acetat neben dem von Cryptoxanthin bekannten Monomerenspektrum und einer bathochromen Bande mit einem Maximum bei 510 nm eine weitere breite, hypsochrom verschobene Bande aus, deren Maximum bei 430 nm liegt. Die Intensität der Bande beträgt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande 49 %. Die Intensität der bathochromen Bande bei 510 nm fällt mit ca. 27 % um ungefähr 10 Prozentpunkte

geringer aus, als bei Cryptoxanthin. Durch die Veresterung der Hydroxygruppe wird das Aggregationsverhalten gänzlich verändert. Aus dem Cryptoxanthin, das neben der Monomerenabsorption nur J-Banden formuliert, wird aufgrund der Veresterung ein H-Aggregatebildner. Durch den sterisch anspruchsvollen Acetatrest erfährt das H-Aggregat jedoch eine starke helikale Torsion, da die Polyketten sich aufgrund der Größe der Endgruppen nicht mehr so einfach aufeinander stapeln können. Der Scherwinkel zwischen den Polyketten sollte bei ungefähr 55° liegen, was zu der J-Bande bei 510 nm führt.

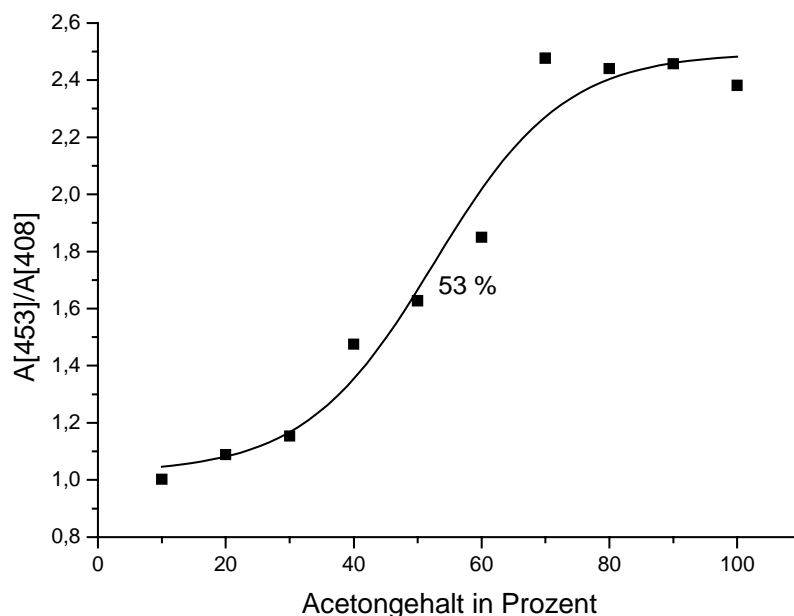


Abb. 41: Bildungstendenz der H-Aggregation von Cryptoxanthinacetat 57

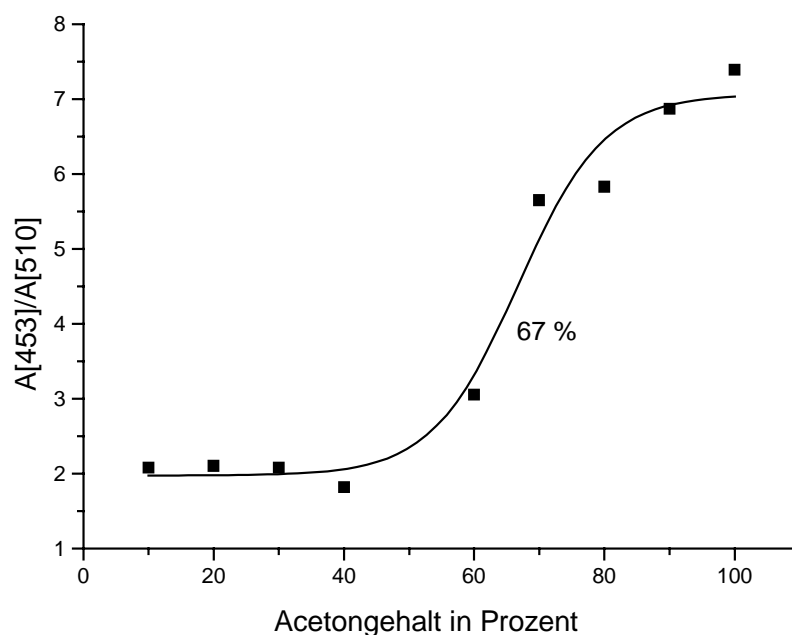


Abb. 42: Bildungstendenz der J-Aggregation von Cryptoxanthinacetat 57

Die Bildungstendenz der H-Aggregation von Cryptoxanthinacetat berechnet sich zu 53 %, die der J-Aggregation zu 67 %. Die Veresterung der Hydroxygruppe führt zwar zu einer starken Torsion der Endgruppe, dies hat jedoch keinen Einfluß auf die Stabilität der gebildeten Aggregate. Durch die Veresterung der Hydroxygruppe sinkt die Polarität von Cryptoxanthin, so daß die Bildungstendenz bei der J-Aggregation im Vergleich zu Cryptoxanthin um 10 Prozentpunkte zunimmt.

3.14 Cryptoxanthin-Derivat **83**

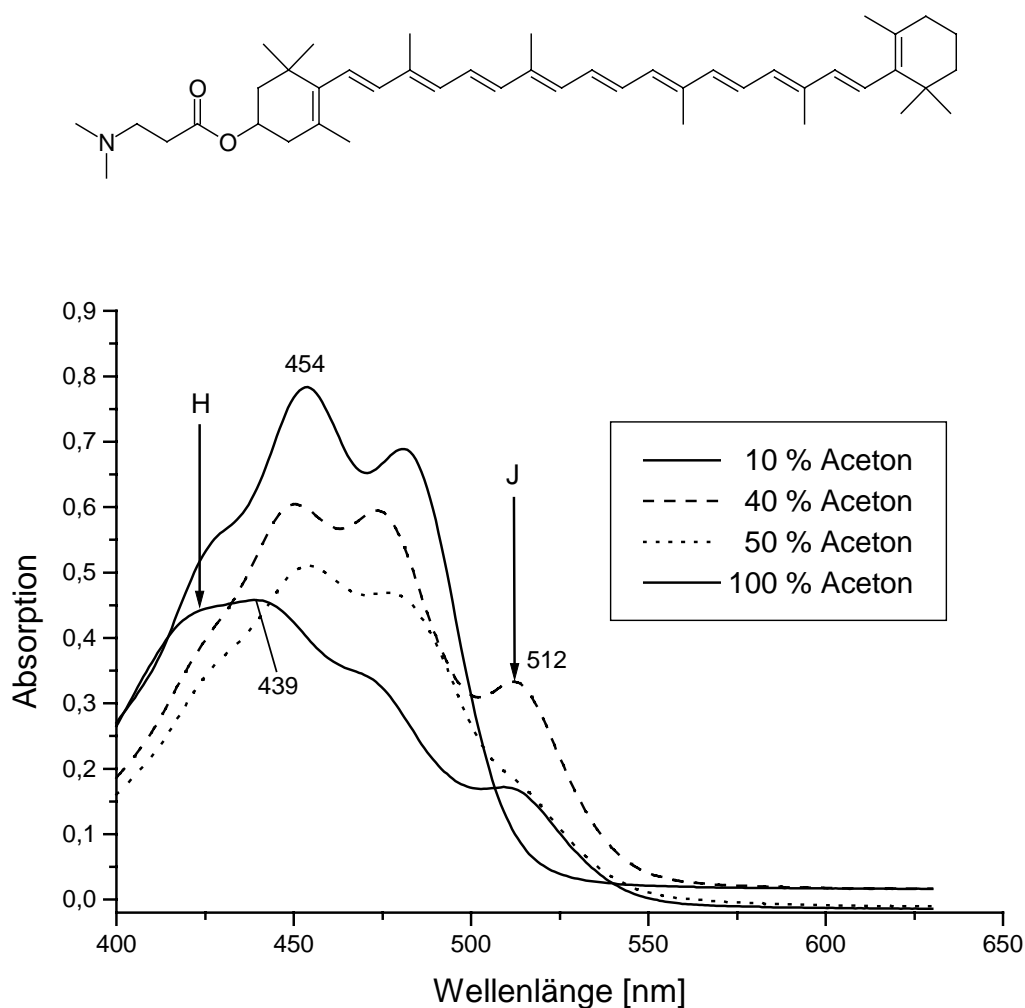


Abb. 43: Cryptoxanthin-Derivat **83** in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Cryptoxanthin-Derivat **83** zeigt in reinem Aceton ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 454 nm. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wassergehalt bildet das Cryptoxanthin-Derivat **83** eine breite, hypsochrom verschobene Bande aus, deren Maximum bei 439 nm liegt. Die Intensität der Bande beträgt im Vergleich zu dem Absorptionsmaximum der Monomerenbande 59 %. Diesem H-Aggregat sind wie auch schon beim Cryptoxanthinacetat das Monomerenspektrum mit der bathochromen Schulter bei 510 nm zur Seite gestellt. Das Cryptoxanthin-Derivat **83** zeigt ein dem Cryptoxanthinacetat analoges

Aggregationsverhalten. Durch den im Vergleich zum Acetatrest weitaus sterisch anspruchsvolleren Dimethylaminopropionylrest sollte das H-Aggregat jedoch eine noch stärkere helikale Torsion erfahren. Der Scherwinkel zwischen den Polyketten sollte bei ungefähr 55° liegen, was zu der J-Bande bei 510 nm führt. Die Bildungstendenz der H-Aggregation des Cryptoxanthin-Derivates **83** beträgt im Vergleich zu den 53 % des Cryptoxanthinacetates nur 19 %. Diese geringe Stabilität des H-Aggregates ist aber leicht nachzuvollziehen, wenn man bedenkt, wie verbogen die Moleküle im H-Aggregat sind. Daher genügen schon geringe Konzentrationen an Aceton, damit das H-Aggregat zur Entspannung einseitig aufklappt, wodurch die H-Aggregation zum Erliegen kommt und J-Aggregate vorherrschen.

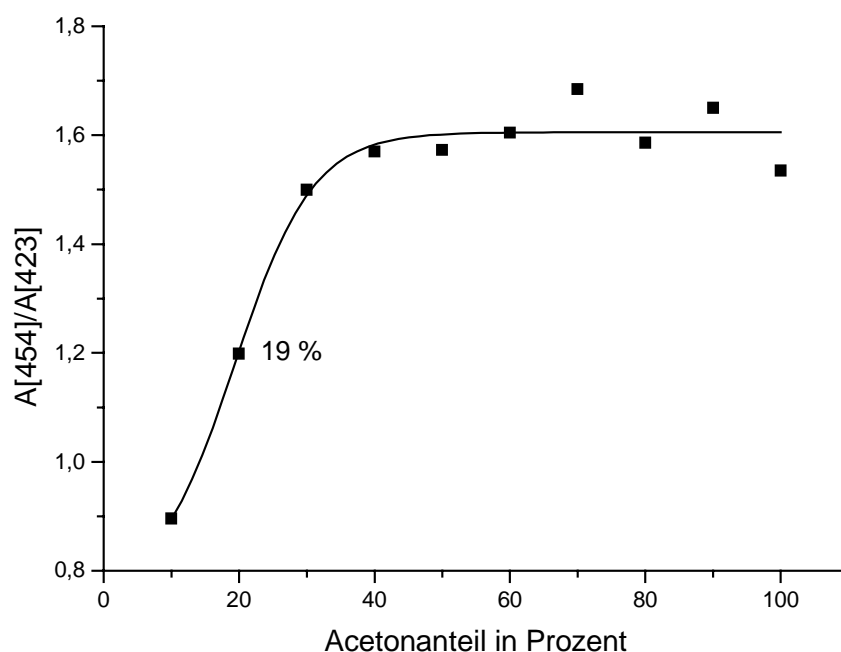


Abb. 44: Bildungstendenz der H-Aggregation des Cryptoxanthin-Derivates **83**

Die Veresterung der Hydroxygruppe mittels N,N-Dimethyl- β -alanin unterstützt zwar die Tendenz H-Aggregate zu bilden, auf die J-Aggregation hat der erhöhte sterische Anspruch jedoch keinen negativen Einfluß. Die Bildungstendenz bei der J-Aggregation entspricht mit 59 % dem Wert von Cryptoxanthin. Die Intensität der Bande bei 514 nm bezogen auf die Monomerenabsorption steigt im Vergleich zum Cryptoxanthin (37%) auf 43 % an.

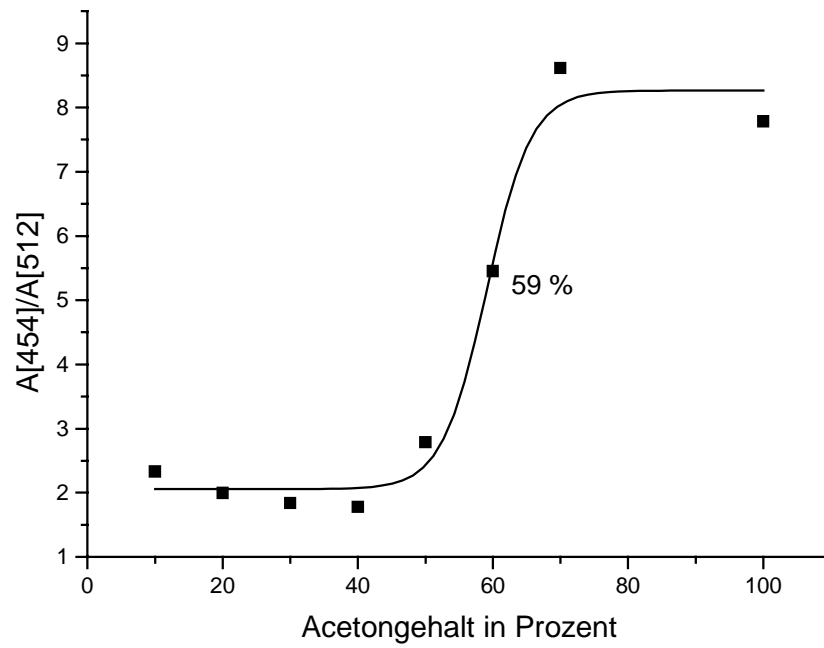


Abb. 45: Bildungstendenz der J-Aggregation des Cryptoxanthin-Derivates **83**

3.15 Cryptoxanthinsulfat **58**

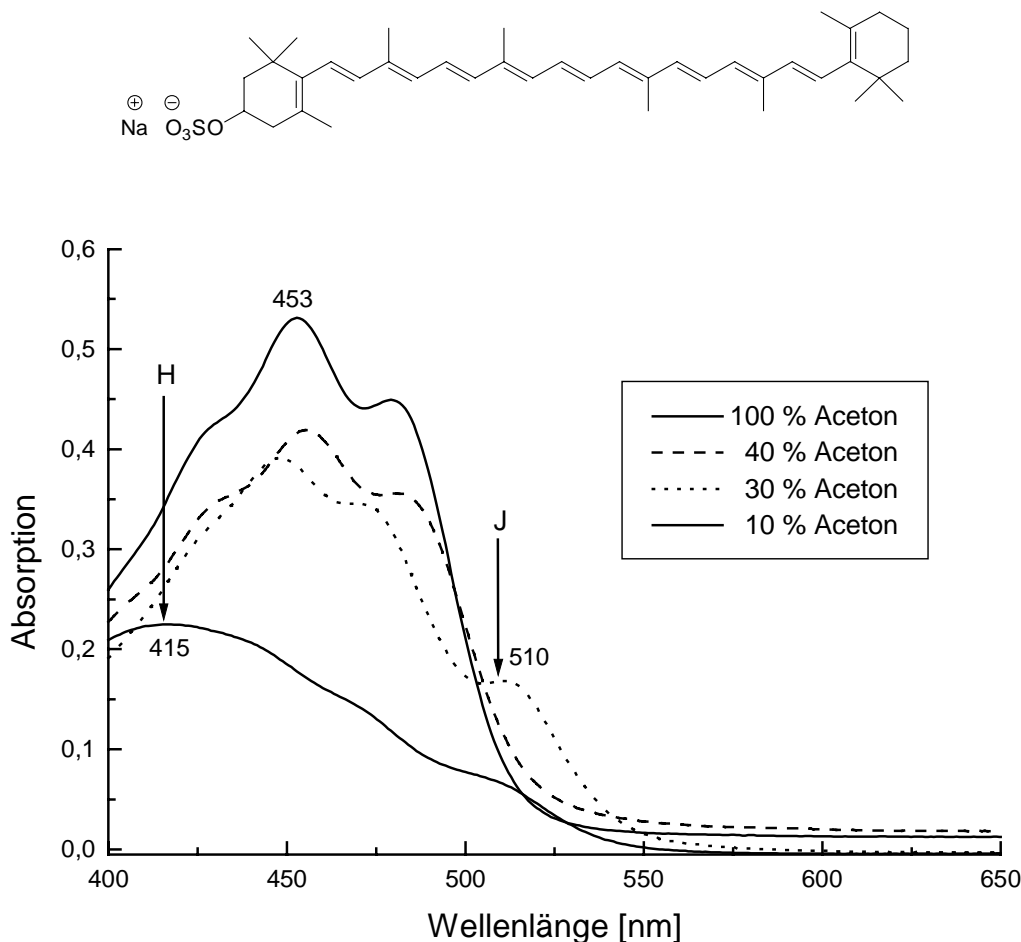


Abb. 46: Cryptoxanthinsulfat **58** in Aceton/Wasser-Gemischen

Abb. 46 zeigt die Absorptionsspektren von Cryptoxanthinsulfat **32** in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen. Wie das Cryptoxanthinacetat bildet auch das Cryptoxanthinsulfat in wäßrigen Systemen mit 10 % Acetongehalt H-Aggregate aus. Die Intensität am Maximum bei 415 nm beträgt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande 42 %. Zusätzlich treten zwei Banden bei 465 und 510 nm auf. Die bathochrome Bande bei 510 nm kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß durch den Sulfatrest das H-Aggregat eine starke helikale Torsion erfährt, da die Polyketten sich aufgrund der Größe der Endgruppen sich nicht mehr so einfach aufeinander stapeln können. Der Scherwinkel zwischen den Polyketten sollte bei

ungefähr 55° liegen, was zu der J-Bande bei 510 nm führt. Bei der Stapelung wirkt sich die anionische Endgruppe stabilisierend gegen die Wassermoleküle aus. Die Bildungstendenz für die H-Aggregation beträgt bei Cryptoxanthinsulfat 15 %, so daß bei einem Acetongehalt von 20 % bis 30 % keine H-Aggregation mehr beobachtet wird. Vielmehr gleicht das Aggregationsverhalten des Sulfats ab 20 % Aceton dem des unsubstituierten Cryptoxanthins. Ab 40 % Aceton liegen die Moleküle des Cryptoxanthinsulfats monomer vor.

Die Bildungstendenz der J-Aggregation errechnet sich zu 45 %. Dieser Wert liegt um 12 Prozentpunkte unterhalb der Bildungstendenz von Cryptoxanthin. Das bestätigt wieder, daß die Haupttriebkraft der Aggregation hydrophobe Wechselwirkungen sind.

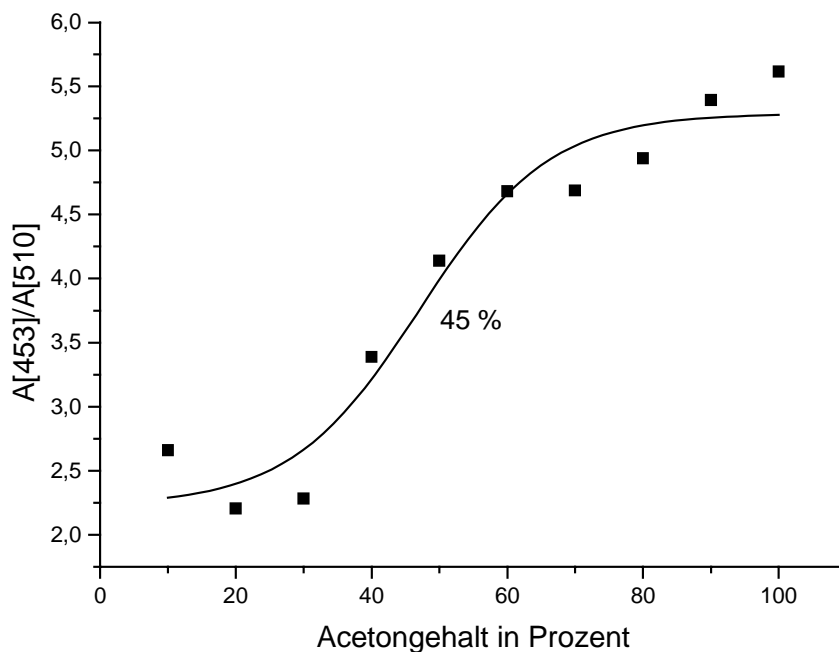


Abb. 47: Bildungstendenz der J-Aggregation von Cryptoxanthinsulfat **58**

3.16 Cryptoxanthin-Derivat 77

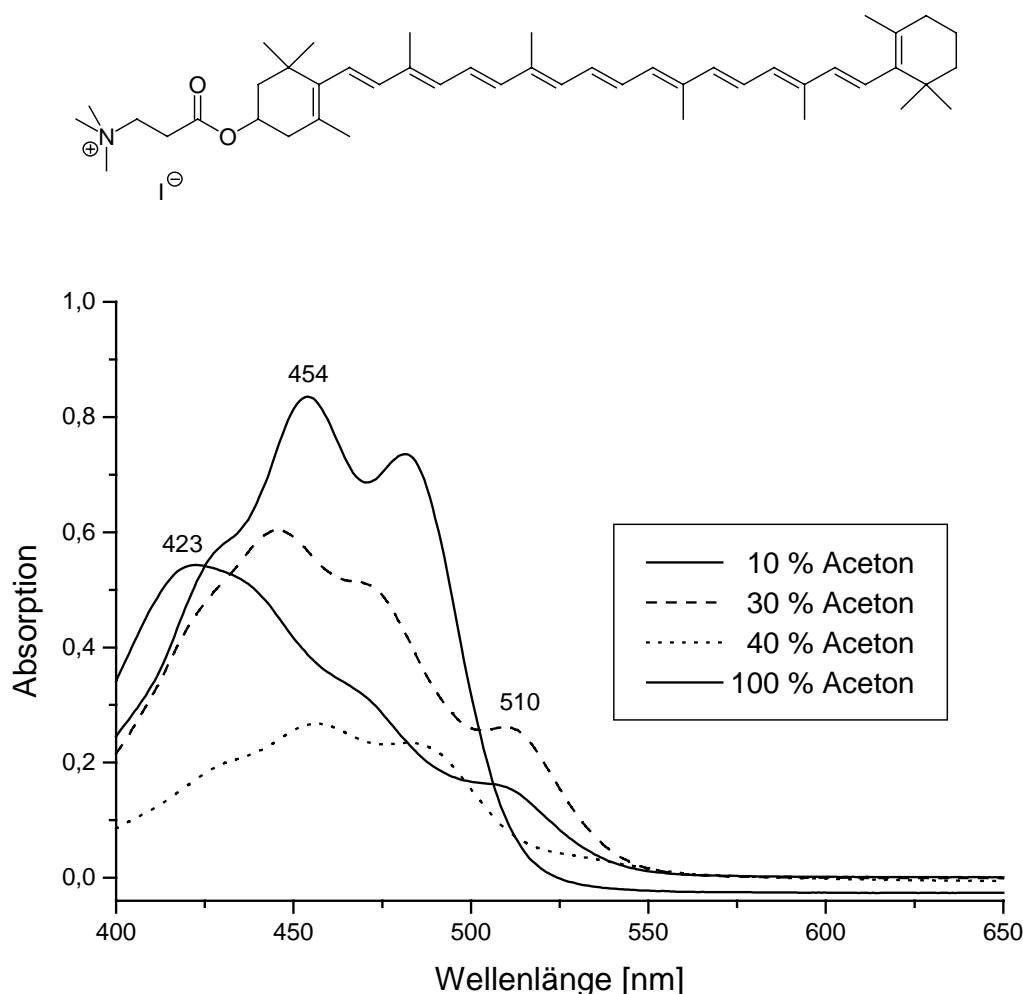


Abb. 48: Cryptoxanthin-Derivat 77 in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 48 ist das Aggregationsverhalten des Cryptoxanthin-Derivates 77 in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben.

Durch Veresterung der Hydroxygruppe mittels eines quarternisierten Trimethylammoniumpropionylrestes wird die Polarität des Cryptoxanthin-Derivates 77 gegenüber dem Cryptoxanthin erhöht. Wie das Cryptoxanthinsulfat bildet auch das Cryptoxanthin-Derivat 77 in wässrigen Systemen H-Aggregate aus. Die Intensität des H-Aggregates beträgt am Maximum bei 10 % Acetongehalt im Vergleich zum Maximum der Monomerenbande 65 %. Weiter sind zwei Banden bei 465 und 510 nm erkennbar.

Aufgrund des sehr voluminösen Esterrestes können sich die Endgruppen bei einer treppenförmigen Stapelung nur unter starker Verdrillung der Endgruppen übereinander lagern. Hierdurch erfahren die Polyketten eine starke helikale Torsion, was zu der bathochromen Bande bei 510 nm führt. Der Scherwinkel zwischen den Polyketten sollte bei ungefähr 55° liegen. Die Bildungstendenz für die H-Aggregation berechnet sich bei dem Cryptoxanthin-Derivat **77** zu 28 %, so daß ab einem Acetongehalt von 30 % keine H-Aggregation mehr beobachtet wird, sondern analog zum Cryptoxanthinsulfat das Monomerenspektrum mit der bathochromen Schulter bei 510 nm vorliegen. Bereits ab einem Acetongehalt von 40 % liegen die Moleküle des Cryptoxanthin-Derivates **77** monomer vor.

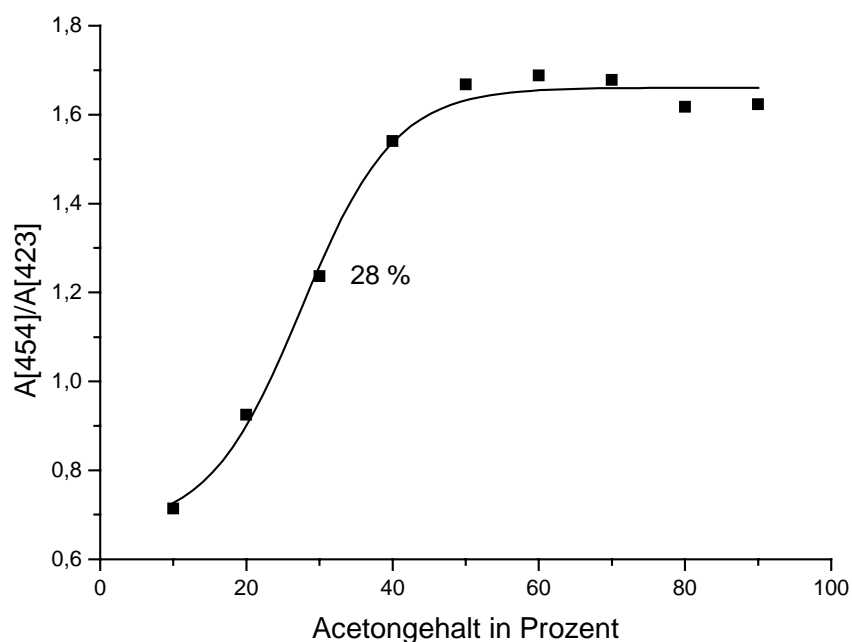


Abb. 49: Bildungstendenz der H-Aggregation des Cryptoxanthin-Derivates **77**

Die Substitution der Hydroxygruppe beim Cryptoxanthin durch ionische Gruppen, die eine stärkere Polarität aufweisen, führt dazu, daß die Bildungstendenz der J-Aggregation abnimmt. Im Falle des Sulfates beträgt sie 45 %, beim Cryptoxanthin-Derivat **77** 49 %. Sowohl das Sulfat als auch das Cryptoxanthin-Derivat **77** liegen schon bei einem Acetongehalt von 40 % monomer vor, während das Cryptoxanthin hierzu 20 % mehr Aceton benötigt. Bei sehr hohen Wassergehalten (90 %) bilden beide

ionischen Carotinoide H-Aggregate aus, wobei die Polyenkettens wahrscheinlich einen hohen Verdrillungsgrad erfahren, da sie sich schon bei geringer Erhöhung des Acetongehaltes in J-Aggregate umlagern.

3.17 Rubixanthin 60

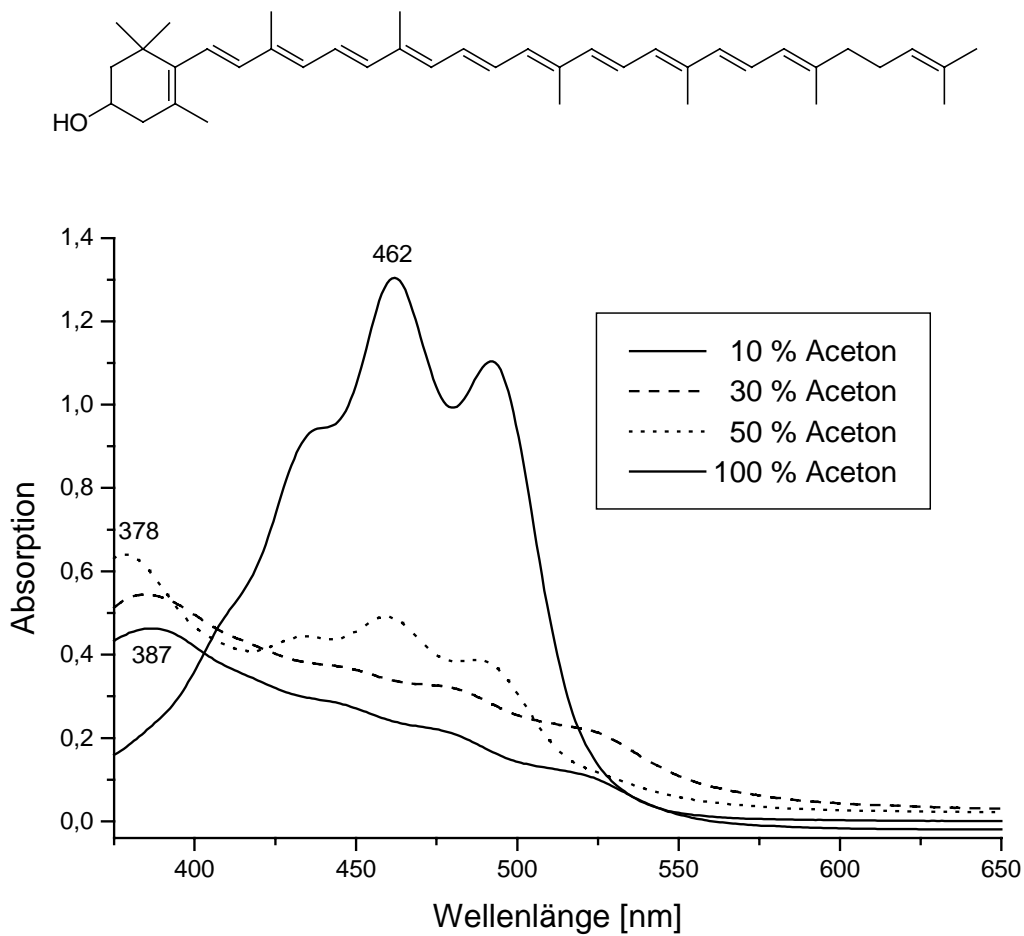


Abb. 50: Rubixanthin 60 in Aceton/Wasser-Gemischen

Bei Rubixanthin handelt es sich um ein zum Cryptoxanthin strukturisomeres Carotinoid, das im Vergleich zum Cryptoxanthin anstelle der β -Endgruppe eine offenkettige ψ -Endgruppe trägt. Daher liegt das Interesse darin, zu untersuchen, welchen Einfluß die

β -Endgruppe auf das Aggregationsverhalten von Cryptoxanthin hat. In Abb. 50 sind die Absorptionsspektren von Rubixanthin in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben. Rubixanthin zeigt in reinen Aceton ein Absorptionsspektrum mit ausgeprägter Feinstruktur und einem Maximum bei 462 nm. Der Austausch der β -Endgruppe gegen eine offenkettige ψ -Endgruppe führt bei Rubixanthin im Vergleich zum Cryptoxanthin zur Ausbildung von H-Aggregaten. Aufgrund der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe sind die Methylgruppen der ψ -Endgruppe in der Lage, bei einer kartenspielähnlichen Stapelung sich gegenseitig auszuweichen, um sich so nicht zu behindern. Bei einem Acetongehalt von 10 % formuliert Rubixanthin ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 387 nm. Die hypsochrome Verschiebung der H-Bande gegenüber der Monomerenabsorption von 75 nm weist auf eine hohe Excitonenaufspaltung hin, hervorgerufen durch intensive Wechselwirkung zwischen den Chromophoren. Des weiteren beobachtet man Banden bei 440, 480 und 520 nm. Die Banden im Bereich von 440 und 480 nm sind Übergängen zuzurechnen, die durch Monomere hervorgerufen werden.

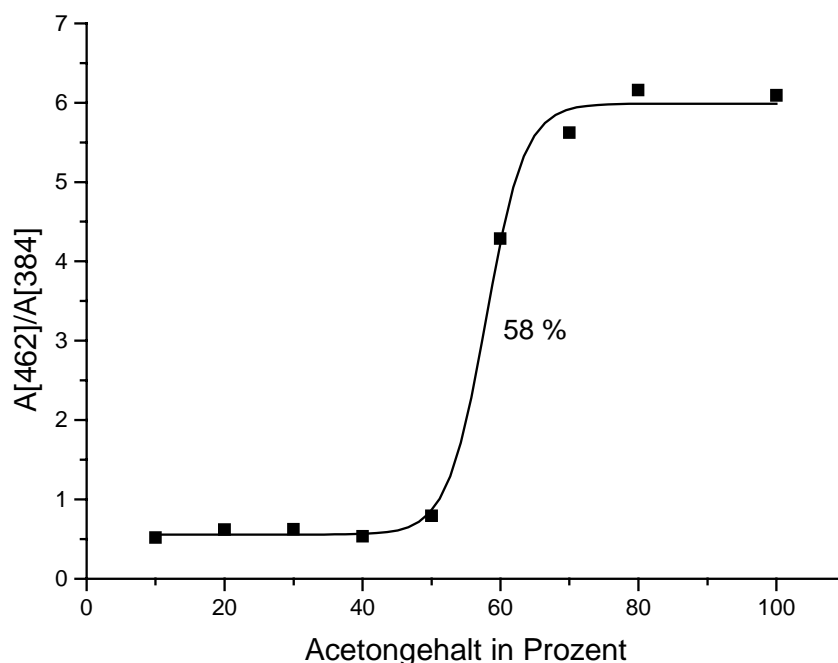


Abb. 51: Bildungstendenz der H-Aggregation von Rubixanthin **60**

Die Bildung schwacher Absorptionen im J-Bereich bei 520 nm weisen auf ein geschertes Aggregat hin, bei dem der Scherwinkel ca. 50 bis 55 ° beträgt. Dieser Scherwinkel hat aber keinen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des Aggregates, da die Lage der H-Absorption im Spektrum annähernd unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches ist und die Bildungstendenz der H-Aggregation mit 58 % angegeben werden kann.

3.18 Rhodopin 62

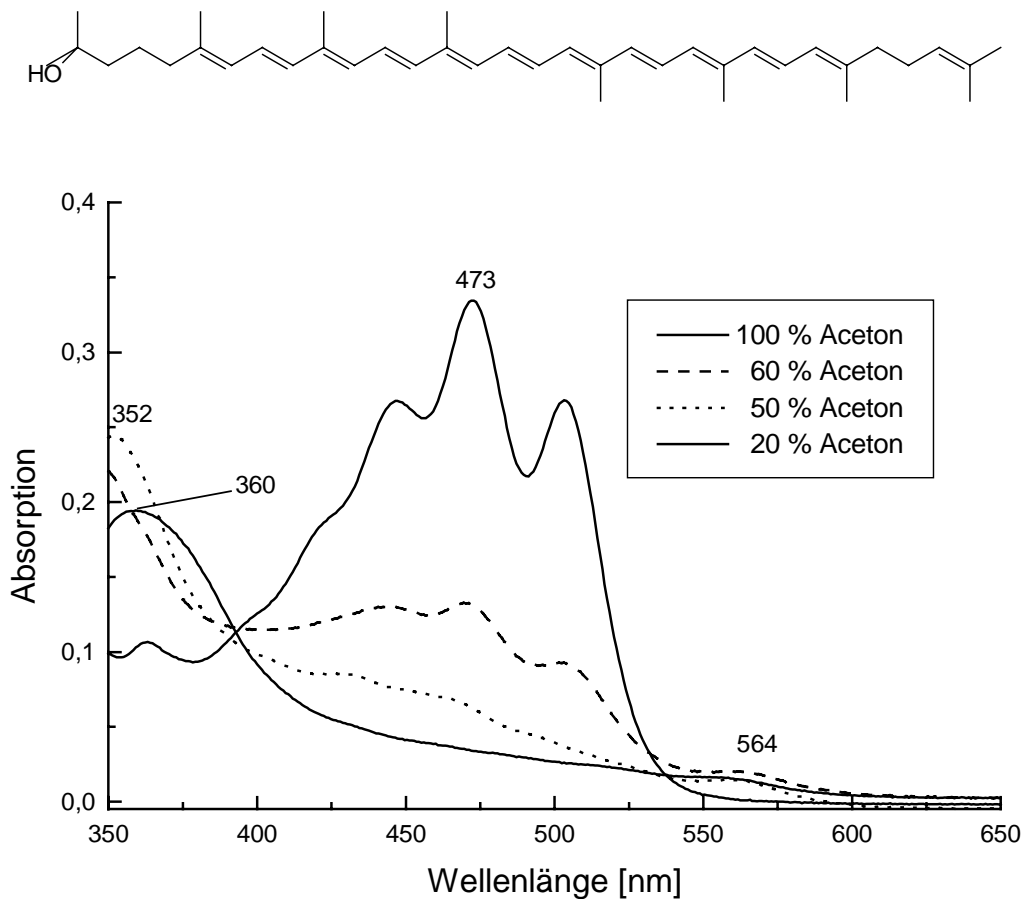


Abb. 52: Rhodopin 62 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Carotinoid Rhodopin stellt quasi das offenkettige Analogon des Cryptoxanthins dar. Wie der von der Sterik her ähnliche Kohlenwasserstoff Lycopin bildet das Rhodopin in wäßrigen Lösungsmittelgemischen stabile H-Aggregate aus. Die Maxima der H-Aggregate liegen bei einem Acetongehalt zwischen 10 und 60 % konstant innerhalb des Intervalls von 350 bis 360 nm. Der hypsochrome Shift der H-Aggregatebanden gegenüber dem Maximum der Monomerenabsorption von 110 bis 120 nm ist weitaus größer als bei den bisher vorgestellten Carotinoiden. Dies deutet auf eine wesentlich intensivere Kopplung der Chromophore hin, was sich in einer dementsprechend großen Excitonenaufspaltung niederschlägt. Die Bildungstendenz der H-Aggregation kann mit 64 % angegeben werden und liegt damit noch oberhalb der Bildungstendenz von Lycopin, die 61 % beträgt^[28]. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen, was zur Stabilisierung der Aggregate beitragen würde.

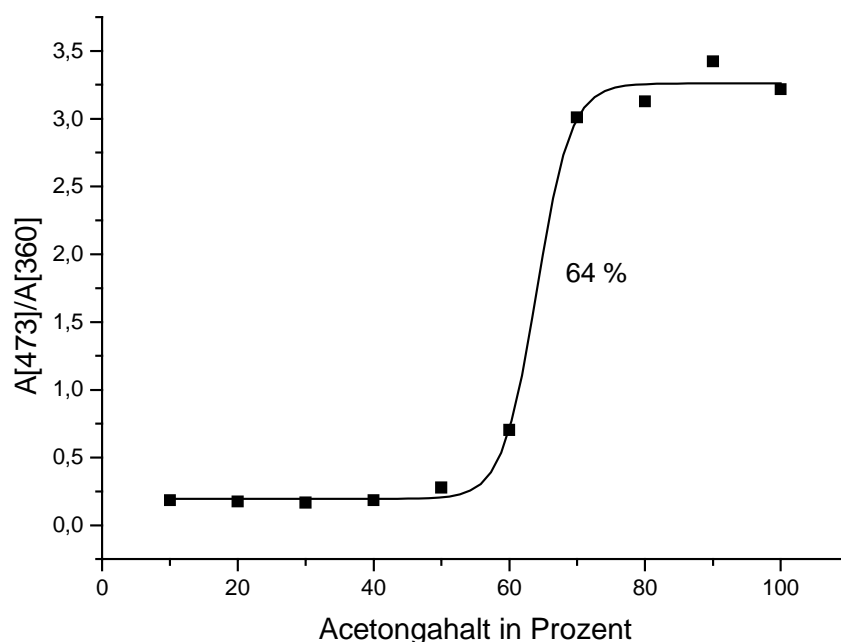


Abb.53: Bildungstendenz der H-Aggregation von Rhodopin 62

In den Aggregatespektren erkennt man darüber hinaus auch noch eine bathochrom verschobene Bande, die allerdings nicht auf die Ausbildung von J-Aggregaten zurückzuführen ist. Durch die Zusammenlagerung von mehreren Molekülen zu einem

großen Komplex kann es vielmehr bei der Excitonenwechselwirkung zu einer Lockerung des Verbots der bathochromen Absorption bei H-Aggregaten nach dem Davydov-Modell kommen.

In den Lichtsammelkomplexen der Purpurbakterien liegt das Rhodopin glykosidisch gebunden in monomerer Form vor. Die Überstruktur des Komplexes hat die Form eines dickwandigen Zylinders, wobei die äußeren und inneren Wände aus jeweils neun Apoproteinen bestehen. Die Chlorophyll- und Rhodopinmoleküle liegen im Inneren. Die insgesamt 27 Chlorophyllmoleküle sind in zwei unterschiedlichen Gruppen organisiert, was sich in zwei Absorptionsbanden bei 800 und 860 nm zeigt. Neun Chlorophyllmoleküle liegen monomer (800 nm) die anderen 18 Chlorophyllmoleküle paarweise vor (860 nm). Die insgesamt neun Rhodopinglykoside durchspannen in Längsrichtung die gesamte Tiefe des Zylinders.^[81]

3.20 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68**

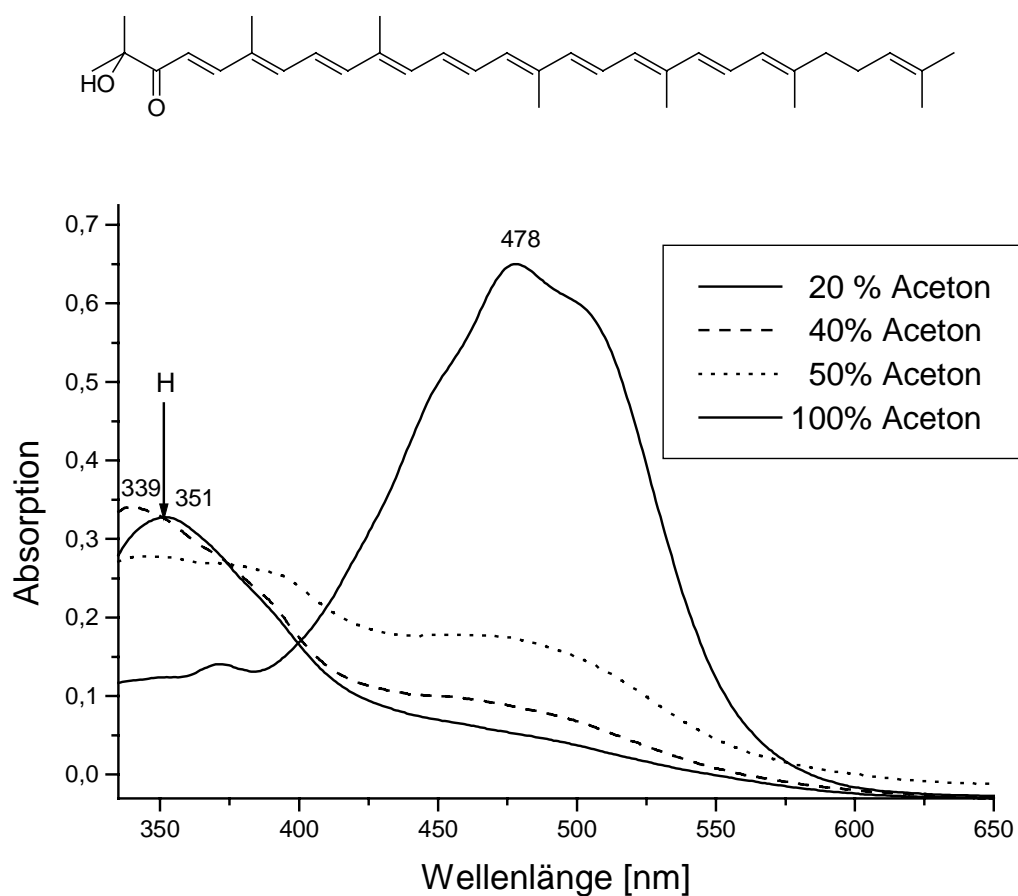


Abb. 54: 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68** in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Carotinoid 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68** stellt das offenkettige Gegenstück zum 3-Hydroxyechinenon dar. Wie das 3-Hydroxyechinenon besitzt das 4'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-5'-on eine Acyloinfunktion in einer Endgruppe. Allerdings ist das Polyensystem mit 10 konjugierten Doppelbindungen um eine Doppelbindung verkürzt. Das 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on ist im Vergleich zum Hydroxyechinenon ein reiner H-Aggregatebildner. Damit gleicht es in seinem Aggregationsverhalten dem Lycopin und dem vorher vorgestellten Rhodopin. Bei einem Acetongehalt zwischen 10 und 40 % liegen die Maxima der H-Aggregate innerhalb eines Intervalls von 340 bis 350 nm. Somit ist der hypsochrome Shift der

H-Aggregatebanden gegenüber dem Maximum der Monomerenabsorption von ungefähr 130 nm noch größer als beim Rhodopin, was auf eine wesentlich intensivere Kopplung der Chromophore hindeutet. Die Bildungstendenz der H-Aggregation beträgt 57% und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie Lycopin und Rhodopin.

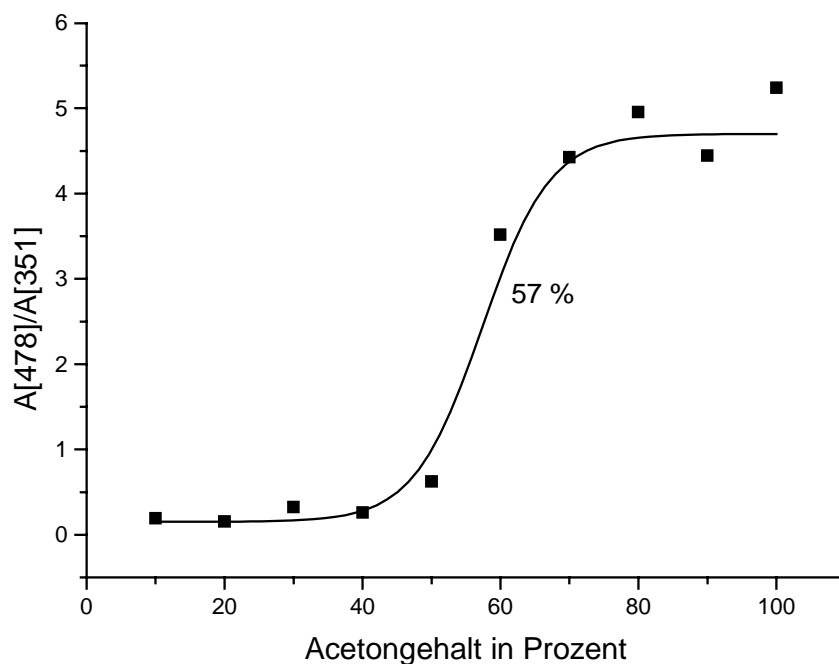


Abb. 55: Bildungstendenz der H-Aggregation von 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on 68

Im Unterschied zu Lycopin und Rhodopin finden sich bei 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on in den Aggregatespektren keine bathochrom verschobenen Banden. Dies deutet darauf hin, daß die Moleküle des Aggregatekomplexes aufgrund der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Acyloinfunktionen nur wenig gegeneinander verschoben sind, woraus ein vergleichsweise kleiner Scherwinkel resultiert.

3.21 C₄₅-Hydroxyechinenon **87**:

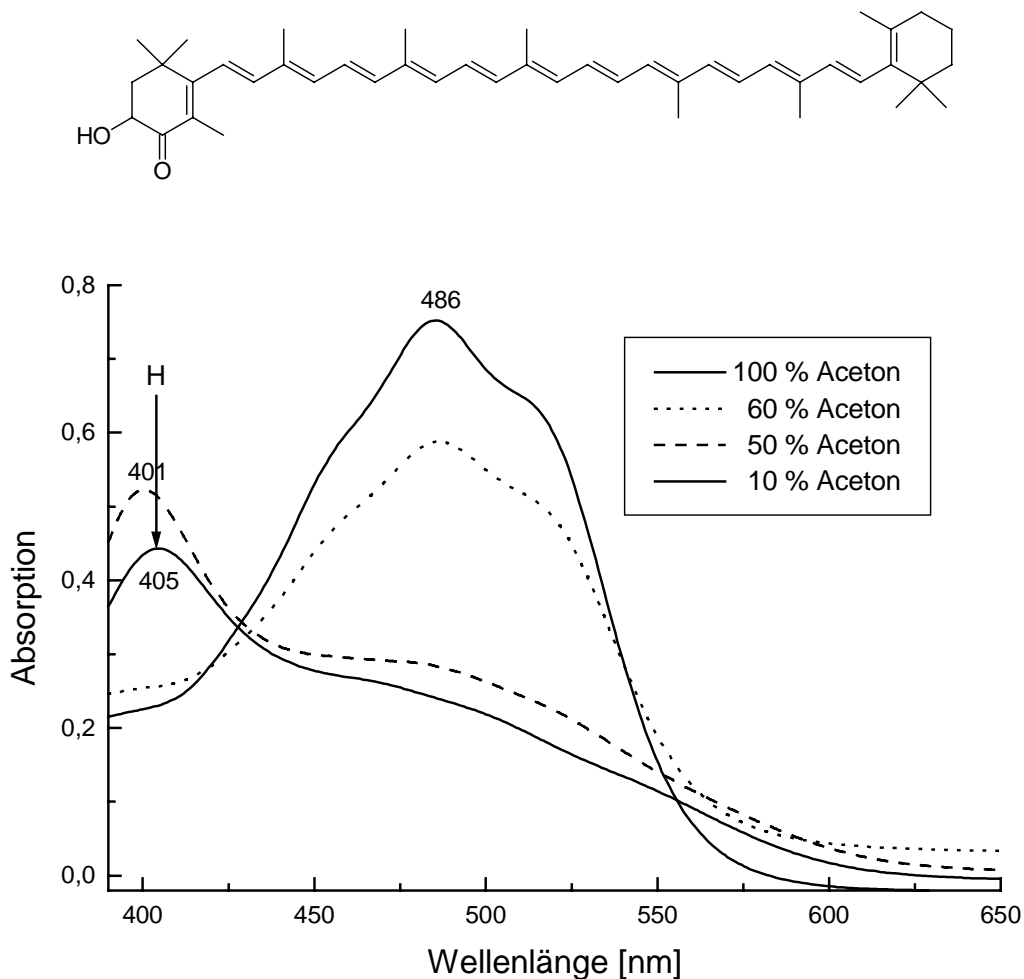


Abb. 56: C₄₅-Hydroxyechinenon **87** in Aceton/Wasser-Gemischen

In Abb. 56 sind die Absorptionsspektren des C₄₅-Hydroxyechinenons in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen wiedergegeben. In reinem Aceton absorbiert das C₄₅-Hydroxyechinenon gegenüber dem 3-Hydroxyechinenon, aufgrund des um zwei Doppelbindungen größeren Polyensystems, bei 486 nm um 22 nm bathochromer. Die Verlängerung des Polyensystems wandelt das Hydroxyechinenon in einen reinen H-Aggregatebildner um. Bei einem Acetongehalt von 10 % und 90 % Wasser zeigt das Absorptionsspektrum eine ausgeprägte H-Bande bei 405 nm, deren Intensität bezogen auf die Monomerenbande 59 % beträgt. Der hypsochrome Shift der H-Aggregatebande

gegenüber dem Maximum der Monomerenabsorption von 81 nm deutet in Analogie zu den offenkettigen Carotinoiden auf eine intensive Kopplung der Chromophore hin. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 50 % ändert sich die Lage der H-Bande nur gering, wobei sie aber an Intensität noch zunimmt, während das Entstehen bathochromer Banden nicht registriert wird. Des weiteren fällt die im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon schmale Bandenbreite auf. Dies legt die Vermutung nahe, daß das C₄₅-Hydroxyechinenon nur eine sehr stabile, kartenspielartig gestapelte Aggregatespezies bildet. Die Bildungstendenz der H-Aggregation beträgt 59 % gegenüber 52 % beim 3-Hydroxyechinenon.

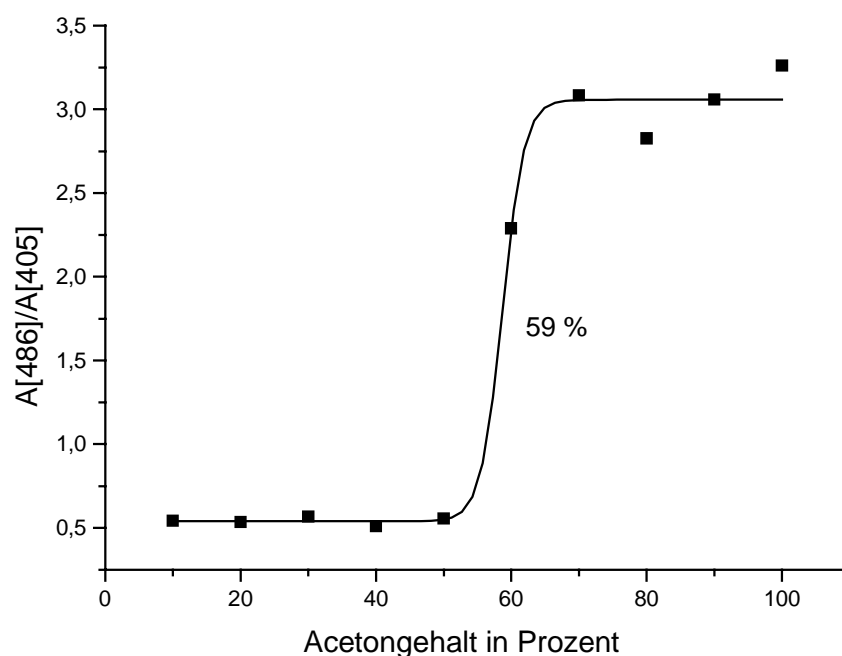


Abb. 57: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₄₅-Hydroxyechinenon 87

3.22 C₅₀-Hydroxyechinenon **88**

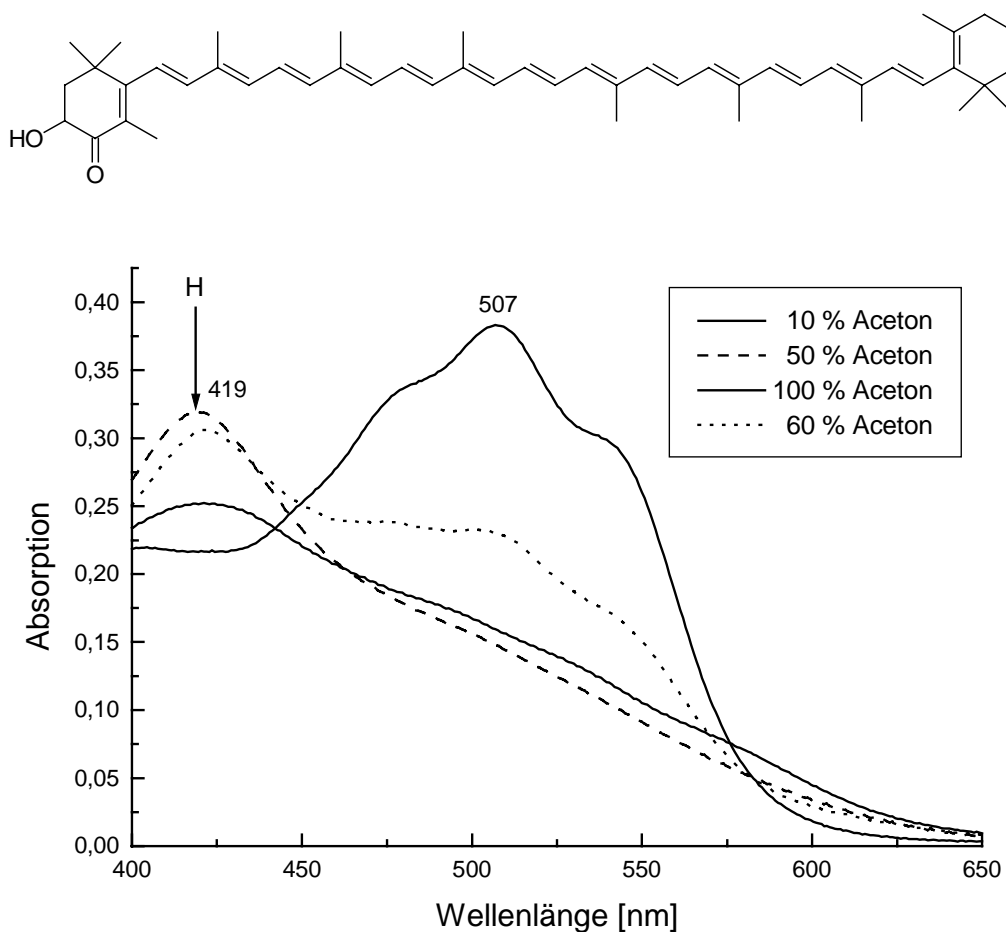


Abb. 58: C₅₀-Hydroxyechinenon **88** in Aceton/Wasser-Gemischen

Der Einfluß der Länge des Polyensystems auf das Aggregationsverhalten wird beim C₅₀-Hydroxyechinenon **88** noch verstärkt. Das C₅₀-Hydroxyechinenon zeigt in reinem Aceton ein Spektrum mit einem Maximum bei 507 nm. Bei 90 % Wasser und 10 % Aceton entsteht ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 419 nm und einer Intensität von 66 % im Vergleich zur Monomerenabsorption. Diese Bande bleibt bis zu einem Acetongehalt von 50 % in ihrer Lage im Spektrum konstant, wobei die Intensität auf 83 % ansteigt. Die Bildungstendenz der H-Aggregation nimmt ebenfalls mit 63 % zu. Das Phänomen, daß mit wachsender Kettenlänge die Bildungstendenz der H-Aggregation ansteigt, stützt die Vermutung, daß für die H-Aggregation anziehende van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Polyketten verantwortlich sind.

Somit wird durch Verlängerung der Polyenkette die H-Aggregation begünstigt. Aufgrund des verlängerten Polyensystems verringert sich die Polarität im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon, wodurch das C₄₅- und das C₅₀-Hydroxyechinenon eine stärkere Abstoßung im wässrigen Milieu erleiden.

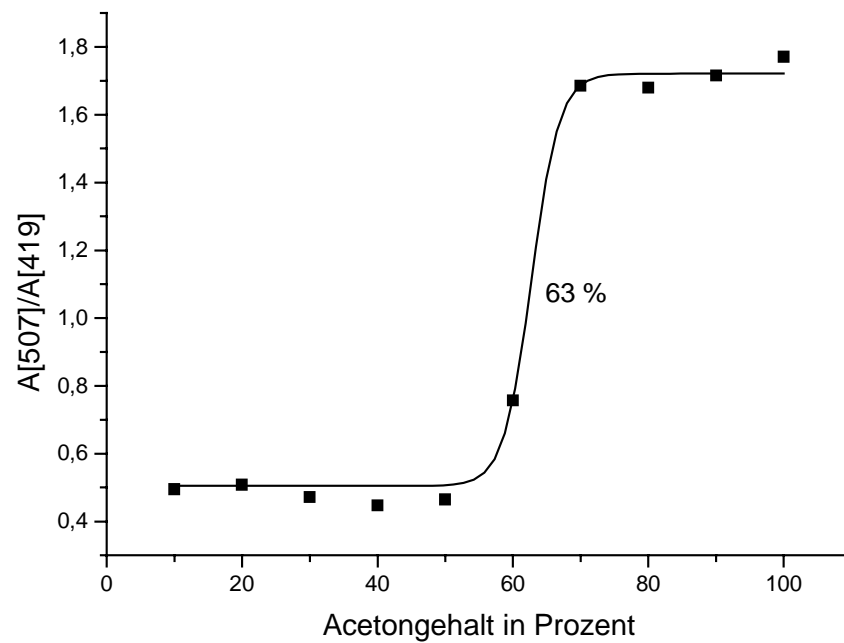


Abb. 59: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₅₀-Hydroxyechinenon **88**

3.23 C₄₅-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 92

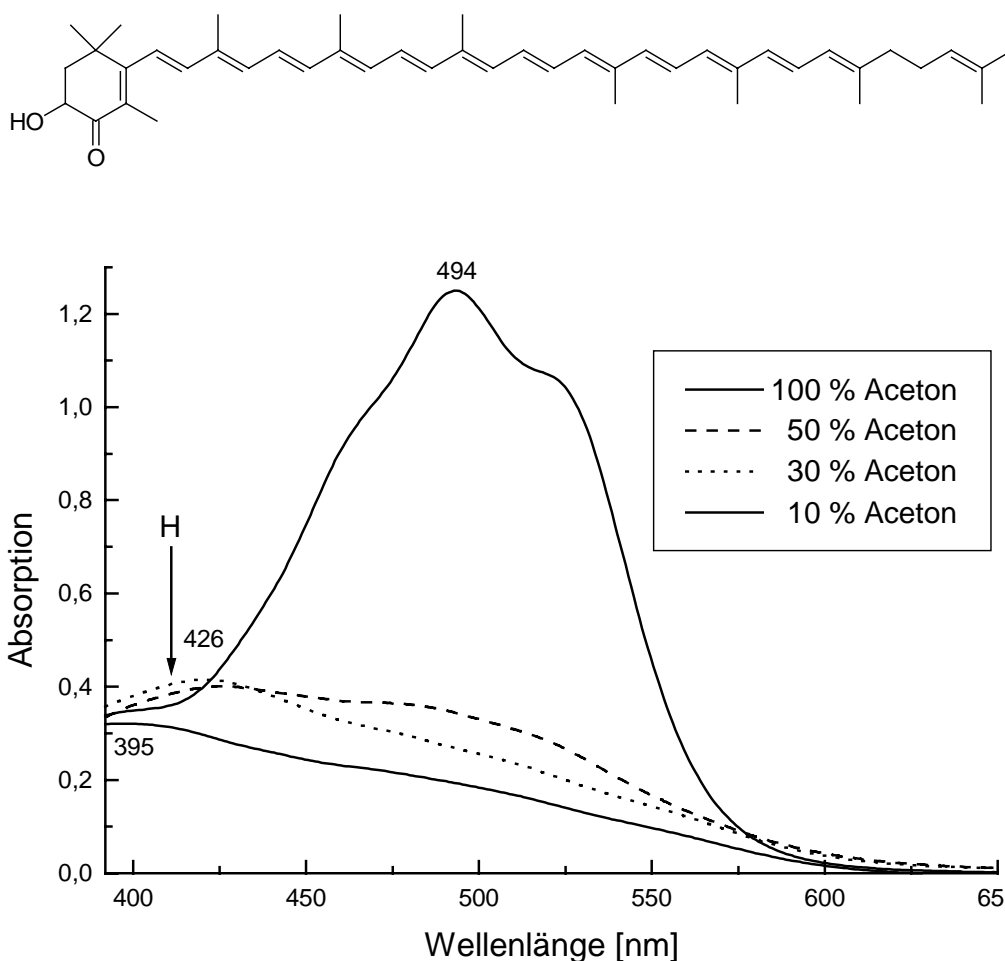


Abb. 60: C₄₅-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 92 in Aceton/Wasser-Gemischen

Mit dem C₄₅-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 92 soll der Einfluß der Kettenlänge auf das Aggregationsverhalten von Carotinoiden vom Typ des 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on 47 diskutiert werden. Aufgrund des um zwei Doppelbindungen vergrößerten Polyensystems absorbiert das C₄₅-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on in reinem Aceton um 23 nm bathochromer als das kürzere homologe Carotinoid 47. Bedingt durch die offenkettige ψ -Endgruppe erwies sich das 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on als H-Aggregatebildner, da infolge der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe sich die Methylgruppen der ψ -Endgruppe bei einer kartenspielähnlichen Stapelung gegenseitig

ausweichen können. Durch die verlängerte Polyenkette wird die Tendenz, H-Aggregate zu bilden, weiter verstärkt, was sich in einer Erhöhung der Bildungstendenz auf 60 % zeigt. Ähnlich dem kürzeren Homologen bildet das C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on bei sehr großen Wassergehalten ein H-Aggregat, das mit 395 nm gegenüber der Monomerenbande um ca. 100 nm hypsochrom verschoben ist und sich bei Erhöhung des Acetongehaltes in ein Aggregat umlagert, daß bei 426 nm absorbiert. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Intensitäten der Banden im Vergleich zu dem kürzeren Homologen wie auch zu den C₄₅-Hydroxyechinenon gering ausfallen.

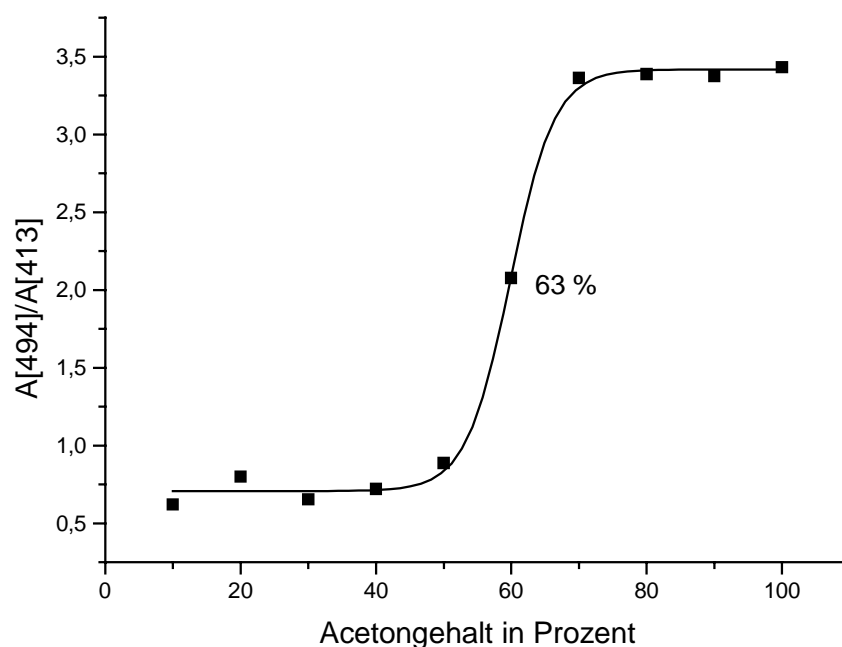


Abb. 61: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 92

3.24 C₄₅-Cryptoxanthin 90

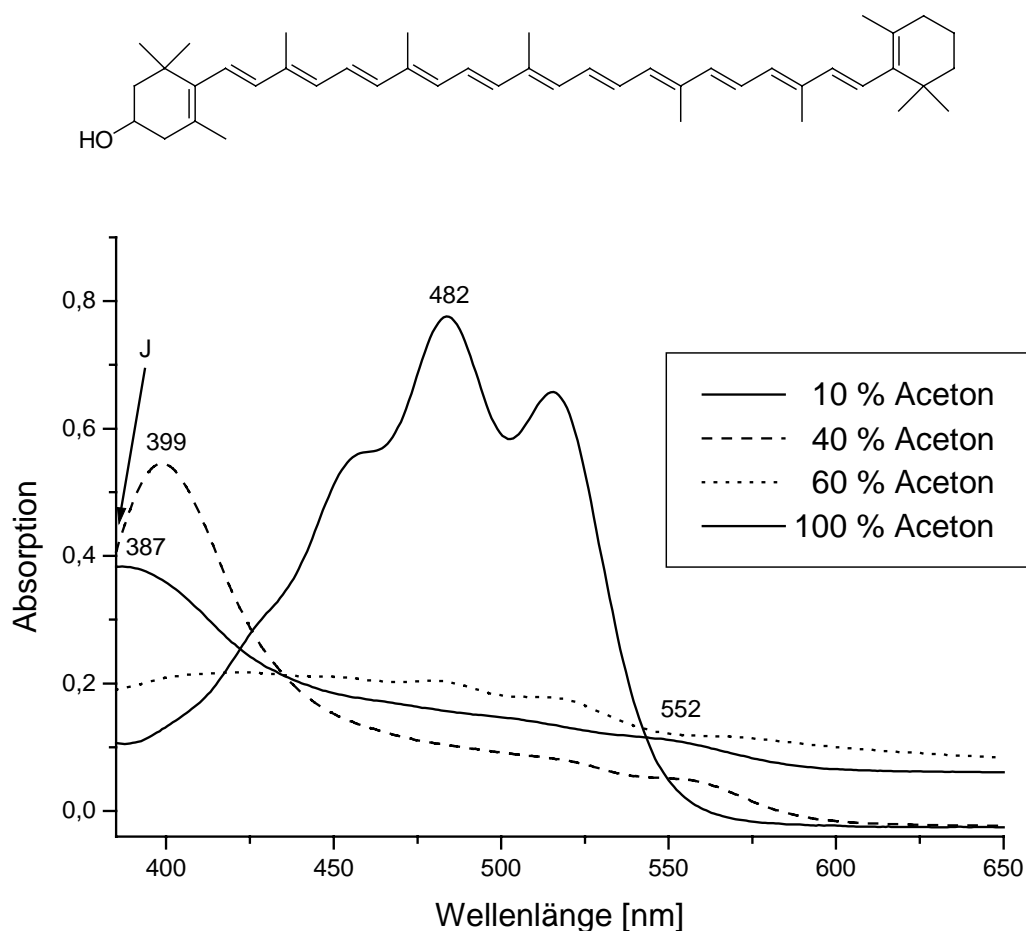


Abb. 62: C₄₅-Cryptoxanthin 90 in Aceton/Wasser-Gemischen

Das Cryptoxanthin besitzt die β -Endgruppe des β -Carotins und die 3-Hydroxy- β -Endgruppe des Zeaxanthins. Das Cryptoxanthin formulierte ein Absorptionsspektrum, das neben dem Monomerspektrum mit einem Maximum bei 446 nm eine bathochrome Bande bei 514 nm zeigt. Demgegenüber erweist sich das kettenverlängerte C₄₅-Cryptoxanthin analog zu den vorher beschriebenen Carotinoiden wieder als H-Aggregatebildner. C₄₅-Cryptoxanthin bildet bei hohen Wasserkonzentrationen (90 %) H-Aggregate, die bei 387 nm ein Maximum zeigen und eine Intensität von 51 % bezogen auf die Monomerenbande aufweisen. Bei Erhöhung des Acetongehaltes auf 40 % verschiebt sich die Bande unter Intensitätsgewinn auf 399 nm. Die schmale

Bandenform deutet auf ein sehr regelmäßiges Aggregat hin. Darüber hinaus erkennt man eine schwache bathochrome Absorption bei ca. 552 nm, die auf ein geschertes Aggregat hinweist, bei dem der Scherwinkel ca. 50 bis 55 ° beträgt. Dieser Scherwinkel übt aber keinen negativen Einfluß auf die Stabilität des Aggregates aus, da die Bildungstendenz der H-Aggregation mit 68 % angegeben werden kann.

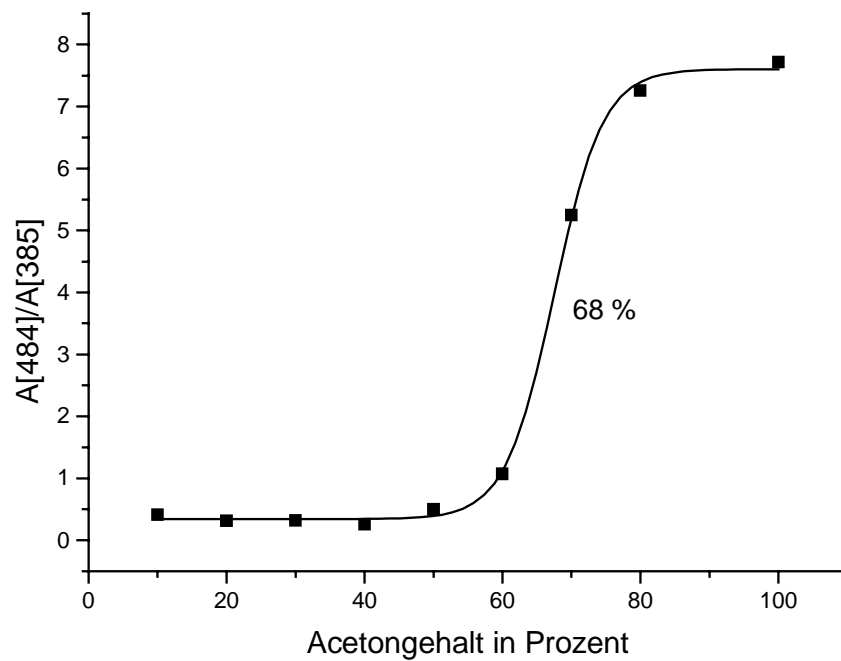


Abb.63: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₄₅-Cryptoxanthin 90

3.25 C₅₀-Cryptoxanthin 91

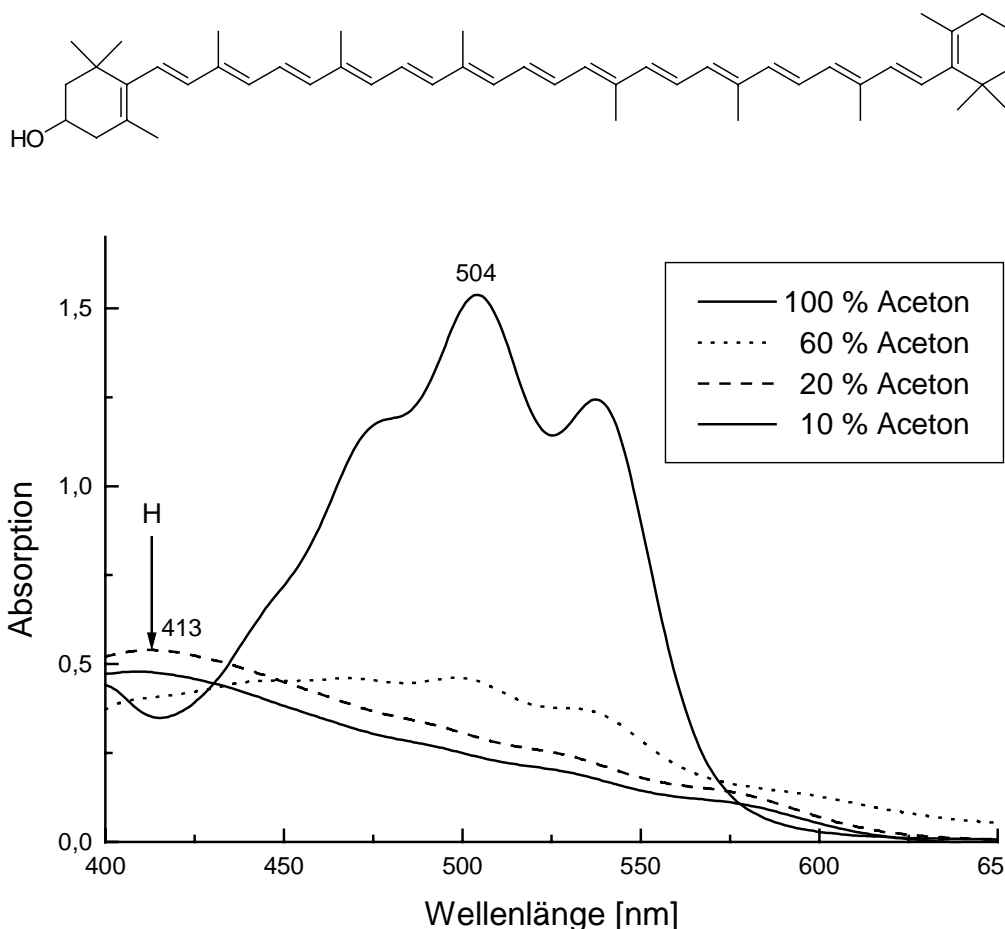


Abb. 64: C₅₀-Cryptoxanthin 91 in Aceton/Wasser-Gemischen

Die Absorptionsspektren des C₅₀-Cryptoxanthins 91 in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen sind in Abb. 64 gezeigt. In reinem Aceton zeigt das C₅₀-Cryptoxanthin ein Absorptionsspektrum mit einer ausgeprägten Schwingungsfeinstruktur und einem Maximum bei 507 nm. Bei 90 % Wasser und 10 % Aceton bildet das C₅₀-Cryptoxanthin ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 413 nm. Auffällig ist allerdings, daß die Intensität der H-Absorption mit 35 % im Vergleich zu dem kürzeren C₄₅-Cryptoxanthin wie auch zu den C₅₀-Hydroxyechinenon gering ausfällt und die Bandenform breit und wenig strukturiert erscheint. Vielmehr gleicht die Bandenform des H-Aggregates mehr der des C₄₅-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-ons 92. Neben der H-Aggregatebande beobachtet

man noch eine schwache bathochrome Absorption bei ca. 580 nm, die analog dem C₄₅-Cryptoxanthin auf ein geschertes Aggregat hindeutet, wobei der Scherwinkel etwa bei 50 bis 55 ° liegen sollte. Die Bildungstendenz der H-Aggregation liegt mit 73 % um fünf Prozentpunkte oberhalb der des C₄₅-Cryptoxanthins.

Die Tendenz mit wachsender Kettenlänge stabilere H-Aggregate zu bilden, zeigt sich entsprechend der Reihung beim Hydroxyechinenon auch beim Cryptoxanthin. Dies stützt die Vermutung, daß für die H-Aggregation anziehende van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Polyenkettensystemen verantwortlich sind. Aufgrund des verlängerten Polyensystems verringert sich die Polarität im Vergleich zum Cryptoxanthin, wodurch das C₄₅- und das C₅₀-Cryptoxanthin eine stärkere Abstoßung im wässrigen Milieu erleiden.

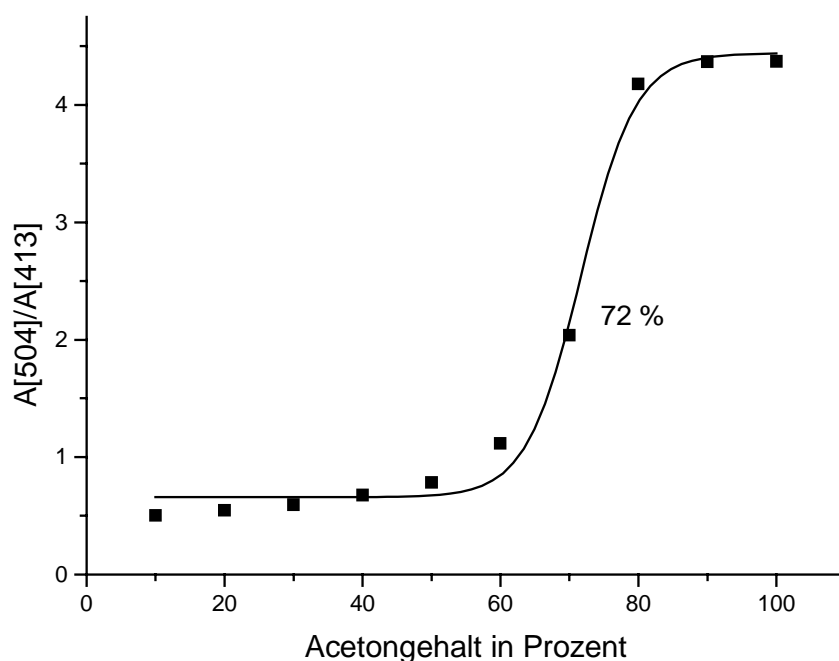


Abb. 65: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₅₀-Cryptoxanthin 91

3.26 C₄₅-Rubixanthin **93**

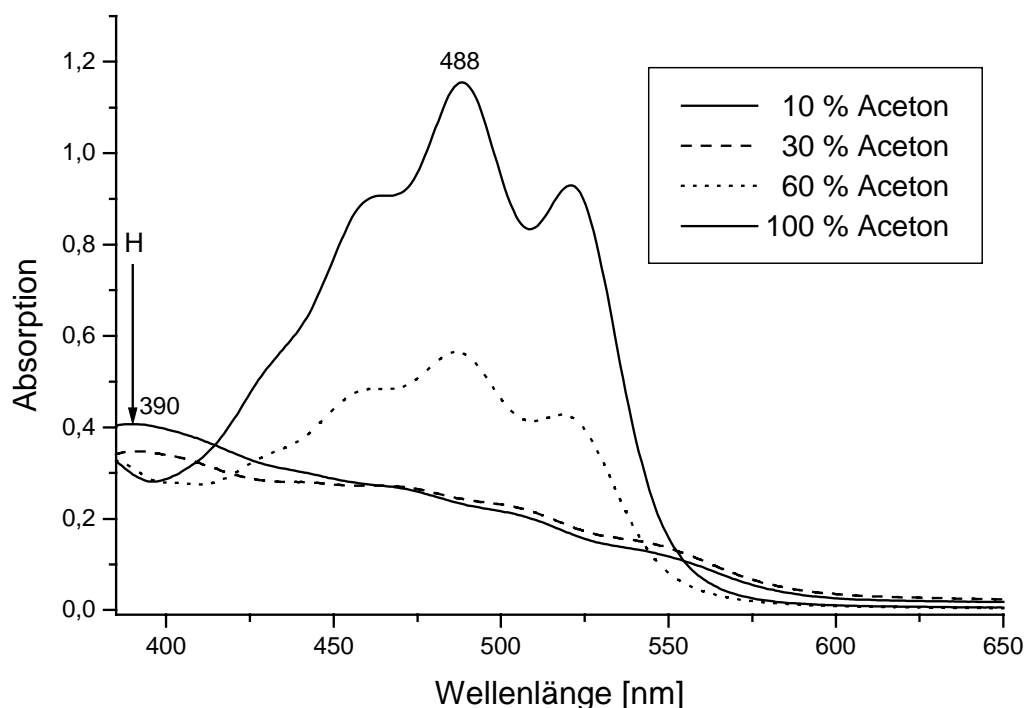
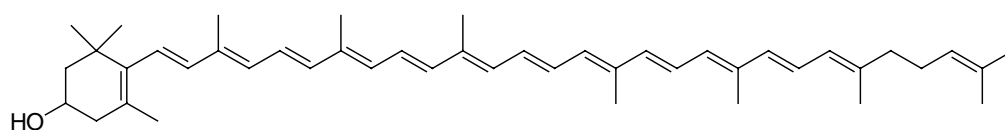


Abb. 66: C₄₅ Rubixanthin **93** in Aceton/Wasser-Gemischen

Rubixanthin stellt ein zum Cryptoxanthin strukturisomeres Carotinoid dar, das im Vergleich zum Cryptoxanthin anstelle der β -Endgruppe eine offenkettige ψ -Endgruppe trägt. Der Ersatz der β -Endgruppe durch eine offenkettige ψ -Endgruppe führte beim Rubixanthin im Vergleich zum Cryptoxanthin zur Bildung von stabilen H-Aggregaten, da infolge der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe sich deren Methylgruppen bei einer kartenspielähnlichen Stapelung gegenseitig ausweichen können. Das C₄₅-Rubixanthin **93** wurde somit synthetisiert, um den Einfluß der Kettenlänge auf das Aggregationsverhalten von Carotinoiden, die reine H-Aggregatebildner verkörpern, zu untersuchen. Aufgrund des um zwei Doppelbindungen ausgedehnten Polyensystems absorbiert das C₄₅-Rubixanthin in reinem Aceton um 22 nm bathochromer als das

kürzere homologe Rubixanthin. Die verlängerte Polyenkette verstärkt die Tendenz, H-Aggregate zu bilden, was sich in einer Erhöhung der Bildungstendenz auf 63 % zeigt. In sehr polaren Lösungsmitteln mit hohem Wassergehalt formuliert das C₄₅-Rubixanthin ein H-Aggregat mit einem Maximum bei 390 nm. Die hypsochrome Verschiebung der H-Bande gegenüber der Monomerenabsorption von fast 100 nm weist dabei auf eine hohe Excitonenaufspaltung hin, die durch intensive Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren hervorgerufen wird. Auffällig ist auch hier wieder, daß die Intensitäten der Banden mit 35 % im Vergleich zu dem kürzeren Rubixanthin wie schon beim C₄₅-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 92 vergleichsweise gering ausfallen. Offensichtlich führt die Verlängerung des Polyensystems zur Verringerung der Polarität in Verbindung mit einer ebenfalls verringerten sterischen Hinderung zur vermehrten Bildung von H-Aggregaten, was aber im Falle vorhandener ψ-Endgruppen mit intensitätsschwachen Absorptionsbanden kombiniert ist.

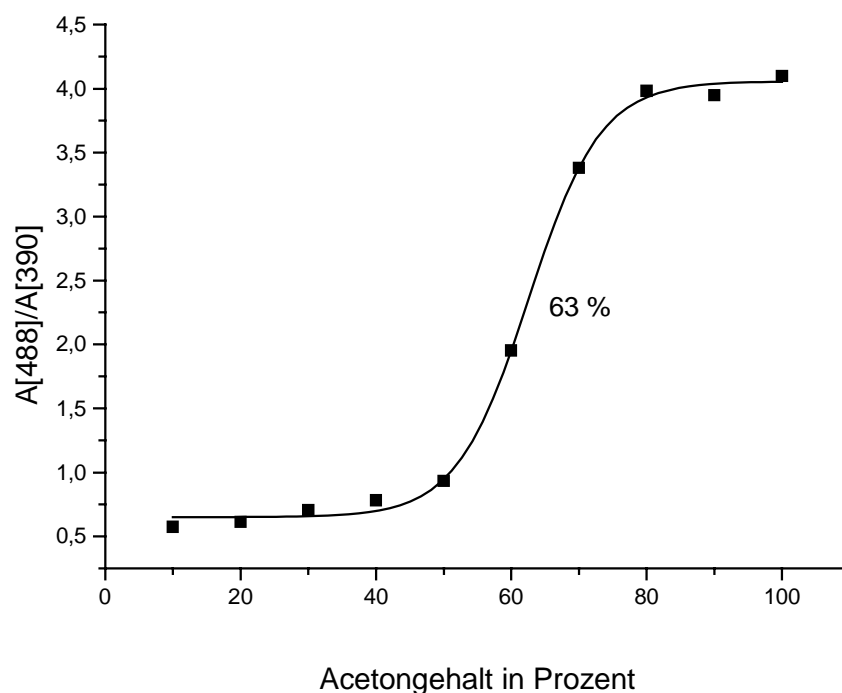


Abb. 67: Bildungstendenz der H-Aggregation von C₄₅-Rubixanthin 93

Ähnlich dem Rubixanthin erkennt man in den Aggregatespektren beim C₄₅-Rubixanthin langwellige, schwache Absorptionen bei 550 nm, die auf ein geschertes Aggregat hindeuten.

3.27 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on 69

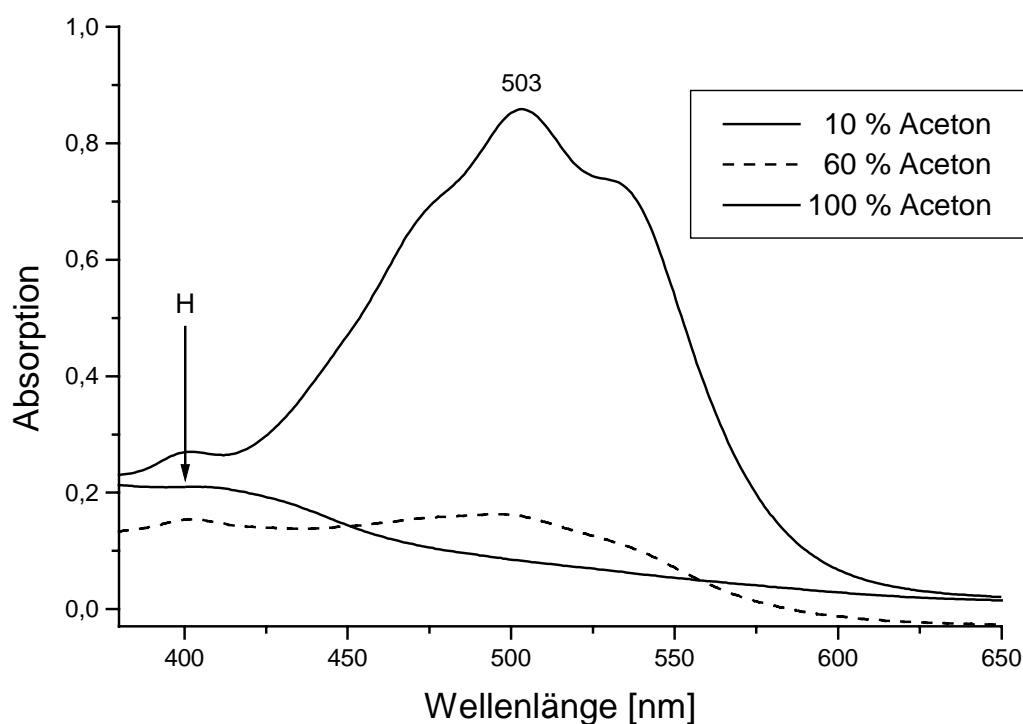
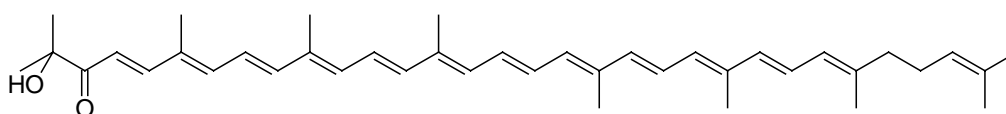


Abb. 68: in Aceton/Wasser-Gemischen 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on 69

Das Carotinoid 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on 69 stellt das kettenverlängerte Carotinoid zum 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on 68 dar. Das Polyensystem umfaßt 12 Doppelbindungen. In reinem Aceton absorbiert das Keton 69 bei einem Maximum von 503 nm. Bis zu einem Acetongehalt von 60 % bilden sich

kartenspielähnliche H-Aggregate aus, deren Maxima im Absorptionsspektrum bei etwa 400 nm liegen. Aufgrund des verlängerten Polyensystems und der damit reduzierten Polarität steigt die Bildungstendenz der H-Aggregation im Vergleich zum 4'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-5'-on von 57 % auf 71 %. Wie schon beim C₄₅-Rubixanthin und dem C₄₅-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on fallen die Intensitäten der H-Banden mit 35 % im Vergleich zu dem kürzeren Homologen gering aus. Das bestätigt die Vermutung, daß eine Verlängerung des Polyensystems im Falle vorhandener ψ -Endgruppen aufgrund der Verringerung der Polarität zwar zur vermehrten Bildung von H-Aggregaten führt, jedoch mit intensitätsschwachen Absorptionsbanden verbunden ist.

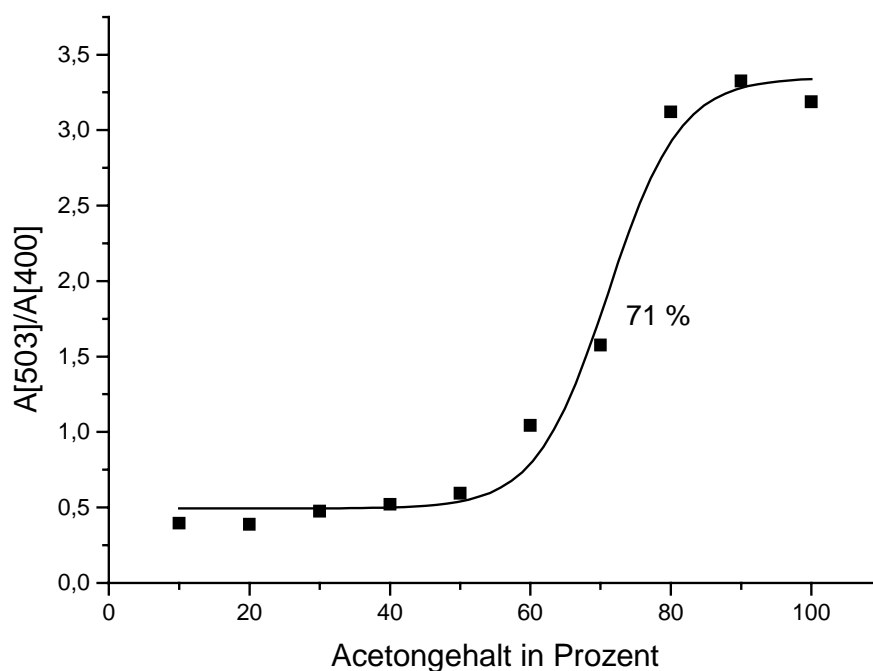
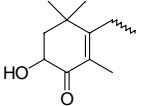

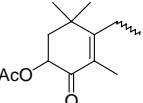

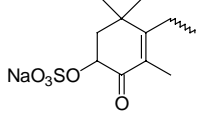

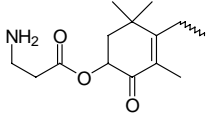

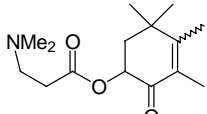

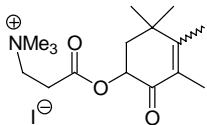

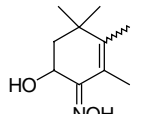

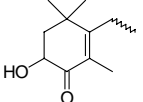
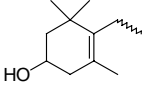
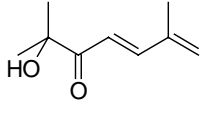
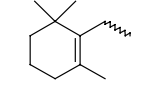
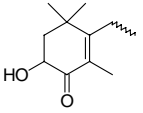
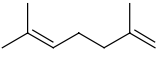
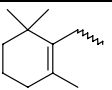
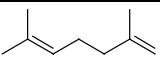
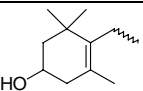
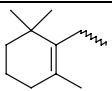
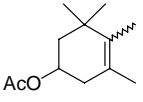
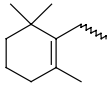
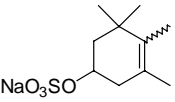
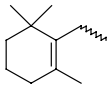
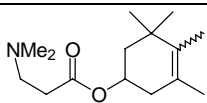
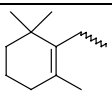
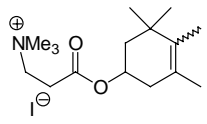
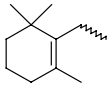
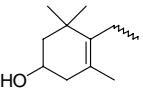
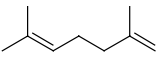
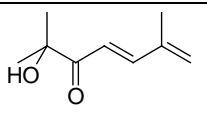
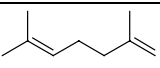
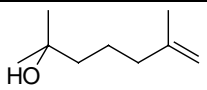
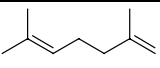
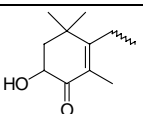
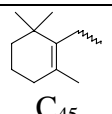
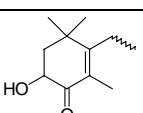
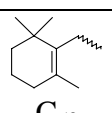


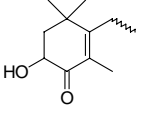
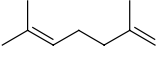
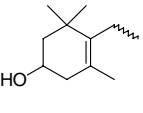
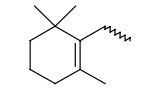
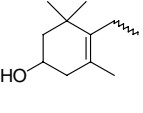
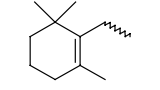
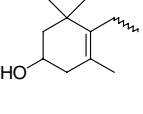
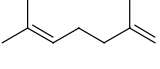
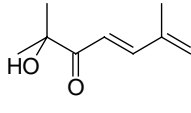
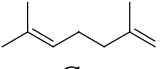
Abb. 69: Bildungstendenz der H-Aggregation von 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ , ψ -carotin-2-on **69**

3.28 Tabellarische Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Tab. 1: Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse von polaren und amphiphilen Carotinoiden bezüglich ihres Aggregationsverhalten in Aceton-Wasser-Gemischen in Konzentrationen von 10^{-5} mol/l

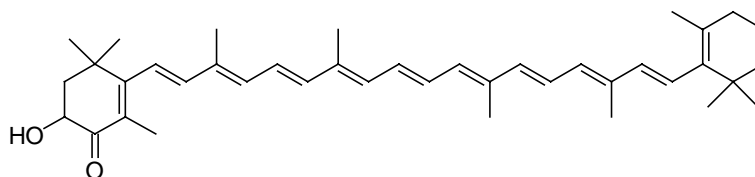
Endgruppe I	Endgruppe II	Bildungstendenz H-Aggr. bei Prozent Aceton	Intensität der H-Aggr. in % im Vergl. zur Monomerabsorption (bei % Aceton)	Bildungstendenz J-Aggr. bei Prozent Aceton	Intensität der J-Aggr. in % im Vergl. zur Monomerabsorption (bei % Aceton)
		52	68 (10)	60	35.3 (30) 28 (50)
		25 54	59 (10)	55	18 (30)
		10 51	73 (10)	57	53 (30)
		39	47 (10) 61 (30)		
		26	59 (10)	59	32 (40)
		29	76 (10)		
		36	58 (10)	59	33 (30) 31 (50)
		49	32 (10) 42 (40)		

		53	50 (30) 52 (30)		
		52	60 (30)		
		70	28 (20) 27 (20)		
				57	37 (30)
		53	49 (10)	67	27 (30)
		15	42 (10)	49	32 (30)
		19	59 (10)	59	43 (40)
		28	65 (10)	51	31 (30)
		58	36 (10) 49 (50)		
		57	51 (20) 52 (40)		
		64	58 (20) 73 (50)		
		59	59 (10) 69 (50)		
		63	66 (10) 83 (50)		

	 C ₄₅	60	33 (30)		
	 C ₄₅	68	51 (10) 72 (30)		
	 C ₅₀	72	35 (20)		
	 C ₄₅	63	35 (10)		
	 C ₄₀	71	24 (10)		

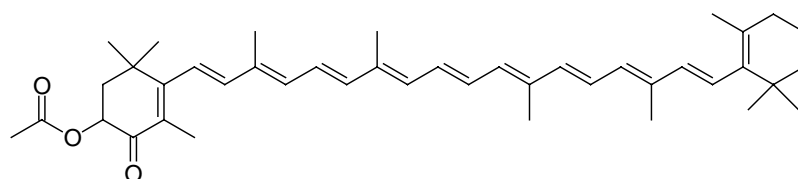
4. Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unsymmetrische Carotinoide mit unterschiedlichen polaren und unpolaren Endgruppen und variabler Kettenlänge synthetisiert. Diese wurden UV/VIS-spektroskopisch in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen untersucht. Mit Hilfe der hieraus erhaltenen Ergebnisse sollen die Einflüsse der Endgruppen und die Länge des Polyensystems auf das Aggregationsverhalten diskutiert werden.



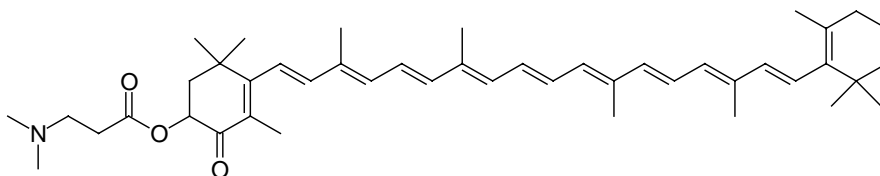
Das Absorptionsspektrum des 3-Hydroxyechinenons **14** zeigt in einer Lösung aus 50 % Aceton und 50 % Wasser zwei bathochrome Banden, die der Bildung zweier verschiedener J-Aggregate zugesprochen werden können, indem sich die Carotinoidmoleküle Kopf/Schwanz verknüpft anordnen. Die J-Aggregate erfahren eine Stabilisierung, da die Ketofunktionen mit den Hydroxygruppen benachbarter Carotinoide über Wasserstoffbrücken wechselwirken können. Mit steigendem Wassergehalt nehmen die Moleküle zunehmend eine kartenspielähnliche Stapelung an, was sich in der Ausbildung von H-Aggregaten äußert. Die breite Bandenform mit einer bathochromen Bande bei etwa 520 nm deutet darauf hin, daß mehrere gescherte Aggregatespezies nebeneinander vorliegen, wobei der Scherwinkel etwa 50 ° betragen sollte. In einem Lösungsmittelgemisch mit 50 % Wassergehalt ist die J-Aggregation gegenüber einer H-Aggregation bevorzugt. In einem stark polaren Lösungsmittel werden die Carotinoidmoleküle gegen die intermolekularen Abstoßungskräfte in einem H-Aggregat zusammen gedrückt, um eine möglichst kleine Solvathülle aufzubauen und so die Wechselwirkung mit den Wassermolekülen zu minimieren. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Astaxanthin von Köpsel^[64] und von Mori und Yamano^[26] beobachtet. Letztere untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Aggregatebildung in wäßrigen Systemen mit 10 % Acetongehalt und fanden heraus, daß H-Aggregate direkt nach Auflösen von Astaxanthin gebildet werden, diese aber nur bei tiefen Temperaturen stabil sind und bei Raumtemperatur innerhalb von acht Stunden in stabilere J-Aggregate umgewandelt werden.

Um zu untersuchen, welches Gewicht die Hydroxygruppe auf das Aggregationsvermögen von 3-Hydroxyechinenon besitzt, wurde sie sowohl durch polare als auch unpolare Substituenten ersetzt. Der Austausch der Hydroxygruppe gegen unpolare Substituenten führte zu den beiden Carotinoiden 3-Acetoxyechinenon **31** und 3-(N,N-Dimethyl- β -alanyl)-echinenon **82**.



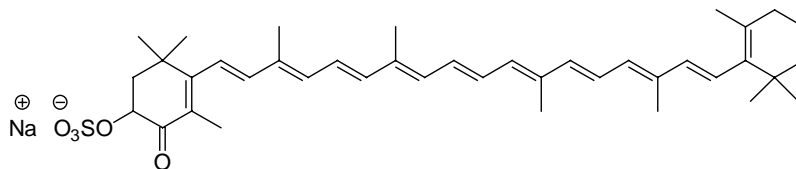
31

Das 3-Acetoxyechinenon **31** zeigt eine stark eingeschränkte Fähigkeit, J-Aggregate zu formen, da aufgrund der veresterten Hydroxygruppen keine stabilisierenden Wasserstoffbrücken bei einer Kopf/Schwanz verknüpften Anordnung ausgebildet werden können. Daher werden vermehrt H-Aggregate gebildet. Die im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon verbreiterte Absorptionsbande legt die Vermutung nahe, daß bei der Aggregation mehrere, unterschiedliche Aggregatespezies vorliegen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da auch bei einer kartenspielähnlichen Anordnung der Moleküle die veresterten Hydroxygruppen mittels Wasserstoffbrückenbindungen keinen stabilisierenden Beitrag liefern können. Die gegenüber dem 3-Hydroxyechinenon leicht erhöhte Bildungstendenz bei der H-Aggregation ist auf die geringere Polarität des 3-Acetoxyechinenons zurückzuführen, da auf weniger polare Verbindungen in wäßrigen Systemen stärkere hydrophobe Kräfte einwirken.

**82**

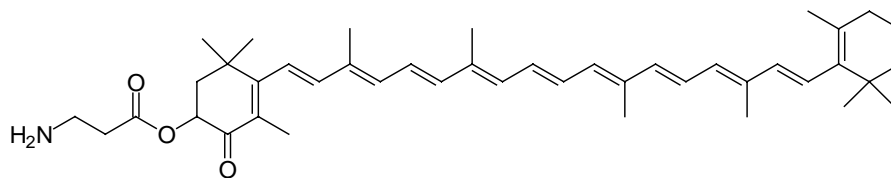
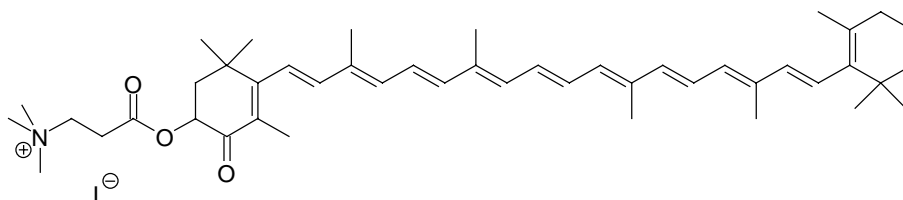
Die Substitution der Hydroxygruppe gegen den voluminösen N,N-Dimethylpropionalrest führt zu einem im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon weniger polaren Carotinoid. Daher weisen die Aggregationsspektren des Echinenon-Derivates **82** bei hohen Wassergehalten (80 - 90 %) eine Ähnlichkeit zu dem des 3-Acetoxyechinenon auf. Allerdings ist der gegenüber dem Acetatrest signifikant erhöhte sterische Anspruch des N,N-Dimethylpropionylrestes wahrscheinlich für die mit 26 % nur halb so große Bildungstendenz bei der H-Aggregation verantwortlich. Der N,N-Dimethylpropionylrest führt zu einer erhöhten Torsion der Polyenkette bei einer kartenspielähnlichen Stapelung der Carotinoide. Dies äußert sich gegenüber dem Acetat in einer stärkeren Absorption im J-Bereich. Bei Erhöhung der Acetonkonzentration

klappt das H-Aggregat auf oder die Moleküle verschieben sich entlang der Polyenkette, wodurch in beiden Fällen die H-Aggregation zum Erliegen kommt.



32

Der Austausch der Hydroxyfunktion durch stärker polare Substituenten führt beim 3-Hydroxyechinenon zu keinem einheitlichen Aggregationsmuster. Das anionische Echinenon-3-sulfat **32** formuliert in wäßrigen Lösungen mit 10 % Acetongehalt H-Aggregate, deren Absorptionsbande eine im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon höhere Intensität bei gleichzeitig geringerer Halbwertsbreite aufweisen. Doch bei einem Acetongehalt von 30 % ordnen sich die Moleküle um, so daß Monomerenabsorption und eine J-Aggregation bei einer Wellenlänge von etwa 555 nm nebeneinander vorliegen. Ab einer Acetongehalt von 50 % liegen die Carotinoidmoleküle monomer vor. Die Einführung der polaren Sulfatgruppe bedingt einen Wassergehalt von mindestens 60 %, um die Moleküle zur Aggregation zu bewegen. Das zuerst gebildete J-Aggregat, dessen Intensität bezogen auf die Monomerenbande bei 30 % Acetongehalt um 50 % höher als die des 3-Hydroxyechinenon ist, ist aufgrund der ionischen Sulfatgruppe so gut stabilisiert, daß ein Wassergehalt von 90 % nötig ist, um die Carotinoidmoleküle gegen die intermolekularen Abstoßungskräfte in eine kartenspielähnliche Stapelung zu zwingen. Ein möglicher Grund ist, daß die Sulfatgruppe bedingt durch ihre Größe bei einer H-Aggregation zu einer signifikanten Torsion der Polyenkette führt. Das hat zur Konsequenz, daß schon bei geringer Erhöhung der Acetonkonzentration ein kartenspielähnlich gestapelter Aggregatekomplex einseitig aufklappt, wodurch die H-Bande im Absorptionsspektrum zurückgedrängt und die Absorption im bathochromen Bereich gestärkt wird.

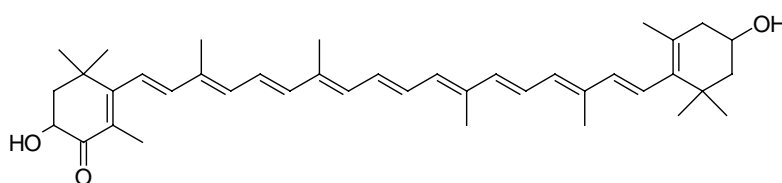
**84****76**

Ersetzt man die Hydroxygruppe durch polare Aminosäurereste, so entwickelt sich das 3-Hydroxyechinenon zu einem ausgeprägten H-Aggregatebildner. Die beiden Echinenon-Derivate **84** und **76** aggregieren deutlich schlechter als das 3-Hydroxyechinenon, was mittels ihrer polaren Charaktere zu erklären ist. So benötigen beide Echinenon-Derivate einen Wassergehalt von über 60 %, um zur Aggregation gezwungen zu werden.

Das Echinenon-Derivat **84** beschreibt ein Absorptionsspektrum mit einer sehr breiten Bande, was mit der Bildung mehrerer unterschiedlicher Aggregatespezies zu begründen ist. Der Stickstoff des Aminopropionylrestes ist in der Lage, mit seinem freien Elektronenpaar in wässrigen Systemen Protonen zu binden und so als schwache Base zu wirken. So erhält man in wässrigen Lösungsmitteln ein Gemisch aus protonierten und deprotonierten Carotinoidestern, was im Fall von Aggregationen eine große Anzahl differierender Spezies zur Folge hat.

Das kationische Echinenon-Derivat **76** stellt aufgrund seines ionischen Charakters das polarste aller Derivate dar, die auf dem 3-Hydroxyechinenon basieren. Es bildet bei Wassergehalten um 90 % die stabilsten und einheitlichsten H-Aggregate, was sich in der hohen Intensität der H-Aggregatebande und der schmalen Bandenform äußert. Die Einheitlichkeit der gebildeten Aggregate ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei statistischer Stapelung die kationische Endgruppen mit den Wassermoleküle des Lösungsmittelkäfigs wechselwirken können und auf diese Weise einen Aggregatekomplex besonders stabilisieren. Diese H-Aggregate lagern sich im

Gegensatz zum 3-Hydroxyechinenon bei Erhöhung des Acetonanteils nicht in J-Aggregate um, sondern liegen ab einem Acetongehalt von 40 % weitestgehend in Einzelmoleküle vor. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Bildung von Aggregaten auf vorwiegend hydrophoben Wechselwirkungen beruht. Es ist vorstellbar, daß bei der Solvatation der monomeren Carotinoidmoleküle eine Solvathülle aufgebaut wird, bei der die Acetonmoleküle die Polyenkette und den unsubstituierten Cyclohexenring umgeben, während die Wassermoleküle mit dem quarternisierten Aminosäurerest wechselwirken.



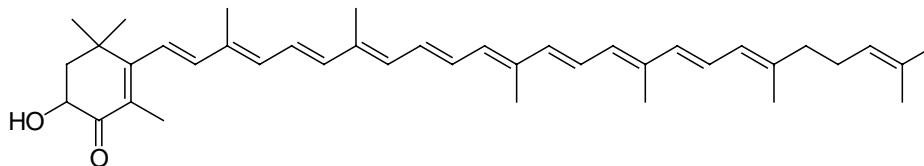
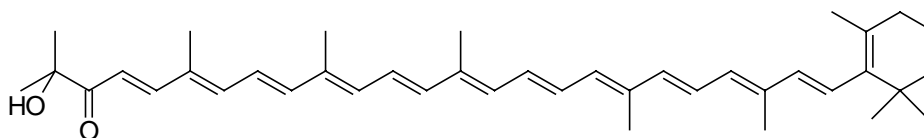
38

Das Adonixanthin **38** hat unter den hier betrachteten Carotinoiden eine Sonderstellung inne, da es das einzige Carotinoid ist, bei dem beide Endgruppen funktionalisiert sind. Das Adonixanthin bildet ausschließlich H-Aggregate, wobei sich das Maximum der Absorptionsbande in seiner Lage bei Variation des Acetongehaltes von 10 bis 40 % nur wenig ändert. In seinem Aggregationsverhalten gleicht das Adonixanthin damit mehr dem Zeaxanthin als dem 3-Hydroxyechinenon oder dem Astaxanthin. Analog dem Zeaxanthin kann das Adonixanthin in einer kartenspielähnlichen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carotinoidmolekülen ausbilden.

Das 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on **47** und das 2'-Dehydroplectanixanthin **54** verbindet die Eigenschaft, daß sie im Unterschied zum 3-Hydroxyechinenon sowohl eine cyclische β -Endgruppe als auch eine offenkettige ψ -Endgruppe tragen. Gemeinsam mit dem 3-Hydroxyechinenon besitzen beide Carotinoide in jeweils einer Endgruppe eine Acyloinstruktur.

Durch Substitution einer Cyclohexenendgruppe gegen eine offenkettige ψ -Endgruppe erhält man Carotinoide, die vorzugsweise H-Aggregate bilden. Aufgrund der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe können sich die Methylgruppen so verdrehen, daß sie

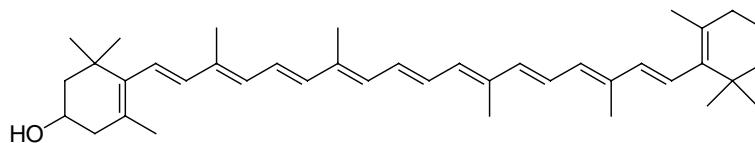
sich bei einer kartenspielähnlichen Stapelung gegenseitig ausweichen und nicht behindern.

**47****54**

Das 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on **47** formuliert in wäßrigen Systemen mit 90 % Wassergehalt ein H-Aggregat, dessen Maximum, bedingt durch intensive Kopplung der Chromophoren, gegenüber der Monomerenbande um 90 nm hypsochromer bei 381 nm absorbiert. Im Gegensatz zum 3-Hydroxyechinenon werden bei höheren Acetongehalten keine J-Aggregate gebildet. Die zu beobachtenden schwachen Absorptionen im bathochromen Bereich der Spektren rühren eher von gescherten H-Aggregaten her.

Die Aggregationspektren des 2'-Dehydroplectanixanthins **54** gleichen sehr den Aggregationspektren des γ -Carotins, das zwar die gleichen Endgruppen in sich trägt, aber wie β -Carotin und Lycopin ein unpolarer Kohlenwasserstoff ist. Analog dem γ -Carotin formuliert das 2'-Dehydroplectanixanthin **54** zwei H-Aggregatespezies. Möglicherweise entstehen die beiden Aggregate durch parallele bzw. antiparallele Stapelung der Carotinoide. Anhand des 2'-Dehydroplectanixanthins erkennt man, daß eine Funktionalisierung innerhalb der ψ -Endgruppe keinen entscheidenden Einfluß auf das Aggregationsverhalten ausübt.

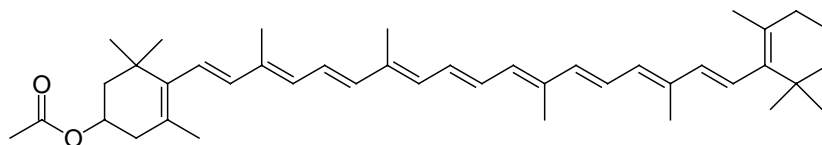
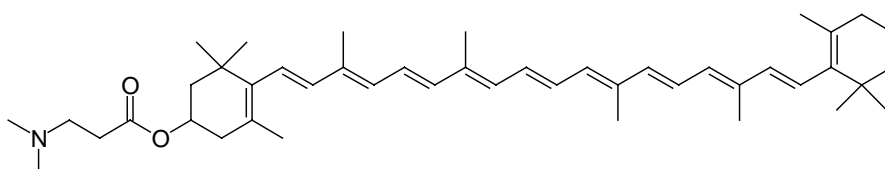
Die Aggregatespektren des 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-ons **47** und des 2'-Dehydroplectanixanthins **54** lassen den Schluß zu, daß die Art der Aggregation in nicht unerheblichen Maße von der Sterik des Carotinoids bestimmt wird. Das Vorhandensein schon von einer ψ -Endgruppe in Carotinoiden bestimmt das Aggregationsmuster in wäßrigen Systemen.

**24**

Das Cryptoxanthin **24** unterscheidet sich vom 3-Hydroxyechinenon durch die fehlende Ketogruppe, was sich signifikant im Aggregationsverhalten niederschlägt. Ab einem Wassergehalt von ungefähr 50 % zeigt sich ein Aggregatespektrum, das aus einer leicht hypsochrom verschobenen Monomerenabsorption mit einer bathochromen Schulter besteht. Die Lage der Banden bleibt bei Erhöhung des Wasseranteils konstant, was für die Stabilität der gebildeten Aggregate spricht. Die Spektren weisen eine Ähnlichkeit mit den Aggregatespektren des β -Carotins und des Zeaxanthindiacetates^[64] auf. Beim β -Carotin wird das Auftauchen von H- und J-Aggregaten damit begründet, daß infolge fehlender polarer Gruppen die Moleküle im Aggregatekomplex gegeneinander verschoben werden können. Im Fall des Zeaxanthindiacetates wird das Verhalten dadurch erklärt, daß die Stapelung wegen der beiden Acetatreste sterisch gehindert ist, wodurch das Aggregat um 53 ° geschert ist, was zu der bathochromen Schulter führt. Beim Cryptoxanthin dürfte die Sterik des Carotinoids keine entscheidende Rolle spielen. Aufgrund der fehlenden Ketogruppe ist eine Wechselwirkung der Endgruppen über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den aggregierenden Molekülen eingeschränkt, wodurch die Moleküle im Aggregat gegeneinander verschoben werden, und der Scherwinkel größer ausfällt. Auf die Stabilität hat das jedoch keine negative Auswirkung.

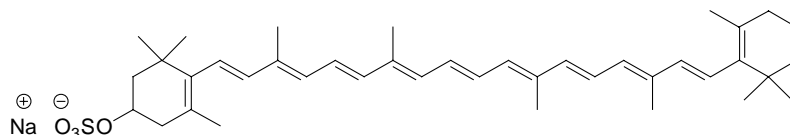
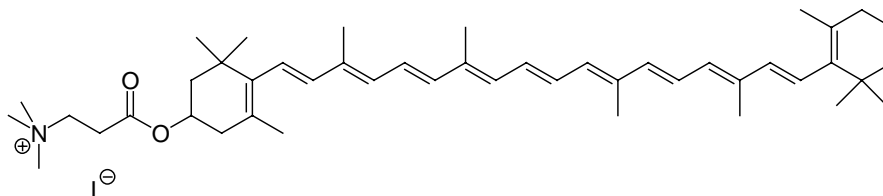
Die Veresterung der Hydroxygruppe führt beim Cryptoxanthin in wäßrigen Systemen mit hohen Wassergehalten zur Ausbildung von H-Aggregaten. Diese Aggregate sind jedoch aufgrund der voluminösen Reste sterisch gespannt, so daß sich die Carotinoidmoleküle bei Erhöhung des Acetongehaltes so umlagern, daß dem unsubstituierten Cryptoxanthin analoge Absorptionsspektren erhalten werden.

Der Einfluß der Veresterung der Hydroxygruppe mittels unpolarer Reste wurde anhand des Cryptoxanthinacetates **57** und des Cryptoxanthin-Derivates **83** untersucht.

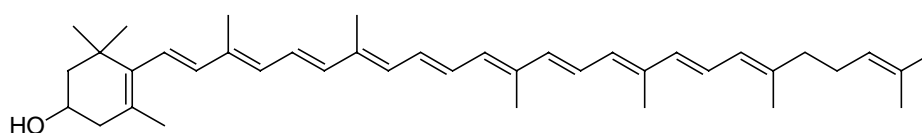
**57****83**

Der Acetatrest und der N,N-Dimethylpropionylrest reduzieren den polaren Charakter der Carotinoide. Hierdurch werden die Carotinoidmoleküle in einem stark polaren Lösungsmittel gegen die intermolekularen Abstoßungskräfte in einem H-Aggregat zusammengedrückt, so daß eine möglichst kleine Solvathülle aufgebaut wird, um die Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen zu minimieren. Die sterisch anspruchsvollen Reste bedingen eine helikale Torsion des H-Aggregates, da sich die Polyenkette wegen der großen Endgruppen erschwert aufeinander stapeln lassen. Dies führt zu einer größeren Anzahl unterschiedlicher Aggregatespezies, was sich in der breiten Absorptionsbande widerspiegelt. Dieser sterische Druck zeigt sich vor allem beim Cryptoxanthin-Derivat **83** in der mit 19 % geringen Bildungstendenz der H-Aggregation. Zur Entlastung verschieben sich die Moleküle entlang der Polyenkette oder das gestapelte Aggregat klappt einseitig auf, wodurch Absorptionen im bathochromen Bereich an Intensität gewinnen.

Der Ersatz der Hydroxygruppe gegen polare Substituenten hat beim Cryptoxanthin im wäßrigen Medium mit hohem Wassergehalt zwischen 80 und 90 % ebenfalls die Bildung von H-Aggregaten zur Folge, die sich in weniger polaren Lösungsmittelgemischen in sterisch günstigere Aggregatekomplexe umlagern, die ein dem Cryptoxanthin entsprechendes Absorptionsspektrum zeigen.

**58****77**

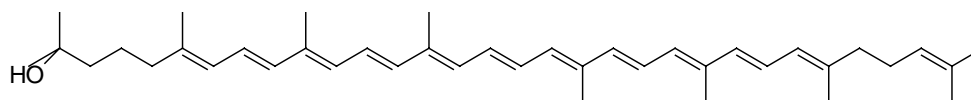
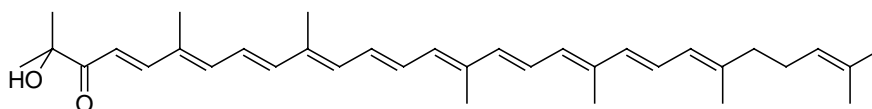
Wie schon beim 3-Hydroxyechinenon beobachtet, aggregieren auch die ionischen Carotinoide auf Basis des Cryptoxanthins schlechter als das unsubstituierte Carotinoid. Beide ionischen Carotinoide, das anionische Cryptoxanthinsulfat **58** wie auch das kationische Cryptoxanthin-Derivat **77**, benötigen einen Wassergehalt von über 60 %, damit sie in aggregierter Form vorliegen. Das unsubstituierte Cryptoxanthin hingegen lagert sich ab einem Wassergehalt von 50 % zu Aggregaten zusammen.

**60**

In Analogie zum **47**, das ein strukturisomeres Carotinoid des 3-Hydroxyechinenon ist, wurde das Rubixanthin **60** synthetisiert, das die 3-Hydroxy- β -Endgruppe und die ψ -Endgruppe miteinander verbindet, und auf das Aggregationsverhalten hin untersucht. Wie schon beim 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on erweist sich das Rubixanthin durch Einführung der offenkettige ψ -Endgruppe als Carotinoide, das ausschließlich H-Aggregate bildet. Die ψ -Endgruppe erlaubt auch hier den Methylgruppen, sich so zu verdrehen, daß sie sich bei einer kartenspielähnlichen Stapelung gegenseitig ausweichen und nicht behindern. Auf die Tendenz, Aggregate zu bilden, hat die ψ -Endgruppe keinen Einfluß. Cryptoxanthin und Rubixanthin besitzen jeweils eine Hydroxygruppe

und weisen dementsprechend ähnliche Polaritäten auf, was sich auch in nahezu identischen Bildungstendenzen niederschlägt (57 bzw. 58 %).

Das Rhodopin **62** und das 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on **68** stellen die offenkettigen Analogen zum Cryptoxanthin und zum 3-Hydroxyechinenon dar.

**62****68**

Beide Carotinoide besitzen eine zum Lycopin ähnliche Sterik, was dazu führt, daß sowohl das Rhodopin als auch das Carotinon **68** in wäßrigen Lösungsmitteln ausgezeichnete H-Aggregatebildner sind. Die hypsochromen Verschiebungen der H-Banden gegenüber den Monomerenabsorptionen liegen mit 110 bis 130 nm oberhalb der Shifts der cyclischen Carotinoide und stehen für eine wesentlich intensivere Kopplung der Chromophore. Die schmalen Banden weisen auf eine regelmäßige Stapelung hin. Die Bildungstendenzen der H-Aggregationen liegen mit 64 und 57 % mit an der Spitze der untersuchten Carotinoide.

Um die Bedeutung der Länge des Polyensystems auf das Aggregationsverhalten zu bestimmen, sind von 3-Hydroxyechinenon **14**, Cryptoxanthin **24**, 3-Hydroxy- β , ψ -carotin-4-on **47**, Rubixanthin **60** und 4'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-5'-on **58** kettenverlängerte Carotinoide dargestellt worden.

Bei Verlängerung des Polyensystems um zwei oder vier Doppelbindungen fällt auf, daß die Bereitschaft H-Aggregate zu bilden signifikant zunimmt. Dabei ist es nicht von Bedeutung, welche Endgruppen im jeweiligen Carotinoid vorliegen. Des weiteren ist

mit wachsender Kettenlänge eine Zunahme der Bildungstendenz zur H-Aggregation verbunden.

Carotinoide lagern sich aufgrund hydrophober Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel in wäßrigen Lösungen zu Aggregaten zusammen. Den Polyketten kann dabei der hydrophobe Anteil des Carotinoides zugesprochen werden. Bei Ausweitung des Polyensystems bei gleichzeitiger Beibehaltung der Endgruppen sinkt dementsprechend die Polarität der Carotinoide. Die längeren Carotinoide erfahren dadurch eine stärkere Abstoßung seitens der Wassermoleküle im Lösungsmittelkäfig. Dies führt zur beobachteten, wachsenden Bereitschaft Aggregate zu bilden. Da bei einer kartenspielähnlichen Stapelung zwischen den Polyketten anziehende van der Waals Kräfte wirken, ist die Bildung von H-Aggregaten bei längeren Carotinoiden gegenüber ihren kürzeren Homologen bevorzugt.

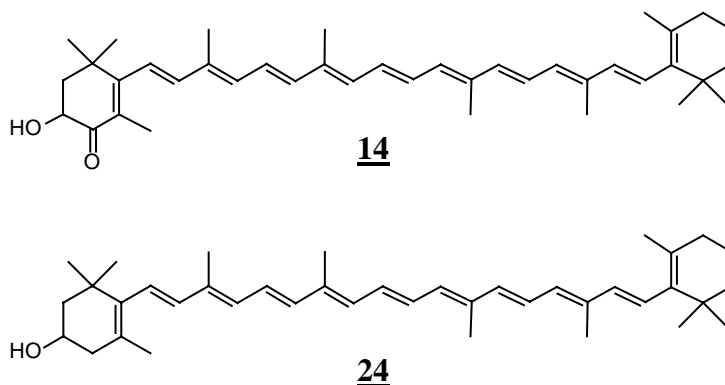
Bemerkenswert ist, daß im Fall des C₄₅-3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-ons **92**, des C₄₅-Rubixanthins **93** und des 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-ons **69** eine Verbreiterung der H-Bande beobachtet wird. Diese drei Carotinoide besitzen eine oder zwei ψ -Endgruppen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß durch die ψ -Endgruppe die H-Aggregation erleichtert wird, die Einzelmoleküle bei den höheren Vinylogen im Aggregat aber leichter gegeneinander verschoben werden können, was zur Bandenverbreiterung führt. Die Carotinoide mit zwei cyclischen β -Endgruppen, die verlängerten Hydroxyechinenone und Cryptoxanthine, bei denen sich die Einzelmoleküle untereinander im Carotinoidkomplex verzahnen können, zeigen dagegen scharfe Banden.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unsymmetrische Carotinoide mit unterschiedlichen polaren und unpolaren Endgruppen und variabler Kettenlänge synthetisiert. Die

Carotinoide wurden UV/VIS-spektroskopisch in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l in Bezug auf ihr Aggregationsverhalten hin untersucht.

Die beiden natürlich vorkommenden Carotinoide 3-Hydroxyechinenon **14** und Cryptoxanthin **24** stellen hierbei die Basis-carotinoide dar.



Das Absorptionsspektrum des 3-Hydroxyechinenons **14** zeigt in einer Lösung aus 50 % Aceton und 50 % Wasser zwei bathochrome Banden, die den Rückschluß auf die Bildung zweier verschiedener J-Aggregate zulassen. Mit steigendem Wassergehalt nehmen die Moleküle zunehmend eine kartenspielähnliche Stapelung an, was sich in der Ausbildung von H-Aggregaten zeigt.

Die Einzelmoleküle des Cryptoxanthins lagern sich ab einem Wassergehalt von etwa 50 % zu Aggregatkomplexen zusammen. Das Aggregationsspektrum besteht aus einer geringfügig hypsochrom verschobenen Monomerenabsorption mit einer bathochromen Schulter. Bei Erhöhung des Wassergehaltes lagern sich die Aggregate nicht weiter um.

Zur Darstellung der synthetisierten Carotinoide fanden als funktionalisierte Endgruppen die in Abb. 70 aufgeführten Endgruppen Verwendung, die mit der cyclischen β - oder der acyclischen ψ -Endgruppe kombiniert wurden.

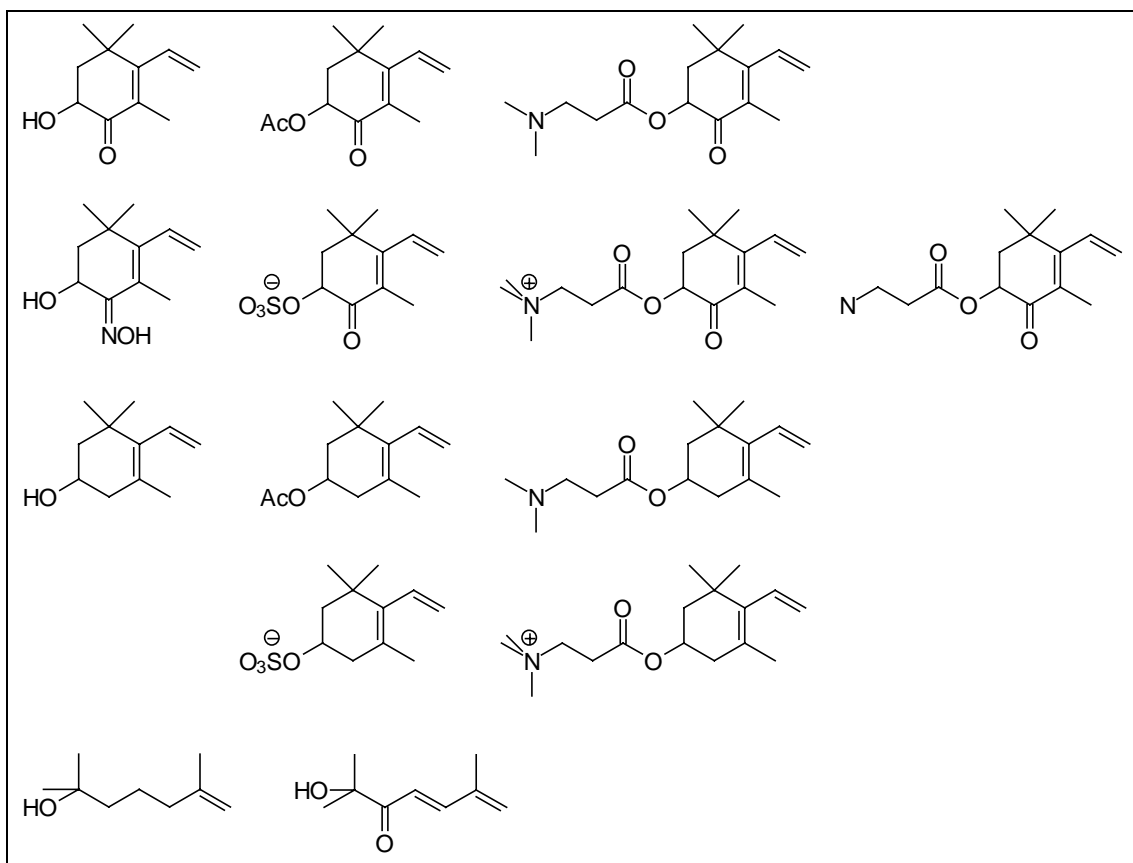
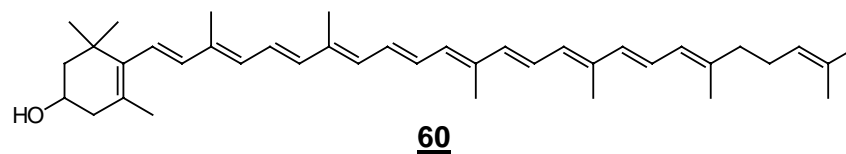
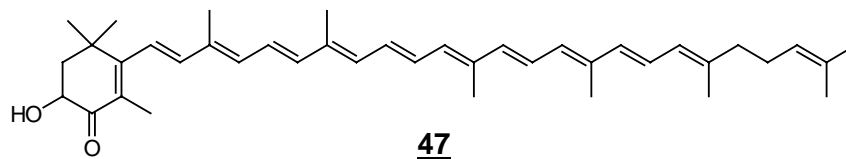


Abb. 70: Übersicht der verwendeten funktionalisierten Endgruppen

Die Substitution der Hydroxygruppe führt sowohl beim 3-Hydroxyechinenon als auch beim Cryptoxanthin zur vermehrten H-Aggregation und zur verringerten Absorption im bathochromen Bereich der Absorptionsspektren. Die Bereitschaft zur Aggregation nimmt bei Einführung von ionischen Gruppen aufgrund des polareren Charakters der Carotinoide ab, während sie im Fall der unpolaren Acetate im Vergleich zum 3-Hydroxyechinenon und Cryptoxanthin zunimmt.

Durch Substitution einer Cyclohexenendgruppe gegen eine offenkettige ψ -Endgruppe erhält man im Fall des 3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-ons **47** und des Rubixanthins **60** Carotinoide, die ausschließlich H-Aggregate bilden.



Aufgrund der freien Drehbarkeit der ψ -Endgruppe können sich die Moleküle im Aggregatekomplex so anordnen, daß die Methylgruppen sich bei einer kartenspiellähnlichen Stapelung gegenseitig ausweichen und nicht behindern.

Wird das Polyensystem der Carotinoide um zwei bzw. vier Doppelbindungen ausgedehnt, so ist eine generelle Tendenz, H-Aggregate zu bilden, zu beobachten. Dabei ist es nicht von Bedeutung, welche Endgruppen im jeweiligen Carotinoid vorliegen. Darüber hinaus wird mit wachsender Kettenlänge eine Zunahme der Bildungstendenz zur Aggregation verzeichnet, da bei Verlängerung des Polyensystems unter gleichzeitiger Beibehaltung der Endgruppen die Polarität der Carotinoide gegenüber den kürzeren Homologen abnimmt, wodurch die längeren Carotinoide eine stärkere Abstoßung seitens der Wassermoleküle im Lösungsmittelkäfig erfahren.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Folgende Geräte und Hilfsmittel wurden zur Charakterisierung und Isolierung verwendet

Schmelzpunkte:	Thermovar, Fa. Reichert, Wien
Gaschromatographie:	Hewlett-Packard 5890 A mit Säule SE 30 Injektortemperatur 230 °C Aufheizrate 16 °C/min. von 80 °C bis 230 °C
Dünnschichtchromatographie:	DC-Alufolien Kieselgel 60 mit UV-Indikator F ₂₅₄ , Fa. Merck
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60, 230-400 mesh, Fa. Merck
¹ H-NMR-Spektren	300 MHz, Varian VXR 300 500 MHz, Bruker Avance DRX 500
¹³ C-NMR-Spektren:	75 MHz, Varian VXR 300
IR-Spektren:	Perkin-Elmer Lambda 19
UV-VIS-Spektren:	Zeiss DMS 21 113 Q III
Massenspektren:	Varian MAT 311 A, 70 eV Finnigan, MAT 8200
GC / MS:	Hewlett-Packard 5890, 10 m Kapillarsäule HP OV-1- FS, Hewlett-Packard 5970, 70 eV

Folgende Substanzen wurden von der BASF AG Ludwigshafen zur Verfügung gestellt:

- Astaxanthin-Phosphoniumsalz **15**
- β -Carotin-Phosphoniumsalz **17**
- Zeaxanthin-Phosphoniumsalz **28**
- C₂₅-Aldehyd **16**
- C₃₀-Aldehyd **42**
- C₁₀-Dialdehyd **18**
- C₂₀-Dialdehyd **66**

Danksagung:

Für die Durchführung von Messungen danke ich:

^1H , ^{13}C -NMR-Spektren: Frau M. Beuer,

Herrn Dr. A. Steigel,

Herrn Dipl. Chem. A. Bens

Massenspektren: Herrn Dr. G. Broszeit

Herrn R. Bürgel

Herrn Dipl. Chem. P. Tommes

IR und UV: Frau I. Menzel

Frau H. Webers

GC / MS: Herrn Dipl. Chem. O. Körsgen

Allen Institutsangehörigen danke ich für die freundliche Aufnahme und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dipl. Chem. P. Sauer, Frau Dipl. Chem. S. Köhn, Herrn Dipl. Chem. J. Kohnert, Herrn Dipl. Chem. S. Herweg, Herrn Dipl. Chem. S. Sell und Herrn Dipl. Chem. M. Schmidt danke ich für das freundliche Arbeitsklima und für viele wertvolle Diskussionen.

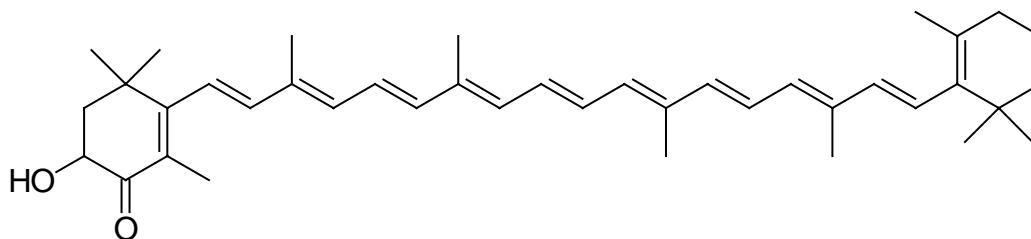
Herrn Dipl. Chem. T. Hofmann, Herrn Dipl. Chem. S. Sell und Herrn Dipl. Chem. M. Schmidt danke ich für die immer freundliche Zusammenarbeit im Labor.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Geschwistern und meiner Frau für die Unterstützung und Aufmunterung bei der Niederschrift dieser Arbeit.

6.2 Versuchsbeschreibungen:

Versuch 1:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S)-Hydroxy- β,β -carotin-4-on (3-Hydroxyechinenon) 14:



6.6 g (11.4 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **15** und 2.0 g (5.7 mmol) C₂₅-Aldehyd **16** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 150 ml absoluten Dichlormethan und 20 ml absoluten Methanol gelöst. Man tropft eine Lösung aus 0.9 g (17.1 mmol) Natriummethanolat in 25 ml absoluten Methanol über einen Zeitraum von zwei Stunden zu und rührt noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. (Diethylether/Dichlormethan 1:5)

Ausbeute: 2.0 g (63 % der Theorie); Lit.^[41]: 79-83 % Rohprodukt

Schmelzpunkt: 181-182 °C; Lit.^[41]: 182-183 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 567 (22) [M⁺+1], 566 (54) [M⁺], 475 (9), 350 (18), 147 (21), 55 (84), 41 (100)

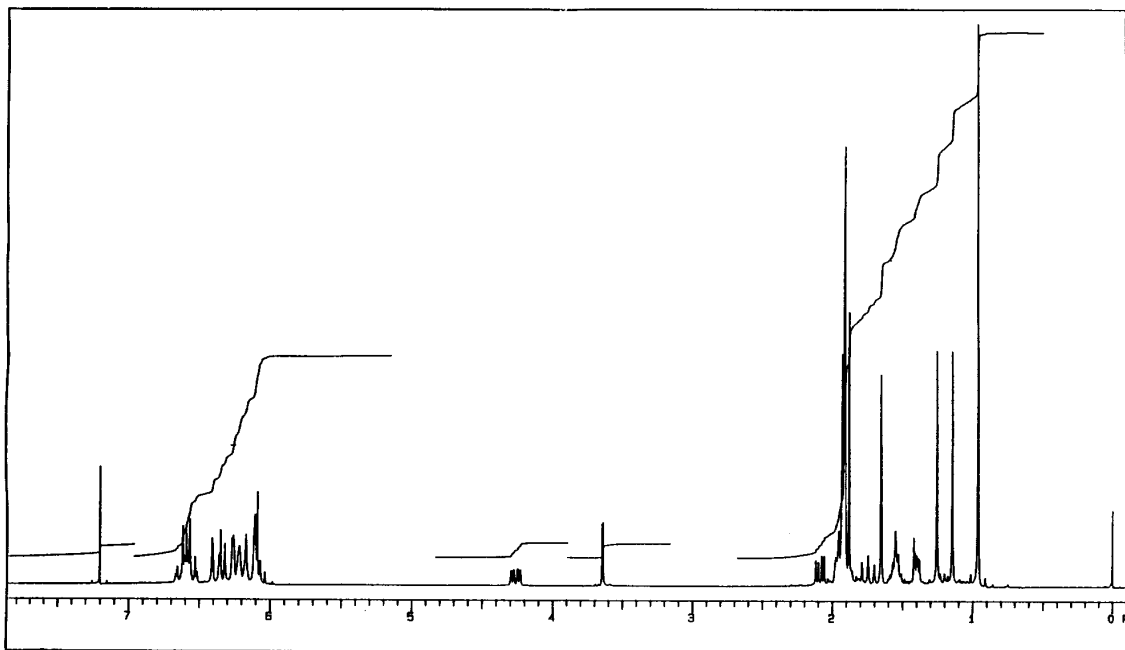


Abb. 71: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Hydroxyechinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz/ CDCl_3/TMS):

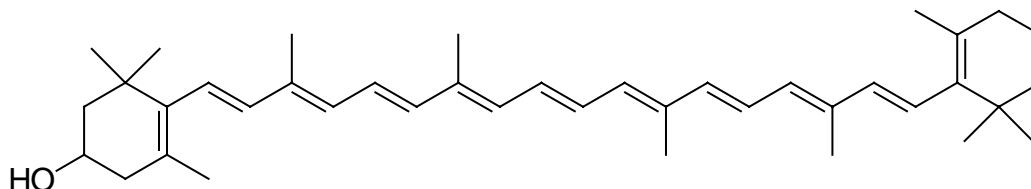
$\delta = 0.959$ (s, 6 H, C(16', 17')-H), 1.141 (s, 3 H, C(16)-H), 1.250 (s, 3 H, C(17)-H), 1.376-1.414 (m, 2 H, C(2')-H), 1.512-1.564 (m, 2 H, C(3')-H), 1.696 (s, 3 H, C(18')-H), 1.740 (t, 2 H, $J = 13.20$ Hz, C(2)-H), 1.876 (s, 3 H, C(18)-H), 1.910 (s, 6 H, C(19', 20')-H), 1.927 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 2.084 (dd, 2 H, $J = 12.64, 5.55$ Hz, C(4')-H), 3.636 (s, 1 H, OH), 4.258 (dd, 1 H, $J = 13.91, 5.59$, C(3)-H), 6.028-6.189 (m, 4 H, C(7', 8, 8', 10')-H), 6.261-6.442 (m, 6 H, C(7, 10, 12, 12', 14, 14')-H), 6.520-6.654 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3448 (O-H-Valenzschwingung), 3029 ($=\text{C-H}$ -Valenzschwingung Olefine), 2941, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1656 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1560 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1448, 1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1074 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 965 ($=\text{C-H}$ -Deformationsschwingung)

Versuch 2:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S)-Hydroxy- β,β -carotin (Cryptoxanthin) 24:



1.5 g (4.3 mmol) β -C₂₅-Aldehyd **16** und 4.4 g (8.6 mmol) Phosphoniumsalz **28** werden in 200 ml trockenen Methanol gelöst. Zu der Lösung tropft man bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre eine Lösung von 0.9 g (17.0 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol innerhalb von drei Stunden zu und rührt noch fünf Stunden bei Raumtemperatur nach. Man kühlt den Ansatz zur Kristallisation über Nacht im Tiefkühlschrank, nutsch das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit es mit wenig gekühlten Methanol. Zur Reinigung wird das Produkt an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether (5:1) chromatographiert.

Ausbeute: 1.3 g (55 % der Theorie); Lit.^[65]: 60 % der Theorie

Schmelzpunkt: 169 °C; Lit.^[66]: 172-172 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 553 (14) [M⁺+1], 552 (39) [M⁺], 436 (49), 393 (100), 351(16), 277 (16),

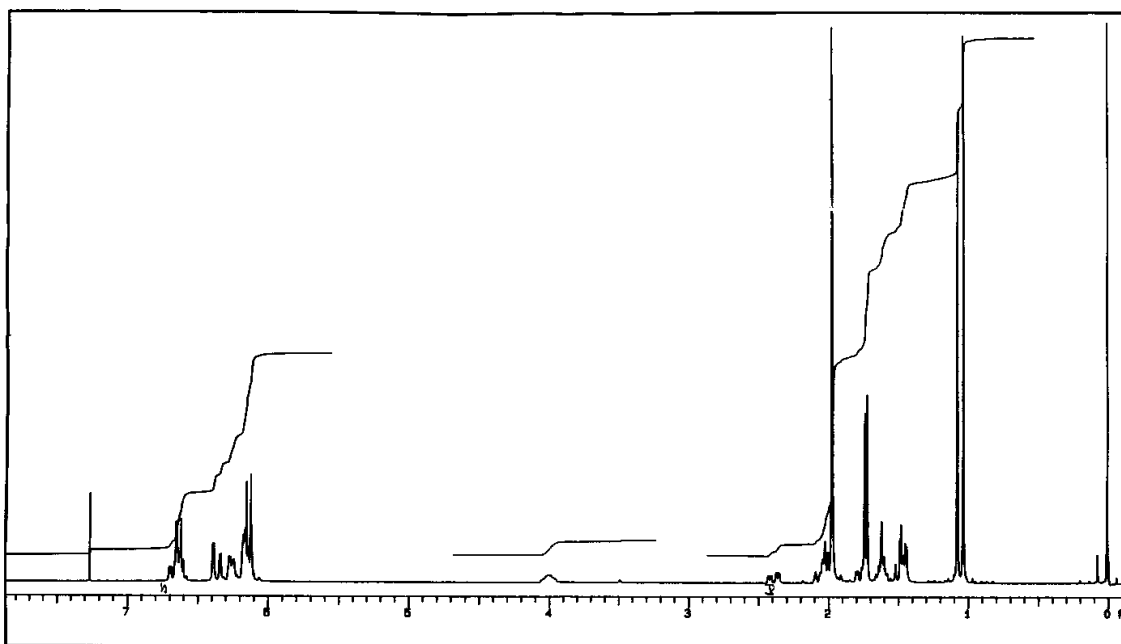


Abb. 72: $^1\text{H-NMR}$ von Cryptoxanthin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

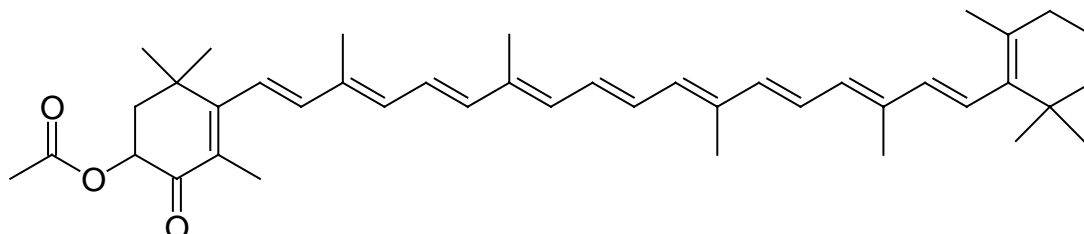
$\delta = 1.029$ (s, 6 H, C(16', 17')-H), 1.072 (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.437-1.516 (m, 3 H, C(2, 2')-H), 1.575-1.656 (m, 2 H, C(3')-H), 1.718 (s, 3 H, C(18')-H), 1.736 (s, 3 H, C(18)-H), 1.753-1.800 (m, 1 H, C(2)-H) 1.971 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 1.999-2.087 (m, 3 H, C(4, 4')-H), 2.386 (dd, 1 H, $J = 16.68, 4.40$ Hz, C(4)-H), 3.997-4.005 (m, 1 H, C(3)-H), 6.117-6.171 (m, 6 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10')-H), 6.235-6.267 (m, 2 H, C(14, 14')-H), 6.333 (d, 1 H, $J = 2,69$ Hz, C(12')-H), 6.382 (d, 1 H, $J = 2,69$ Hz, C(12)-H), 6.596-6.696 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3422 (O-H-Valenzschwingung), 3028 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2922, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1560 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1439, 1361 (C-H-Deformationsschwingung), 1043 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 965 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 3:

1-[4(R,S)-Acetoxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S)-Acetoxy- β,β -carotin-4-on (3-Acetoxyechinenon) 31:



Man löst 0.50 g (0.88 mmol) 3-Hydroxyechinenon **14** in 40 ml trockenen Pyridin und kühlt die Lösung mittels Eis-/Kochsalzbad auf 0 °C ab. Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.69 g (8.82 mmol) Acetylchlorid so zugetropft, daß die Innentemperatur bei 0 °C gehalten wird. Nach beendigter Zugabe rührt man noch ca. zwei Stunden bei 0 °C nach (DC-Kontrolle: Methylenchlorid/Diethylether 5:1). Man gießt den Ansatz auf 500 ml Wasser, wodurch das Carotinoid ausfällt. Das Carotinoid wird abgenutscht und mit Wasser zur weitestgehenden Entfernung des Pyridins nachgewaschen. Zur Reinigung wird das Carotinoid mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methylenchlorid und Diethylether (5:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.39 g (72 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 158-159 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 610 (46) [M⁺+1], 609 (100) [M⁺], 517 (10), 503 (3), 305 (3),

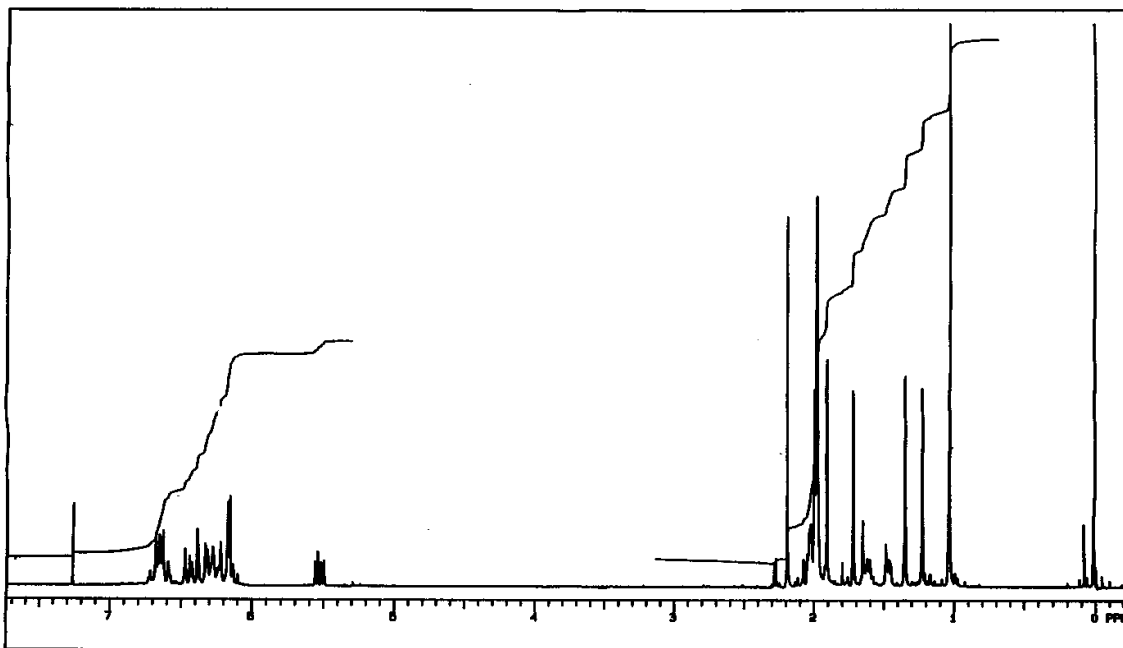


Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Acetoxyechinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

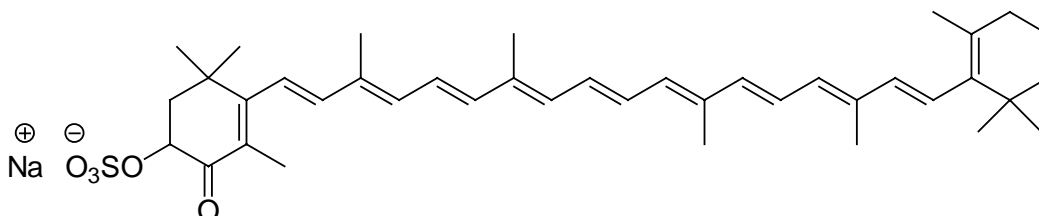
$\delta = 1.030$ (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.225 (s, 3 H, C(16)-H), 1.349 (s, 3 H, C(17)-H), 1.447-1.485 (m, 2 H, C(2')-H), 1.604-1.650 (m, 2 H, C(3')-H), 1.719 (s, 3 H, C(18')-H), 1.905 (s, 3 H, C(18)-H), 1.978 (s, 6 H, C(19', 20')-H), 1.994 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 2.014-2.072 (m, 4 H, C(2, 4')-H), 2.188 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 5.525 (dd, 1 H, $J = 6.31, 13.18$ Hz, C(3)-H), 6.133-6.166 (m, 3 H, C(7', 8', 10')-H), 6.218-6.327 (m, 4 H, C(7, 10, 14, 14')-H), 6.383-6.470 (m, 3 H, C(8, 12, 12')-H), 6.588-6.715 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3029$ ($=\text{C-H-Valenzschwingung}$ Olefine), 2960, 2925, 2864 ($\text{C-H-Valenzschwingung}$), 1745 ($\text{C=O-Valenzschwingung}$ gesättigte Ester), 1677 ($\text{C=O-Valenzschwingung}$ α,β -ungesättigte Ketone), 1561 ($\text{C=C-Valenzschwingung}$ Olefine), 1444, 1377 ($\text{C-H-Deformationsschwingung}$), 1236 ($\text{C-O-C-Valenzschwingung}$ Ester), 966 ($=\text{C-H-Deformationsschwingung}$)

Versuch 4:

1-[4(R,S)-Sulfoxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen-Natriumsalz
≡ 3(R,S)-Sulfoxy- β , β -carotin-4-on (Echinenon-3-sulfat) 32:



Zur Bildung des Pyridinium-Schwefeltrioxid-Komplexes 35 werden 30 ml trockenes Pyridin mittels Eis/Kochsalzbad auf eine Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ herunter gekühlt und unter Argonatmosphäre vorsichtig tropfenweise mit 2.10 g (18.00 mmol) Chlorsulfonsäure so versetzt, daß die Temperatur bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Nun werden zu dieser Lösung 0.50 g (0.88 mmol) 3-Hydroxyechinenon 14 in 50 ml trockenen Pyridin gelöst gegeben. Man läßt den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und rührt solange, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Echinenon mehr nachweisen läßt (Laufmittel: Essigester/Methanol 85:15). Zur Aufarbeitung versetzt man den Ansatz mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung und extrahiert die wäßrige Lösung mit einem Methanol/Chloroform-Gemisch. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Pyridinresten mit Methanol dreimal ausgekocht und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Chloroform/Methanol (4:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.39 g (68 % der Theorie)

Schmelzpunkt: $178\text{ }^{\circ}\text{C}$

MS (70 eV)

m/z (%) = 691 (55) [M^+Na], 629 (5), 589 (5), 498 (9), 476 (18), 384 (9), 326 (100),
234 (69),

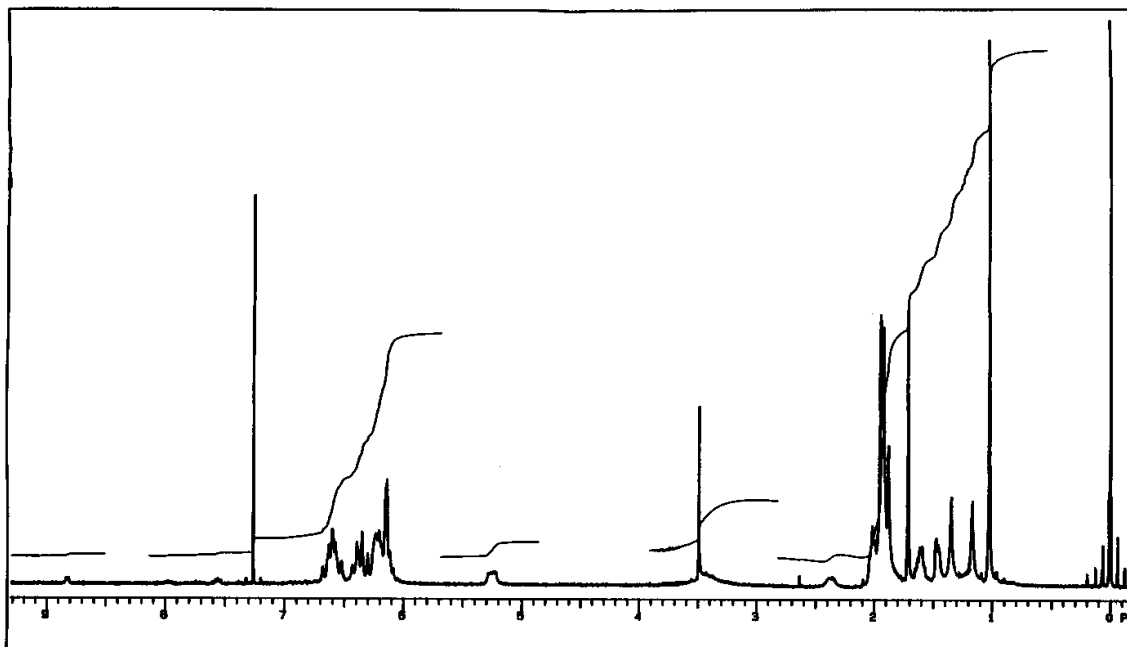


Abb. 74: ^1H -NMR von Echinon-3-sulfat (300 MHz)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ = 1.026 (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.168 (s, 3 H, C(16)-H), 1.347 (s, 3 H, C(17)-H),
1.441-1.482 (m, 2 H, C(2')-H), 1.575-1.653 (m, 2 H, C(3')-H), 1.717 (s, 3 H,
C(18')-H), 1.820 (m, 1 H, C(2)-H), 1.882 (s, 3 H, C(18)-H), 1.923 (s, 6 H, C(20,
20')-H), 1.948 (s, 6 H, C(19, 19')-H), 2.020 (t, 2 H, J = 6.4 Hz, C(4')-H), 2.343-
2.388 (m, 1 H, C(2)-H), 5.219-5.282 (m, 1 H, C(3)-H), 6.087-6.235 (m, 7 H, C(7,
7', 8', 10, 10', 14, 14')-H), 6.303-6.433 (m, 3 H, C(8, 12, 12')-H), 6.524-6.682 (m,
4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ = 12.543 (C-19), 12.769 (C-20, 20'), 12.868 (C-19'), 14.243 (C-18), 19.268 (C-3'),
21.793 (C-18'), 26.254 (C-17), 28.989 (C-16', 17'), 30.380 (C-16), 33.127 (C-4'),
34.276 (C-1'), 37.360 (C-1), 39.639 (C-2'), 50.837 (C-2), 58.463 (C-3), 123.314

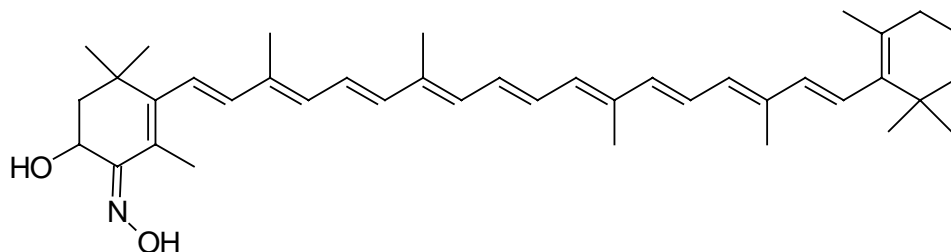
(C-7), 124.297 (C-11), 125.395 (C-7'), 126.788 (C-11'), 128.498 (C-5), 129.421 (C-5'), 129.749 (C-15'), 130.813 (C-10'), 130.961 (C-15), 132.337 (C-14'), 134.076 (C-14), 134.334 (C-9), 135.496 (C-10), 136.030 (C-9'), 136.257 (C-13, 13'), 137.134 (C-12'), 137.737 (C-8'), 137.899 (C-6'), 139.887 (C-12), 142.608 (C-8), 163.128 (C-6), 197.362 (C-4)

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3028 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2923, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1665 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1560 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1440, 1366 (C-H-Deformationsschwingung), 1241 (SO₂-Valenzschwingung Sulfate), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 5:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-hydroxyimino-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S)-Hydroxy-4-hydroxyimino- β,β -carotin (3-Hydroxyechinenonoxim) 37:



0.60 g (1.12 mmol) 3-Hydroxyechinenon 14 werden in 50 ml trockenen Pyridin gelöst und mit 0.74 g (10.61 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid versetzt. Man erhitzt die Lösung unter Argonatmosphäre eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abkühlung der Lösung wird der Ansatz auf 500 ml Wasser gegossen, wodurch das entstandene

Oxim **37** ausfällt. Man filtriert das Rohprodukt ab und trocknet es im Vakuum. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Methylenchlorid/Diethylether (10:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.46 g (75 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 195-196 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 582 (49) [M⁺+1], 581 (100) [M⁺], 566 (19), 560 (18), 454 (15),

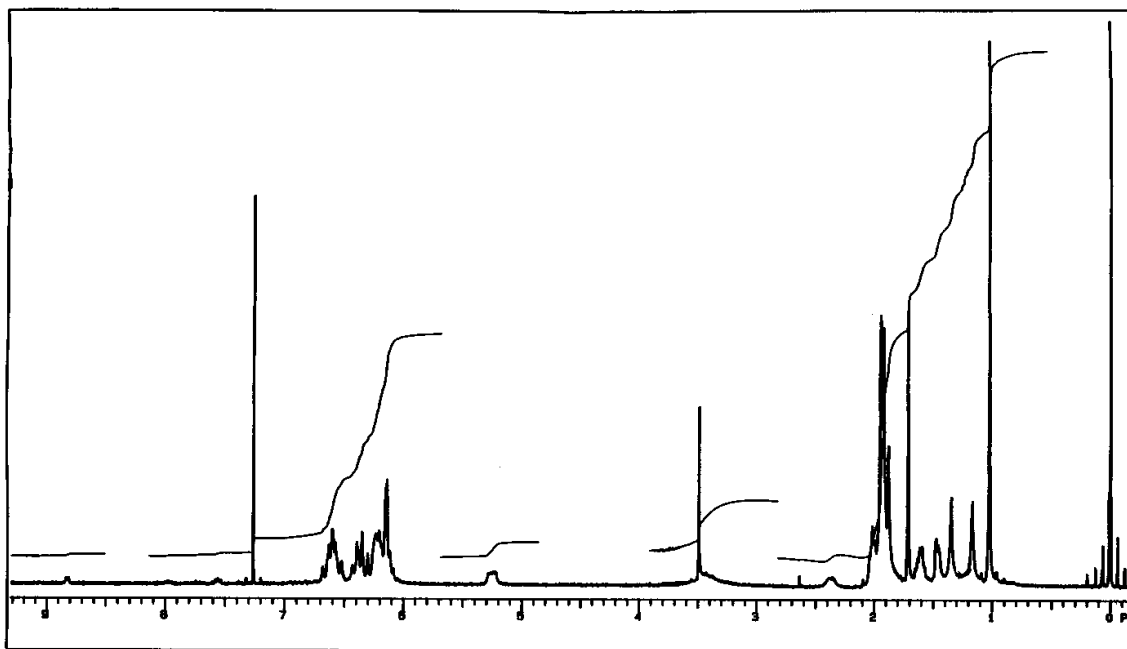


Abb. 75: ¹H-NMR von 3-Hydroxyechinenon-oxim (300 MHz)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, TMS):

δ = 1.014 (s, 9 H, C(16, 16', 17')-H), 1.217 (s, 3 H, C(17)-H), 1.421-1.455 (m, 2 H, C(2')-H), 1.621-1.688 (m, 2 H, C(3')-H), 1.688 (s, 3 H, C(18')-H), 1.891 (s, 3 H, C(18)-H), 1.925 (s, 3 H, C(19')-H), 1.942 (s, 3 H, C(20)-H), 1.974 (s, 3 H, C(19)-H), 2.005-2.021 (m, 4 H, C(2, 4')-H), 2.505 (s, 3 H, C(20')-H), 4.843 (dd, 1 H, J = 27.62, 5.16 Hz, C(3)-H), 6.156-6.239 (m, 4 H, C(7, 7', 8', 10')-H), 6.287-6.462 (m,

6 H, C(8, 10, 12, 12', 14, 14')-H), 6.617-7.023 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H), 11.317 (br. s, 1 H, C(4)-NOH)

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO-d₆, TMS):

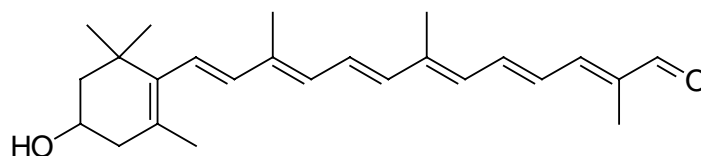
δ = 12.427 (C-19, 20), 12.508 (C-19', 20'), 15.080 (C-18), 18.645 (C-3'), 21.460 (C-18'), 28.735 (C-16', 17'), 29.239 (C-17), 29.451 (C-16), 32.517 (C-1), 33.773 (C-4'), 34.315 (C-1'), 39.935 (C-2'), 43.829 (C-2), 59.373 (C-3), 123.713 (C-7), 125.005 (C-11), 125.130 (C-11'), 125.946 (C-7'), 128.819 (C-5), 129.293 (C-5'), 130.218 (C-15'), 130.979 (C-15), 131.070 (C-10'), 132.504 (C-14'), 133.286 (C-14), 135.418 (C-9), 135.462 (C-10), 136.108 (C-9'), 136.334 (C-13), 136.215 (C-13'), 137.299 (C-12'), 137.433 (C-12), 137.985 (C-8'), 138.911 (C-6'), 147.237 (C-8), 156.892 (C-4), 156.973 (C-6),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3423 (O-H-Valenzschwingung), 3027 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2958, 2924, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1629 (C=N-Valenzschwingung Oxime), 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1443, 1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1068 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 6:

13-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-2,7,11-trimethyl-2,4,6,8,10,12-tridecahexaenal \equiv 3(R,S)-Hydroxy-12'-apo- β -carotin-12'-al 40:



4.0 g (7.7 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **28** und 1.3 g (7.7 mmol) C₁₀-Dialdehyd **18** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml absoluten Dichlormethan und 10 ml absoluten Methanol gelöst. Man tropft eine Lösung aus 0.6 g (11.6 mmol)

Natriummethanolat in 25 ml absoluten Methanol über einen Zeitraum von einer Stunde zu und rührt noch 6 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. (Diethylether/Dichlormethan 1:10)

Ausbeute: 1.7 g (60 % der Theorie); Lit.^[41]: 80-85 % der Theorie

Schmelzpunkt: 183 °C; Lit.^[41]: 185-187 °C

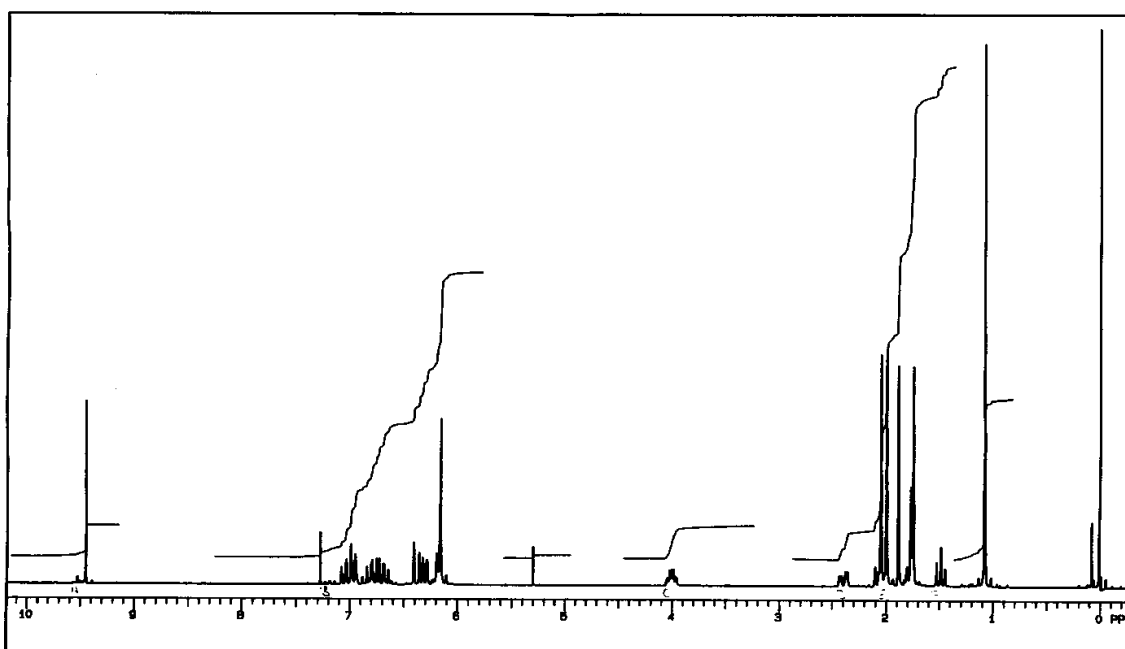


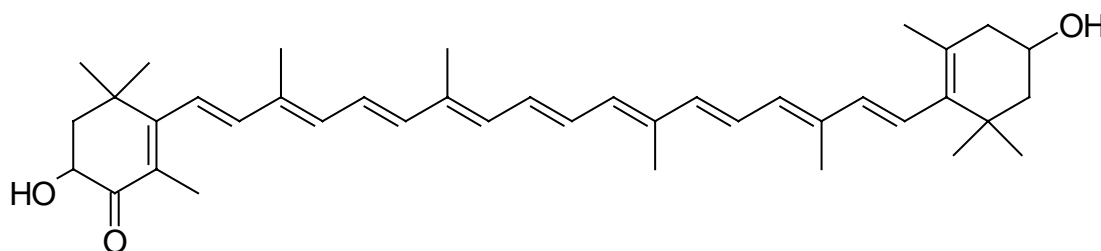
Abb. 76: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Hydroxy- β -C₂₅-Aldehyd (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.078$ (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.483 (t, 1 H, $J = 12.03$ Hz, C(2)-H), 1.742 (s, 3 H, C(18)-H), 1.757-1.778 (m, 1 H, C(2)-H), 1.882 (s, 3 H, C(20')-H), 1.992 (s, 3 H, C(19)-H), 2.045 (s, 3 H, C(20)-H), 2.094-2.138 (m, 1 H, C(4)-H), 2.393 (dd, 1 H, $J = 16.83, 5.70$ Hz, C(4)-H), 3.983-4.022 (m, 1 H, C(3)-H), 5.984-7.078 (m, 9 H, C(7, 8, 10, 11, 12, 14, 14', 15, 15')-H), 9.451 (s, 1 H, C(12')-H),

Versuch 7:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-18-[4(R,S)-hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S),3'(R,S)-Dihydroxy- β,β -carotin-4-on (Adonixanthin) **38:**



5.9 g (10.2 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **15** und 1.5 g (4.1 mmol) C₂₅-Aldehyd **40** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml absoluten Dichlormethan und 10 ml absoluten Methanol gelöst. Man tropft eine Lösung aus 0.8 g (15.3 mmol) Natriummethanolat in 25 ml absoluten Methanol über einen Zeitraum von zwei Stunden zu und rührt noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. (Diethylether/Dichlormethan 1:5). Bei der synthetisierten Substanz handelt es sich um ein Diastereomergemisch, das alle vier Diastereomeren (R,R'/ R,S'/ S,R'/ S,S') enthält. Eine Bestimmung bezüglich der prozentualen Zusammensetzung wurde nicht durchgeführt.

Ausbeute: 1.2 g (48 % der Theorie); Lit.^[41]: 45 % der Theorie

Schmelzpunkt: 180-181 °C; Lit.^[41]: 180-182 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 583 (21) [M⁺+1], 582 (50) [M⁺], 491 (13), 477 (5), 133 (35), 119 (60), 91 (100)

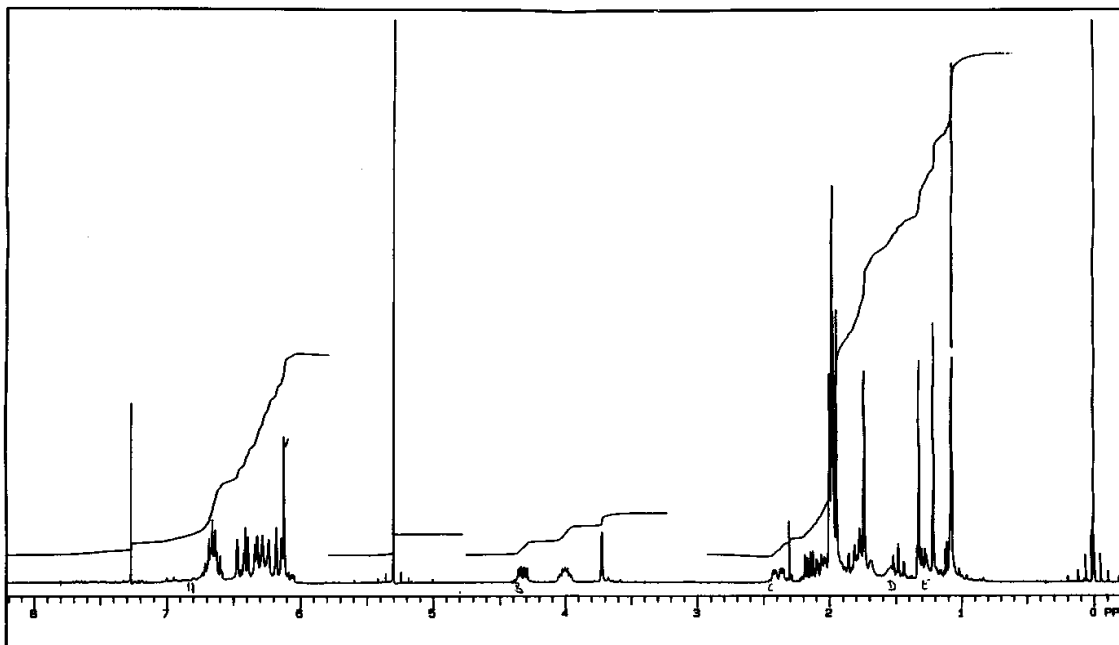


Abb. 77: $^1\text{H-NMR}$ von Adonixanthin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz/ CDCl_3/TMS)

$\delta = 1.07$ (s, 3 H, C(16'), 17')-H), 1.21 (s, 3 H, C(16)-H), 1.32 (s, 3 H, C(17)-H), 1.48 (t, 1 H, $J = 11.9$ Hz, C(2')-H), 1.74 (s, 3 H, C(18)-H), 1.77 (m, 1 H, C(2')-H), 1.81 (t, 1 H, $J = 10.0$ Hz, C(2)-H), 1.95 (s, 3 H, C(18)-H), 1.97 (s, 3 H, C(19')-H), 1.98 (s, 6 H, C(20, 20')-H), 2.00 (s, 3 H, C(19)-H), 2.05 (m, 1 H, C(4')-H), 2.15 (dd, 1 H, $J = 12.6, 5.7$ Hz, C(4')-H), 2.39 (dd, 1 H, $J = 17.4, 5.3$ Hz, C(2)-H), 3.72, (d, 1 H, $J = 2.0$ Hz, C(3)-OH), 3.98-4.02 (m, 1 H, C(3')-H), 4.33 (ddd, 1 H, $J = 13.3, 6.5, 1.3$ Hz, C(3)-H), 6.13 (s, 2 H, C(7', 8')-H), 6.16 (d, 1 H, $J = 11.5$ Hz, C(10')-H), 6.22 (d, 1 H, $J = 16.0$ Hz, C(7)-H), 6.28-6.47 (m, 6 H, C(8, 10, 12, 12', 14, 14')-H), 6.58-6.73 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

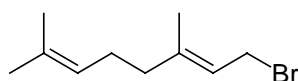
IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3484 (O-H-Valenzschwingung), 3029 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2924, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1657 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1560 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1446,

1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1074 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 965 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 8:

3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl-1-bromid 46:



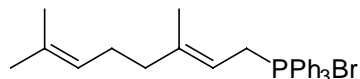
Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 61.8 g (0.3 mol) N-Bromsuccinimid in 1000 ml wasserfreien Dichlormethan werden unter Rühren und Argonatmosphäre in einem Zeitraum von 3 Minuten 30.6 ml (0.4 mol) Dimethylsulfid zugetropft. Nach der Zugabe wird die Lösung auf -25 °C gekühlt und eine Lösung aus 36.0 g (0.2 mol) Geraniol 45 in 100 ml wasserfreien Dichlormethan tropfenweise so zugegeben, daß die Temperatur bei -25 °C gehalten wird. Hiernach läßt man auf 0 °C erwärmen und rührt noch 3 Stunden nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit n-Hexan versetzt und auf 1000 ml Eiswasser gegossen. Man trennt die Phasen im Scheidetrichter voneinander ab. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über eine mit Kieselgel 60 gefüllte Fritte filtriert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 22.7 g (45 % der Theorie); Lit.^[67]:40 %

Siedepunkt: 50-52 °C/0,2 mbar; Lit.^[67]: 107 °C/1.6 mbar

¹H-NMR (300 MHz/CDCl₃/TMS):

δ = 1.60 (s, 3 H, C(16)-H), 1.68 (s, 3 H, C(17)-H), 1.73 (s, 3 H, C(18)-H), 2.07 (m, 4 H, C(3,4)-H), 4.02 (d, 2 H, *J* = 9 Hz, C(7)-H), 5.07 (t, 1 H, *J* = 1.2 Hz, C(6)-H), 5.07 (t, 1 H, *J* = 2.8 Hz, C(2)-H)

Versuch 9:**(3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl)-triphenylphosphoniumbromid 43:**

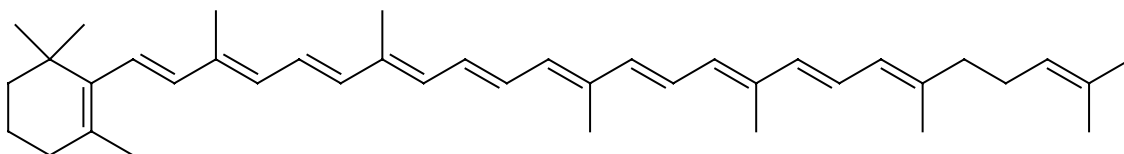
Man löst 22.0 g (0.1 mol) Geranylbromid 46 in 150 ml trockenem Dichlormethan und versetzt unter Stickstoffatmosphäre die Lösung mit 29.2 g (0.1 mol) Triphenylphosphin. Hiernach läßt man die Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Man entfernt das Dichlormethan am Rotationsverdampfer, löst den zähflüssigen Rückstand wieder in wenig Dichlormethan und tropft ihn langsam in Diethylether ein, wodurch das kristalline Produkt ausfällt. Das Phosphoniumsalz 43 wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 35.3 g (73 % der Theorie); Lit.^[67]: 76 %

Schmelzpunkt: 184 °C; Lit.^[68]: 188-189 °C

¹H-NMR (300 MHz/CDCl₃/TMS):

δ = 1.33 (s, 3 H, C(16)-H), 1.51 (s, 3 H, C(17)-H), 1.58 (s, 3 H, C(18)-H), 1.96 (m, 2 H, C(3)-H), 1.97 (m, 2 H, C(4)-H), 4.56 (dd, 2 H, J = 15 Hz, C(7)-H), 4.88 (t, 1 H, J = 1.4 Hz, C(2)-H), 5.15 (t, 1 H, J = 1.4 Hz, C(6)-H), 7.33-7.90 (m, 15 H, Phenyl-H)

Versuch 10:**3,7,12,16,20,24-Hexamethyl-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-pentacos-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,23-undecaen \equiv β,ψ -Carotin (γ -Carotin) 41:**

In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 0.80 g (2.13 mmol) C₃₀-Aldehyd **42** und 2.00 g (4.21 mmol) Geranylphosphoniumsalz **43** in 50 ml 1.2-Epoxybutan gelöst. Die Lösung wird 24 Stunden unter Rühren unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin wird das Epoxybutan soweit am Rotationsverdampfer entfernt, bis man auf die Hälfte eingengt hat. Das Reaktionsgemisch wird auf gekühltes, wasserfreies Methanol gegeben, woraufhin das Carotin ausfällt. Die Kristallisation wird über Nacht im Kühlschrank vervollständigt. Das Carotin wird abgesaugt und mit gekühltem Methanol gewaschen. Zur Reinigung wird das Carotin mit absoluten n-Hexan an Kieselgel 60 chromatographiert und nach Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0.50 g (57 % der Theorie); Lit.^[69]: 50 %

Schmelzpunkt: 149 °C; Lit.^[69]: 152-154 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 537 (7) [M⁺+1], 536 (15) [M⁺], 444 (4), 430 (4), 209 (3), 197 (4), 177 (7),
159 (9), 145 (10), 123 (20), 109 (27), 95 (30), 69 (60), 43 (100),

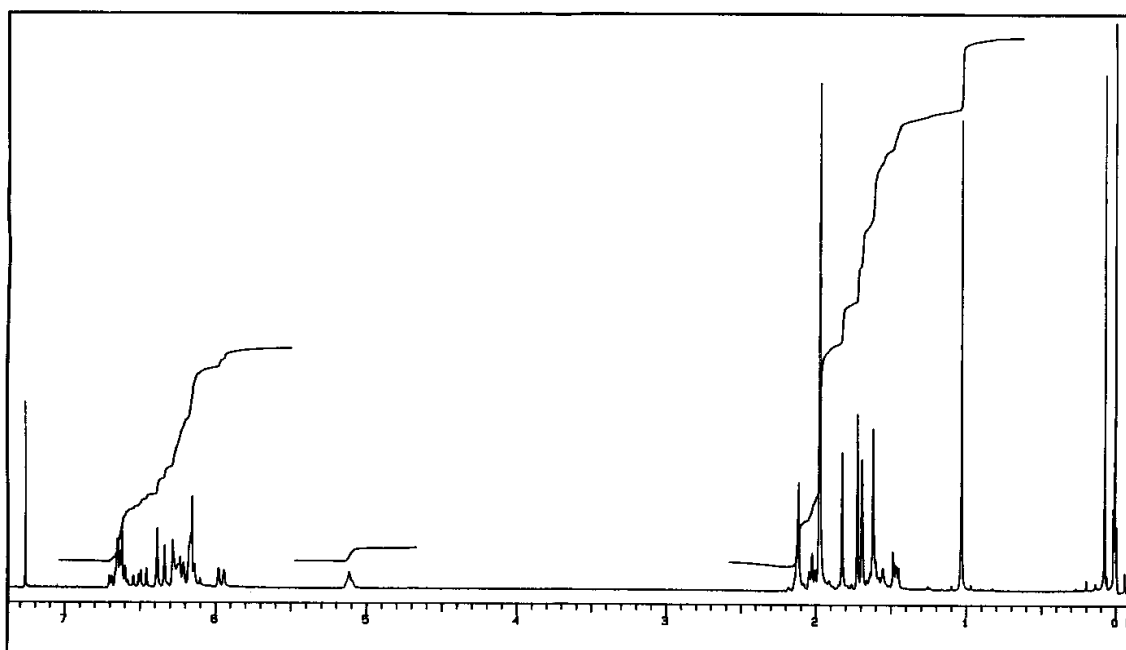


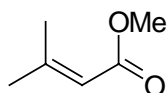
Abb. 78: ¹H-NMR von γ -Carotin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.029$ (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.446-1.484 (m, 2 H, C(2)-H), 1.551-1.596 (m, 2 H, C(3)-H), 1.616 (s, 3 H, C(17')-H), 1.689 (s, 3 H, C(16')-H), 1.719 (s, 3 H, C(18)-H), 1.819 (s, 3 H, C(18')-H), 1.971 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 2.020 (t, 2 H, $J = 6.04$ Hz, C(4)-H), 2.112 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 5.100-5.114 (m, 1 H, C(2')-H), 5.953 (d, 1 H, $J = 10.71$ Hz, C(5')-H), 6.132-6.157 (m, 4 H, C(7, 8, 10, 10')-H), 6.204-6.276 (m, 3 H, C(8', 14, 14')-H), 6.329 (d, 1 H, $J = 2.48$ Hz, C(12')-H), 6.379 (d, 1 H, $J = 2.47$ Hz, C(12)-H), 6.449-6.500 (m, 1 H, C(7')-H), 6.536-6.696 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H),

Versuch 11:

3-Methyl-2-butensäuremethylester 55:



200.2 g (2.0 mol) 3,3-Dimethylacrylsäure 54 werden in 320.4 g (10.0 mol) wasserfreien Methanol gelöst und nach Zugabe von 39.2 g (0.4 mol) konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß zum Rückfluß erhitzt. Hiernach wird der größte Teil des Methanols bei einer Ölbadtemperatur von nicht über 100 °C über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Zur Aufarbeitung werden der Reaktionsrückstand vorsichtig auf 1.5 l Eiswasser gegossen und die Phasen im Scheidetrichter voneinander abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer bei gelinden Vakuum (600 mbar) und der Rückstand fraktionierend im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 171.2 g (75 % der Theorie); Lit.^[70]: 77 % der Theorie

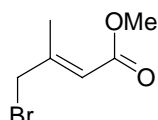
Siedepunkt: 37-38 °C/25 mbar; Lit.^[70]: 135-138 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz/ CDCl_3/TMS)

$\delta = 1.90$ (d, 3 H, $J = 1.3$ Hz, (E)- CH_3), 2.17 (d, 3 H, $J = 1.3$, (Z)- CH_3), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 5.68 (sept, 1 H, $J = 1.3$, =C-H)

Versuch 12:

4-Brom-3-methyl-2-butensäuremethylester 56:



171.2 g (1.5 mol) 3,3-Dimethylacrylsäuremethylester 55, 267.0 g (1.5 mol) N-Bromsuccinimid und 800 ml wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff werden in einen 2l Kolben mit Intensivkühler gegeben und nach Zugabe von 0.5 g Dibenzoylperoxid langsam zum Rückfluß erhitzt. Nach ungefähr eineinhalb Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlen, nutschts das an der Oberfläche schwimmende Succinimid ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Bromids erfolgt durch fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 223.0 g (77 % der Theorie); Lit.^[71]: 60-80 % der Theorie

Siedepunkt: 100-102 °C/20 mbar; Lit.^[71]: 84-89 °C/16 mbar

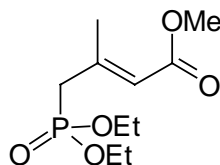
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz/ CDCl_3/TMS)

E-Bromid:

$\delta = 2.28$ (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz, CH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 3.95 (s, 2 H, CH_2Br), 5.97 (m, 1 H, =C-H)

Z-Bromid:

$\delta = 2.05$ (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz, CH_3), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 4.56 (s, 2 H, CH_2Br), 5.78 (m, 1 H, =C-H)

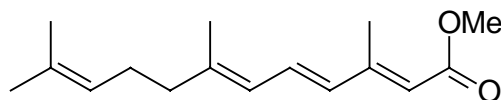
Versuch 13:**4-(Diethoxyphosphoryl)-3-methyl-2-butensäuremethylester 51:**

100.0 g (0.5 mol) 4-Brom-3-methyl-2-butensäuremethylester 56 und 129.1 g (0.8 mol) Triethylphosphit werden zusammen in einen Kolben mit einer 20 cm Vigreux-Kolonne und aufgesetzter Destillationsapparatur gegeben und langsam auf eine Ölbadtemperatur von ungefähr 90 °C erhitzt. Hierbei destilliert das sich bei der Reaktion bildende Ethylbromid ab. Man hält die Temperatur ca. 2 Stunden bei 90 °C. Zur Vertreibung des restlichen Ethylbromids und überschüssigen Triethylphosphits erhöht man anschließend die Ölbadtemperatur auf 140 °C und legt ein Wasserstrahlvakuum an. Zur Reinigung wird der blaßgelbe Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 115.4 g (89 % der Theorie); Lit.^[72]: 80 % der Theorie

Siedepunkt: 90-105 °C/0,02 mbar; Lit.^[72]: 99-108 °C/1,3 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 14:**3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraensäure-methylester 52:**

Zu einer gut gerührten Suspension aus 56.1 g (1.0 mol) fein gepulverten Kaliumhydroxid in 600 ml absoluten Tetrahydrofuran tropft man bei einer Temperatur

von 0 °C eine Lösung von 15.2 g (0.1 mol) Citral **50** und 50.1 g (0.2 mol) C₅-Esterphosphonat **51** in 300 ml absoluten Tetrahydrofuran zu und rührt 3 Stunden bei 0 °C nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf mit Diethylether verdünnt und auf halbkonzentrierte Natriumchloridlösung gegossen. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (60-80 °C)/Diethylether 7:3 als gelbliches Öl erhalten.

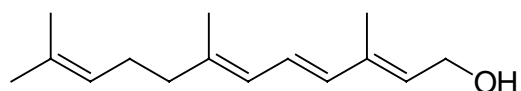
Ausbeute: 17.6 g (71 % der Theorie); Lit.^[49]: 82 % der Theorie

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.285 (t, 3 H, *J* = 7.11 Hz, -CH₂-CH₃), 1.613 (s, 3 H, C(17)-H), 1.688 (s, 3 H, C(16)-H), 1.848 (s, 3 H, C(18)-H), 2.107-2.191 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 2.042, 2.331 (2 s, 3 H, C(19)-H), 4.164 (q, 2 H, *J* = 7.11 Hz, -CH₂-CH₃), 5.088-5.155 (m, 1 H, C(2)-H), 5.614, 5.742 (2 s, 1 H, C(10)-H), 5.962, 6.067 (2 d, 1 H, *J* = 11.2 Hz, C(6)-H), 6.780-6.890 (m, 1 H, C(7)-H), 6.178, 7.649 (2 d, 1 H, *J* = 15.3 Hz, C(8)-H),

Versuch 15:

3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraenol (4,5-Didehydrofarnesol) **53**:



Zu einer Suspension aus 2.3 g (60.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml absoluten Diethylether tropft man bei 0 °C unter Eiskühlung eine Lösung aus 15.0 g

(60.4 mmol) Ester **52** in 100 ml absoluten Diethylether zu. Nach Zugabe erhitzt man noch 2 Stunden unter Rückfluß. Der Ansatz wird vorsichtig unter Eiskühlung mit Eiswasser hydrolysiert. Man löst durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den anorganischen Niederschlag wieder auf und trennt die Etherphase ab. Die wäßrige Phase wird dreimal mit ausgeethert. Die vereinigten Etherphasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man als gelbliches Öl mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 5:1.

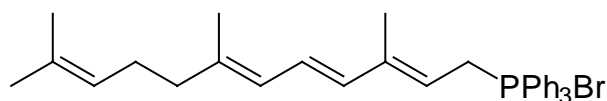
Ausbeute: 13.3 g (73 % der Theorie); Lit.^[73]: 92 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.443-1.473 (m, 1 H, C-OH), 1.612 (s, 3 H, C(17)-H), 1.684 (s, 3 H, C(16)-H), 1.802 (s, 3 H, C(18)-H), 1.835 (s, 3 H, C(19)-H), 2.069-2.210 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 4.283 (d, 2 H, *J* = 7.0 Hz, C(11)-H), 5.075-5.141 (m, 1 H, C(2)-H), 5.639 (t, 1 H, *J* = 7.0 Hz, C(10)-H), 5.906 (d, 1 H, *J* = 11.0 Hz, C(6)-H), 6.174 (d, 1 H, *J* = 15.4 Hz, C(8)-H), 6.419-6.528 (m, 1 H, C(7)-H),

Versuch 16:

(3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraenyl)-triphenylphosphoniumbromid 48:



10.0 g (45.4 mmol) Didehydrofarnesol **53** und 23.4 g (68.1 mmol) Triphenylphosphoniumbromid werden in 250 ml absoluten Methanol gelöst und 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Methanol am Rotationsverdampfer. Man löst den Rückstand in wenig Dichlormethan

und tropft ihn langsam in Diethylether ein, wodurch das Phosphoniumsalz kristallin ausfällt. Das Phosphoniumsalz **48** wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.8 g (68 % der Theorie)

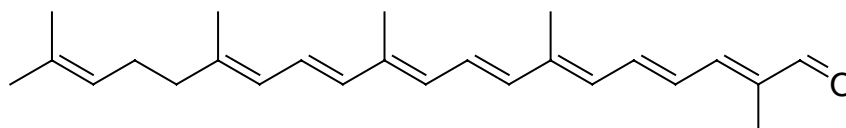
Schmelzpunkt: 204-205 °C; Lit.^[74]: 206 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.45 (s, 3 H, C(19)-H), 1.59 (s, 3 H, C(17)-H), 1.66 (s, 3 H, C(16)-H), 1.79 (s, 3 H, C(18)-H), 2.04-2.20 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 4.80 (dd, 2 H, J = 16.1, 7.9 Hz, C(11)-H), 5.01-5.09 m(,1 H, C(2)-H), 5.33 (m, 1 H, C(10)-H), 5.81 (d, 1 H, J = 11.0 Hz, C(6)-H), 6.02-6.44 (m, 2 H, C(7, 8)-H), 7.65-7.90 (m, 15 H, Phenyl-H),

Versuch 17:

2,7,11,15,19-Pentamethyl-2,4,6,8,10,12,14,18-icosaoctenal \equiv **12'-Apo- ψ -carotin-12'-al** **49**:



1.56 g (2.85 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **48** und 0.47 g (2.85 mmol) C₁₀-Dialdehyd **18** werden in 100 ml trockenen Methanol gelöst. Unter Argonatmosphäre tropft man über einen Zeitraum von zwei Stunden eine Lösung aus 0.31 g (5.70 mmol) Natriummethanolat in 25 ml Methanol zu und rührt 48 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der Reaktionsansatz wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.20 g (20 % der Theorie)

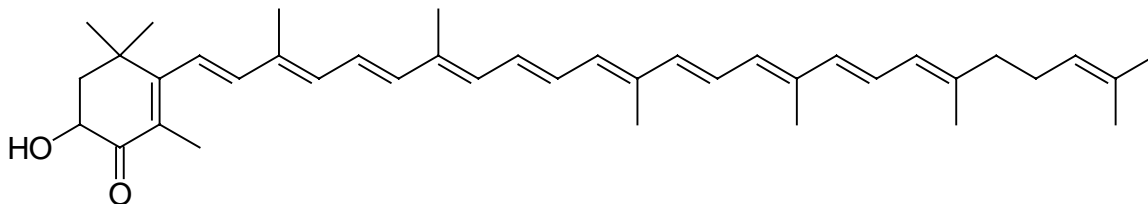
Schmelzpunkt: 103 °C; Lit.^[75]: 105 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.62 (s, 3 H, C(17)-H), 1.69 (s, 3 H, C(16)-H), 1.83 (s, 3 H, C(18)-H), 1.88 (s, 3 H, C(20')-H), 1.99 (s, 3 H, C(19)-H), 2.04 (s, 3 H, C(20)-H), 2.10-2.15 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 5.09-5.12 (m, 1 H, C(2)-H), 5.96 (d, 1 H, *J* = 10.9 Hz, C(6)-H), 6.20-7.03 (m, 9 H, C(7, 8, 10, 11, 12, 14, 14', 15, 15')-H), 9.45 (s, 1 H, -CHO),

Versuch 18:

3,7,12,16,20,24-Hexamethyl-1-[4(R,S)-hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-pentacos-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,23-undecaen ≡ **3(R,S)-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on 47**:



0.20 g (0.57 mmol) C₂₅-Aldehyd **49** und 0.82 g (1.43 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **15** werden in 50 ml trockenen Dichlormethan gelöst und mit 10 ml trockenen Methanol versetzt. Unter Argonatmosphäre tropft man über einen Zeitraum von drei Stunden eine Lösung aus 0.95 g (1.71 mmol) Natriummethanolat in 20 ml trockenen Methanol zu und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der Reaktionsansatz wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethylether (10:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.15 g (45 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 170 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 567 (19) [M⁺+1], 566 (38) [M⁺], 497 (2), 391(4), 307 (4), 289 (6), 235 (21),
77 (92), 69 (100)

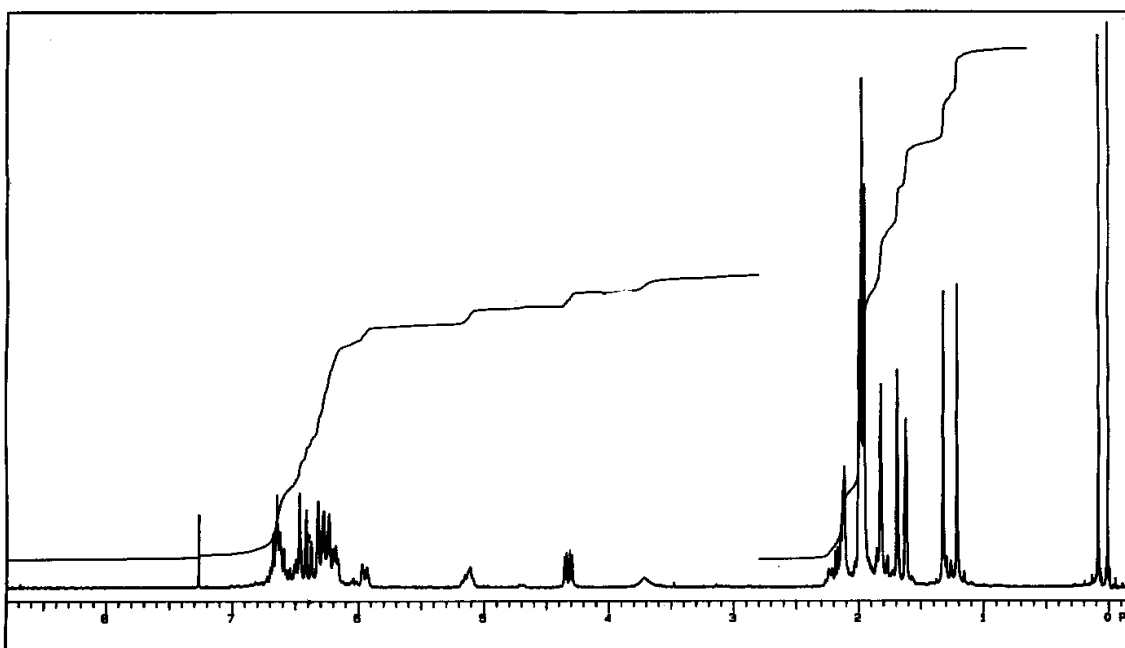


Abb. 79: ¹H-NMR von 3-Hydroxy-β,ψ-carotin-4-on (300 MHz)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.209 (s, 3 H, C(16)-H), 1.319 (s, 3 H, C(17)-H), 1.615 (s, 3 H, C(17')-H), 1.687 (s, 3 H, C(16')-H), 1.771 (d, 1 H, *J* = 6.07 Hz, C(2)-H), 1.819 (s, 3 H, C(18')-H), 1.949 (s, 6 H, C(18, 19')-H), 1.974 (s, 6 H, C(20, 20')-H), 1.993 (s, 3 H, C(19)-H), 2.111-2.139 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 2.171 (d, 1 H, *J* = 5.68 Hz, C(2)-H), 3.692-3.731 (br. s, 1 H, C(3)-OH), 4.320 (dd, 1 H, *J* = 5.60, 13.87 Hz, C(3)-H), 5.101-5.153 (m, 1 H, C(2')-H), 5.949 (d, 1 H, *J* = 10.23 Hz, C(6')-H), 6.161-6.195 (m, 1 H, C(10')-H), 6.229-6.270 (m, 3 H, C(7, 8', 14')-H), 6.317 (m, 2 H, C(10, 14)-H), 6.371 (m, 1

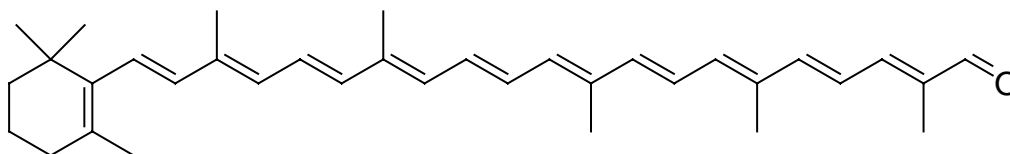
H, C(12')-H), 6.411 (m, 1 H, C(8)-H), 6.465 (m, 1 H, C(12)-H), 6.491 (t, 1 H, $J = 4.12$ Hz, C(7')-H), 6.560-6.695 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H),

$^{13}\text{H-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.551$ (C-19), 12.778 (C-20), 12.882 (C-20'), 12.911 (C-19'), 14.009 (C-18), 16.959 (C-18'), 17.704 (C-17'), 25.705 (C-16'), 26.133 (C-17), 26.667 (C-3'), 30.729 (C-6), 36.774 (C-1), 40.227 (C-4'), 45.377 (C-2), 69.166 (C-3), 123.073 (C-7), 123.922 (C-2'), 124.207 (C-11), 124.946 (C-7'), 125.518 (C-11'), 125.704 (C-6'), 126.706 (C-5), 129.712 (C-15'), 131.030 (C-15'), 131.464 (C-10'), 131.698 (C-1'), 132.419 (C-14'), 134.165 (C-14), 134.247 (C-9), 135.052 (C-8'), 135.331 (C-10), 135.991 (C-9'), 136.433 (C-13), 137.182 (C-13'), 137.209 (C-12'), 139.601 (C-5'), 139.885 (C-12), 142.435 (C-8), 162.222 (C-6), 200.355 (C-4);

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3480 (O-H-Valenzschwingung), 3030 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2962, 2918 (C-H-Valenzschwingung), 1662 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1556 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1455, 1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1074 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 19:**2,6,10,15,19-Pentamethyl-21-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-****2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-henicosa-decaenal \equiv 4'-Apo- β -carotin-4'-al****(β -C₃₅-Aldehyd) 55:**

1.30 g (3.12 mmol) β -C₃₀-Aldehyd **42** und 2.90 g (6.24 mmol) C₅-Acetal-Phosphoniumsalz **44** werden in 150 ml trockenen Dichlormethan gelöst und mit 20 ml trockenen Methanol versetzt. Unter Argonatmosphäre wird eine Lösung aus 0.50 g (9.33 mmol) Natriummethanolat in 40 ml trockenen Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Zur Deacetalisierung wird der Rückstand in 150 ml technischen Aceton gelöst, mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.92 g (61 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 145 °C, Lit.^[76]: 148-149 °C

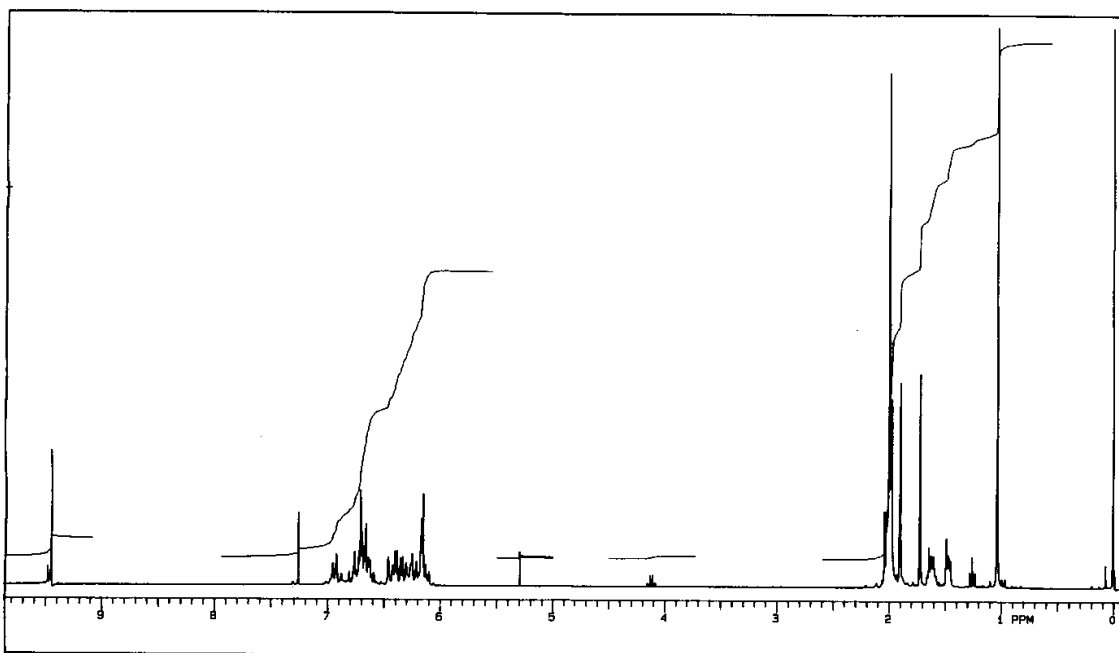


Abb. 80: $^1\text{H-NMR}$ von $\beta\text{-C}_{35}$ -Aldehyd (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ -(300 MHz, CDCl_3 , TMS):

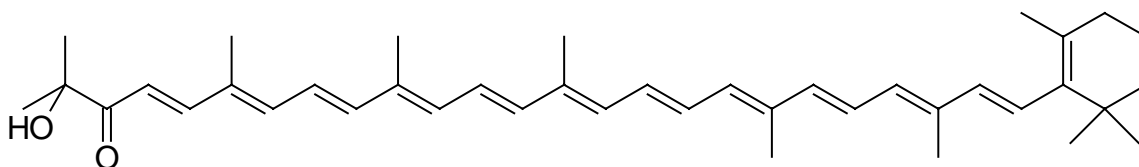
$\delta = 1.032$ (s, 6 H, C(20, 21)-H), 1.449-1.487 (m, 2 H, C(2)-H), 1.577-1.657 (m, 2 H, C(3)-H), 1.722 (s, 3 H, C(22)-H), 1.898 (s, 3 H, C(24')-H), 1.975 (s, 3 H, C(23)-H), 1.998 (s, 9 H, C(24, 25, 25')-H), 2.022-2.042 (m, 2 H, C(4)-H), 6.098-6.956 (m, 15 H, C(7, 8, 10, 11, 12, 14, 14', 15, 15', 16, 16', 18, 18', 19, 19')-H), 9.448 (s, 1 H, CHO),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925, 2862 (C-H-Valenzschwingung), 1670 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Aldehyde), 1608 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1458, 1398 (C-H-Deformationsschwingung), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 20:

2,6,10,14,19,23-Hexamethyl-2-hydroxy-25-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-pentacos-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24-undecaen-3-on \equiv **1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β , ψ -carotin-2'-on (2'Dehydroplectanixanthin) 54:**



0.69 g (1.44 mmol) C₃₅-Aldehyd **55** und 1.10 g (10.77 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbutanon **56** werden in 70 ml trockenen Dichlormethan gelöst. Unter Argonatmosphäre gibt man im Abstand von 45 Minuten dreimal 0.5 ml einer 10 %igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung zu. Nun wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird der Ansatz mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethylether (15:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.51 g (62 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 168 °C; Lit.^[79]: 169-170 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 568 (10) [M⁺+1], 567 (22) [M⁺], 461 (36), 402 (2), 243 (3), 209 (5), 197 (5), 159 (11), 145 (19), 119 (21), 106 (65), 91 (100),

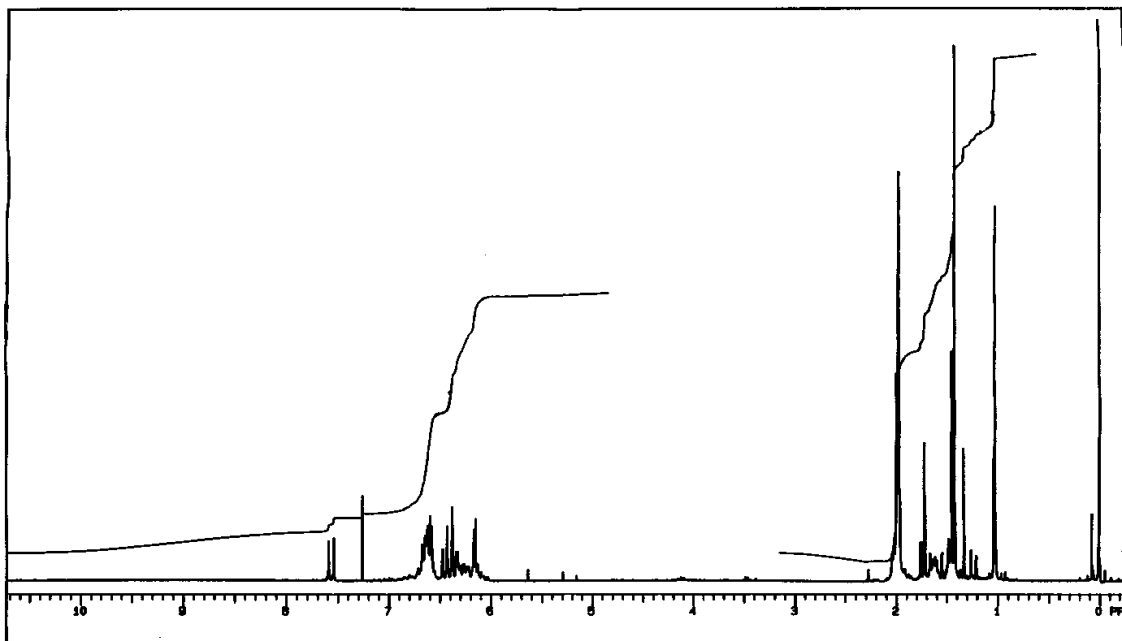


Abb. 81: $^1\text{H-NMR}$ von 1'-Hydroxy-3',4'-didehydro- β,ψ -carotin-2'-on (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.031$ (s, 6 H, C(16', 17')-H), 1.425 (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.453 (s, 3 H, C(18)-H), 1.465-1.485 (m, 2 H, C(2')-H), 1.597-1.667 (m, 2 H, C(3')-H), 1.720 (s, 3 H, C(18')-H), 1.979 (s, 6 H, C(19', 20')-H), 1.997 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 2.022-2.042 (m, 2 H, C(4')-H), 4.159 (s, 1 H, OH) 6.132-6.167 (m, 3 H, C(7', 8', 10') 6.222-6.334 (m, 3 H, C(12', 14, 14')-H), 6.376-6.474 (m, H, C(3, 10, 12)-H) 6.571-6.679 (m, 8 H, C(6, 7, 8, 8', 11, 11', 15, 15')-H), 7.567 (d, 1 H, $J = 15.1$ Hz, C(4)-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.690$ (C-18), 12.746 (C-19), 12.780 (C-20, 20'), 12.865 (C-19'), 19.251 (C-3'), 21.778 (C-18'), 26.750 (C-16, 17), 28.976 (C-16', 17'), 33.112 (C-4'), 34.262 (C-1'), 39.628 (C-2'), 75.237 (C-1), 116.003 (C-3), 123.561 (C-7), 124.590 (C-11), 125.471 (C-11'), 126.836 (C-7'), 129.435 (C-5'), 129.627 (C-15), 129.926 (C-15'), 130.797 (C-10'), 132.307 (C-14'), 132.993 (C-5), 134.372 (C-14), 135.348 (C-9), 136.067 (C-9'), 136.234 (C-10), 136.323 (C-13'), 136.361 (C-13), 137.276 (C-12'),

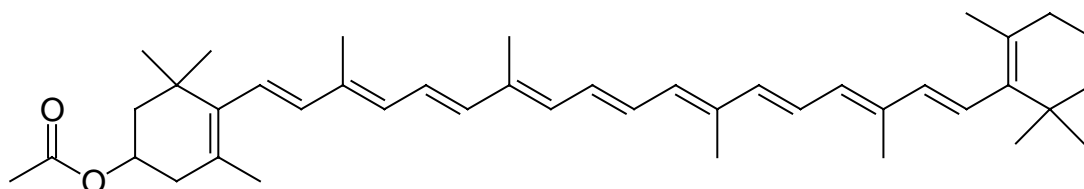
137.700 (C-8'), 137.870 (C-6'), 140.096 (C-12), 142.552 (C-6), 143.308 (C-8),
149.996 (C-4), 202.317 (C-2),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3450 (O-H-Valenzschwingung), 3030(=C-H-Valenzschwingung Olefine),
2922, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1656 (C=O-Valenzschwingung
 α,β -ungesättigte Ketone), 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1440,
1364 (C-H-Deformationsschwingung), 1071 (C-O-Valenzschwingung
Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 21:

1-[4(R,S)-Acetoxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv 3(R,S)-Acetoxy- β,β -carotin (Cryptoxanthinacetat) 57:



Man löst 0.70 g (1.27 mmol) Cryptoxanthin 24 in 40 ml trockenen Pyridin und kühlt die Lösung mittels Eis-/Kochsalzbad auf 0 °C ab. Unter Stickstoffatmosphäre werden 2.00 g (25.32 mmol) Acetylchlorid so zugetropft, daß die Innentemperatur bei 0 °C gehalten wird. Nach beendiger Zugabe rührt man noch ca. zwei Stunden bei 0 °C nach (DC-Kontrolle: Methylchlorid/Diethylether 5:1). Man gießt den Ansatz auf 500 ml Wasser, wodurch das Acetat ausfällt. Das Acetat wird abgenutscht und mit Wasser zur weitestgehenden Entfernung des Pyridins nachgewaschen. Das Acetat wird in Dichlormethan gelöst und mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Zur Reinigung wird das Acetat 57 mit einem

Lösungsmittelgemisch aus Methylenchlorid und Diethylether (5:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.59 g (78 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 144 °C; Lit.^[66]: 143 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 595 (47) [M⁺+1], 594 (100) [M⁺], 502 (23), 488 (6), 267 (14), 209 (12), 119 (46), 69 (61),

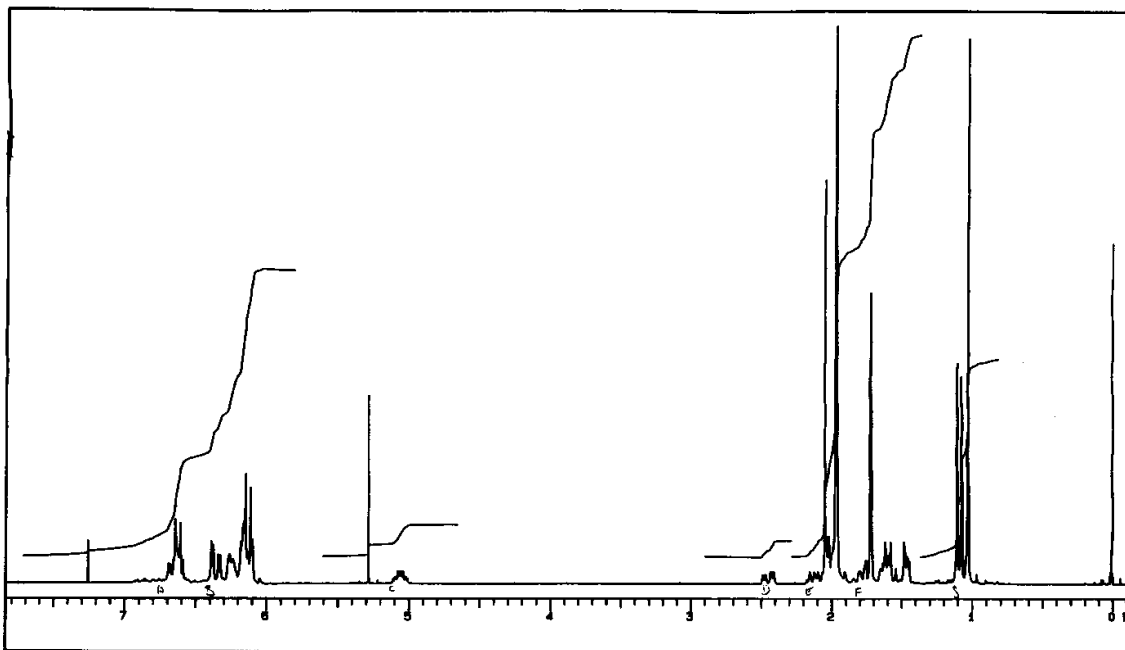


Abb. 82: ¹H-NMR von Cryptoxanthinacetat (300 MHz)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.029 (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.075 (s, 3 H, C(16)-H), 1.107 (s, 3 H, C(17)-H), 1.445-1.483 (m, 2 H, C(2')-H), 1.581-1.653 (m, 2 H, C(3')-H), 1.720 (s, 6 H, C(18, 18')-H), 1.751-1.808 (m, 2 H, C(2)-H), 1.967 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 1.987-2.018 (m, 2 H, C(4')-H), 2.045 (s, 3 H, CH₃-CO), 2.107 (dd, 1 H, J = 9.37,

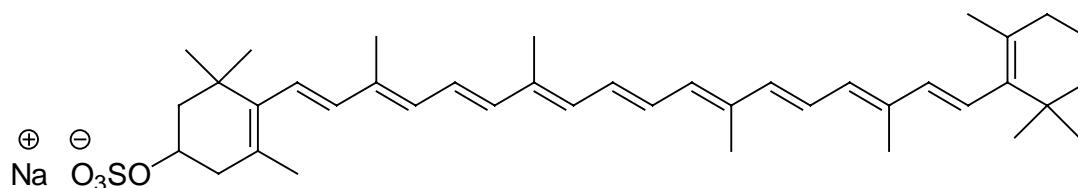
16.79 Hz, C(4)-H), 2.447 (dd, 1 H, $J = 5.48, 17.26$ Hz, C(4)-H), 5.020-5.098 (m, 1 H, C(3)-H), 6.112-6.176 (m, 6 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10')-H), 6.212-6.259 (m, 2 H, C(14, 14')-H), 6.330 (d, 1 H, $J = 4.33$ Hz, C(12')-H), 6.380 (d, 1 H, $J = 4.34$ Hz, C(12)-H), 6.589-6.692 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.733$ (C-19), 12.753 (C-20), 12.809 (C-19', 20'), 19.256 (C-3'), 21.413 (C-21), 21.483 (C-18'), 21.768 (C-18), 25.508 (C-17), 28.969 (C-16', 17'), 29.998 (C-16), 33.097 (C-4'), 34.255 (C-1'), 36.677 (C-1), 38.444 (C-4), 39.623 (C-2'), 44.011 (C-2), 68.397 (C-3), 124.781 (C-7'), 125.067 (C-11), 125.188 (C-11'), 125.570 (C-7), 126.628 (C-5), 129.330 (C-5'), 130.144 (C-15), 130.841 (C-10'), 131.473 (C-10), 132.693 (C-14), 135.453 (C-9), 135.994 (C-9'), 136.292 (C-13'), 132.383 (C-14'), 129.894 (C-15'), 136.541 (C-13), 137.194 (C-12'), 137.669 (C-8'), 137.752 (C-12), 137.828 (C-6'), 137.880 (C-6), 138.672 (C-8), 170.750 (C-22),

Versuch 22:

1-[4(R,S)-Sulfoxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen-Natriumsalz \equiv
3(R,S)-Sulfoxy- β,β -carotin (Cryptoxanthin-3-sulfat) 58:



Zur Bildung des Pyridinium-Schwefeltrioxid-Komplexes **35** werden 30 ml trockenes Pyridin mittels Eis/Kochsalzbad auf eine Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ herunter gekühlt und unter Argonatmosphäre vorsichtig tropfenweise mit 2.10 g (18.0 mmol) Chlorsulfonsäure so versetzt, daß die Temperatur bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird. Nun werden zu dieser Lösung 0.50 g (0.90 mmol) Cryptoxanthin **24** in 40 ml trockenen Pyridin

gelöst gegeben. Man läßt den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und rührt solange, bis sich dünn-schichtchromatographisch kein Cryptoxanthin mehr nachweisen läßt (Laufmittel: Essigester/Methanol 85:15) (2.5 Stunden). Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf Wasser gegossen, mit 10 %iger Natronlauge auf pH=9 eingestellt und die wäßrige Lösung mit einem Methanol/Chloroform-Gemisch extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Pyridinresten mit Methanol dreimal ausgekocht und im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit Chloroform/Methanol (3:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.36 g (60 % der Theorie)

Schmelzpunkt: Zersetzung > 180 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 678 (17) [M⁺+Na], 632 (2), 654 (4), 534 (7), 479 (8), 330 (23), 329 (100),
234 (56),

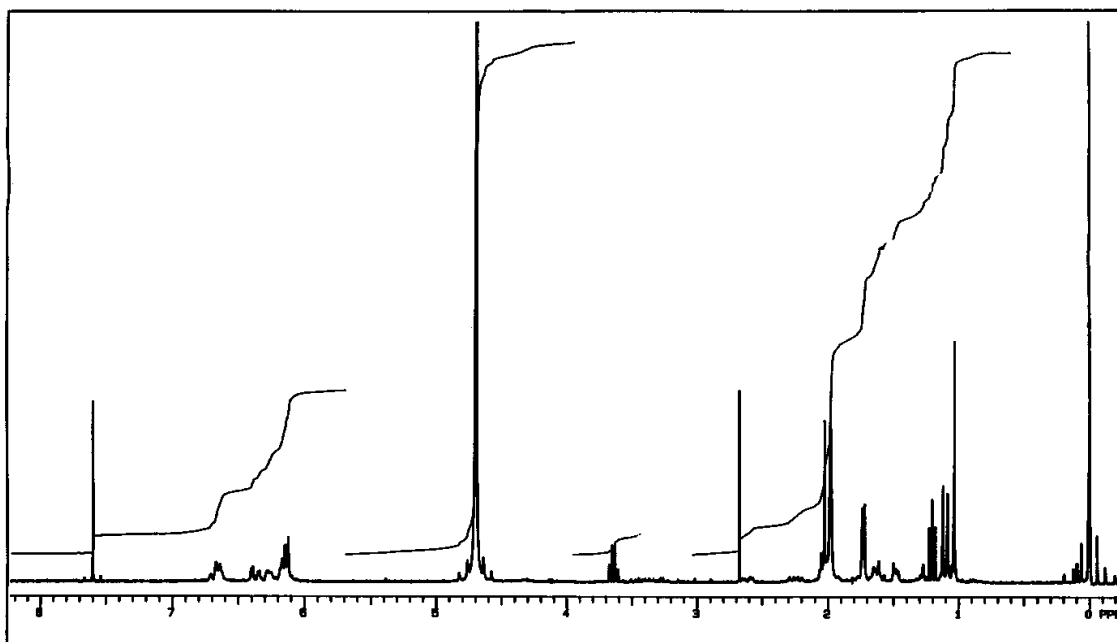


Abb. 83: ¹H-NMR von Cryptoxanthin-3-sulfat (300 MHz)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CD₃OD, TMS):

δ = 1.034 (s, 6 H, C(16′, 17′)-H), 1.086 (s, 3 H, C(16)-H), 1.122 (s, 3 H, C(17)-H), 1.471 (m, 2 H, C(2′)-H), 1.610-1.652 (m, 3 H, C(2, 3′)-H), 1.720 (s, 3 H, C(18′)-H), 1.739 (s, 3 H, C(18)-H), 1.983 (s, 6 H, C(19′, 20′)-H), 2.028 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 2.053(t, 2 H, *J* = 3.3 Hz, C(4′)-H), .2.595 (dd, 1 H, *J* = 16.68, 4.40 Hz, C(4)-H), 6.122-6.180 (m, 6 H, C(7, 7′, 8, 8′, 10, 10′)-H), 6.253-6.290 (m, 2 H, C(14, 14′)-H), 6.346 (d, 1 H, *J* = 3.8 Hz, C(12′)-H), 6.396 (d, 1 H, *J* = 3.7 Hz, C(12)-H), 6.628-6.708 (m, 4 H, C(11, 11′, 15, 15′)-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, CD₃OD, TMS):

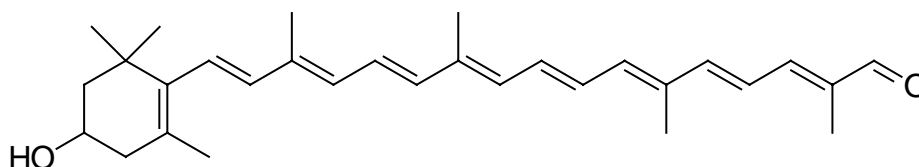
δ = 12.877 (C-19, 20), 12.902 (C-19′, 20′), 19.731 (C-3′), 21.691 (C-18′), 21.929 (C-18), 28.723 (C-17), 29.219 (C-16′, 17′), 30.355 (C-16), 33.515 (C-4′), 34.708 (C-1′), 37.458 (C-1), 39.936 (C-2′), 40.125 (C-2), 40.291 (C-4), 74.243 (C-3), 125.320 (C-11), 125.558 (C-11′), 125.690 (C-7), 126.158 (C-5), 127.108 (C-7′), 129.711 (C-5′), 130.380 (C-15′), 130.503 (C-15), 130.706 (C-10′), 131.436 (C-10), 132.980 (C-14′), 133.261 (C-14), 135.754 (C-9), 136.347 (C-9′), 136.834 (C-13′), 136.930 (C-13), 137.035 (C-12′), 137.794 (C-12), 138.247 (C-8′), 138.321 (C-8), 138.395 (C-6), 138.457 (C-6′)

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3027 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2923 (C-H-Valenzschwingung), 1630, 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1447, 1362 (C-H-Deformationsschwingung), 1211 (SO₂-Valenzschwingung Sulfate), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 23:

17-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-2,6,11,15-tetramethylheptadeca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaenal \equiv **3(R,S)-Hydroxy-8'-apo- β -carotin-8'-al (β -Citraurin) 61:**



1.00 g (2.73 mmol) 3-Hydroxy- β -C₂₅-Aldehyd **40** und 2.79 g (5.45 mmol) C₅-Acetalphosphoniumsalz **44** werden unter Argonatmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml trockenen Dichlormethan und 10 ml trockenen Methanol gelöst. Über einen Zeitraum von drei Stunden tropft man eine Lösung aus 0.44 g (8.17 mmol) Natriummethanolat in 20 ml trockenen Methanol bei Raumtemperatur zu und rührt noch 16 Stunden nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Deacetalisierung wird der Rückstand in 150 ml technischen Aceton gelöst, mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan/Diethylether-Gemisch (4:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.66 g (56 % der Theorie); Lit.^[37]: 69 %

Schmelzpunkt: 144-146 °C; Lit.^[37]: 146 °C

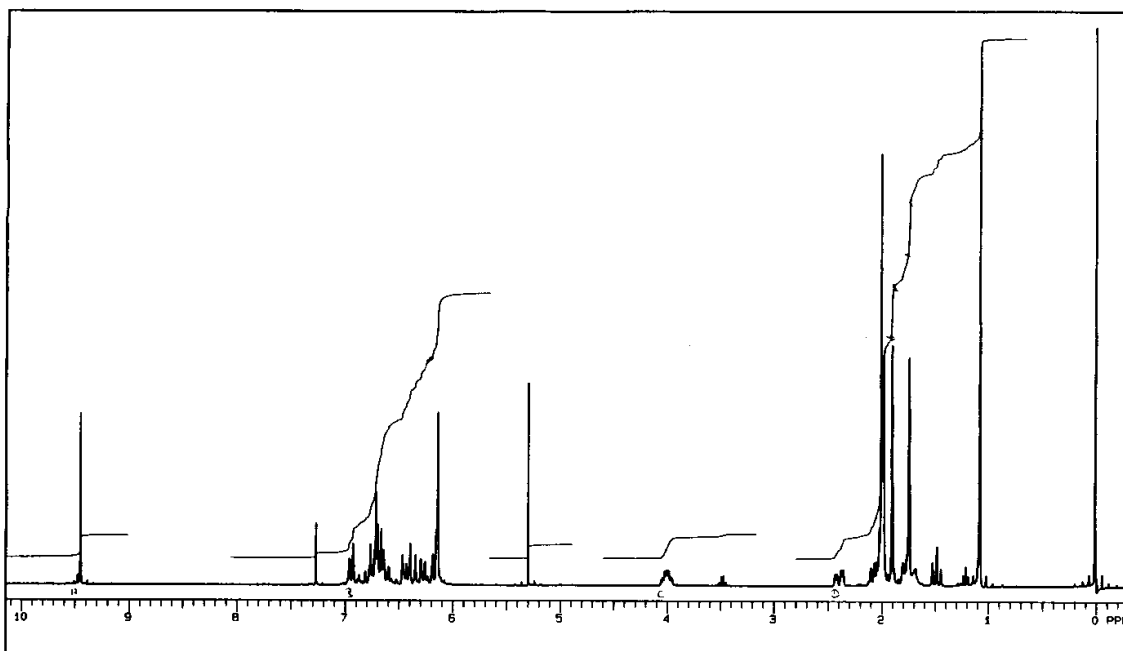


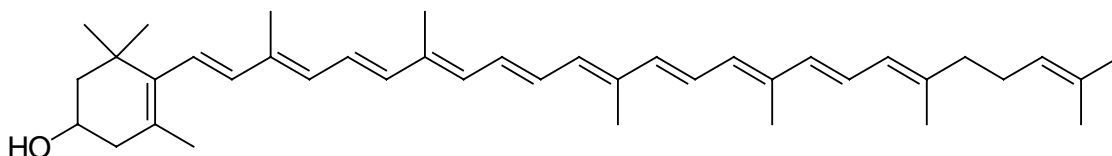
Abb. 84: $^1\text{H-NMR}$ von β -Citraurin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.07$ (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.48 (t, 1 H, $J = 11.9$ Hz, C(2)-H), 1.74 (s, 3 H, C(18)-H), 1.77 (t, 1 H, $J = 6.6$ Hz, C(2)-H), 1.90 (s, 3 H, C(19')-H), 1.98 (s, 1 H, C(19)-H), 2.00 (s, 6 H, C(20, 20')-H), 2.04 (t, 1 H, $J = 6.6$ Hz, C(4)-H), 2.39 (dd, 1 H, $J = 17.1, 5.5$ Hz, C(4)-H), 3.96-4.02 (m, 1 H, C(3)-H), 6.14-6.87 (m, 11 H, C(7, 8, 10, 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H), 6.94 (d, 1 H, $J = 10.7$ Hz, C(10')-H), 9.45 (s, 1 H, C(8')-H),

Versuch 24:

3,7,12,16,20,24-Hexamethyl-1-[4(R,S)-hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-pentacos-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,23-undecaen \equiv 3(R,S)-Hydroxy- β,ψ -carotin (Rubixanthin) **60:**



In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 1.20 g (2.77 mmol) C₃₀-Aldehyd **61** und 2.66 g (5.55 mmol) Geranylphosphoniumsalz **43** in einem Gemisch aus 100 ml trockenen Dichlormethan und 10 ml trockenen Methanol gelöst. Über einen Zeitraum von drei Stunden wird eine Lösung aus 0.45 g (8.33 mmol) Natriummethanolat in 20 ml trockenen Methanol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und die Phasen im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan/Diethylether (7:1) an Kieselgel 60 chromatographiert und nach Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0.80 g (52 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 153 °C; Lit.^[75]: 155-156 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 553 (18) [M⁺+1], 552 (17) [M⁺], 486 (7), 460 (14), 446 (35), 377 (6), 285 (7), 91 (100),

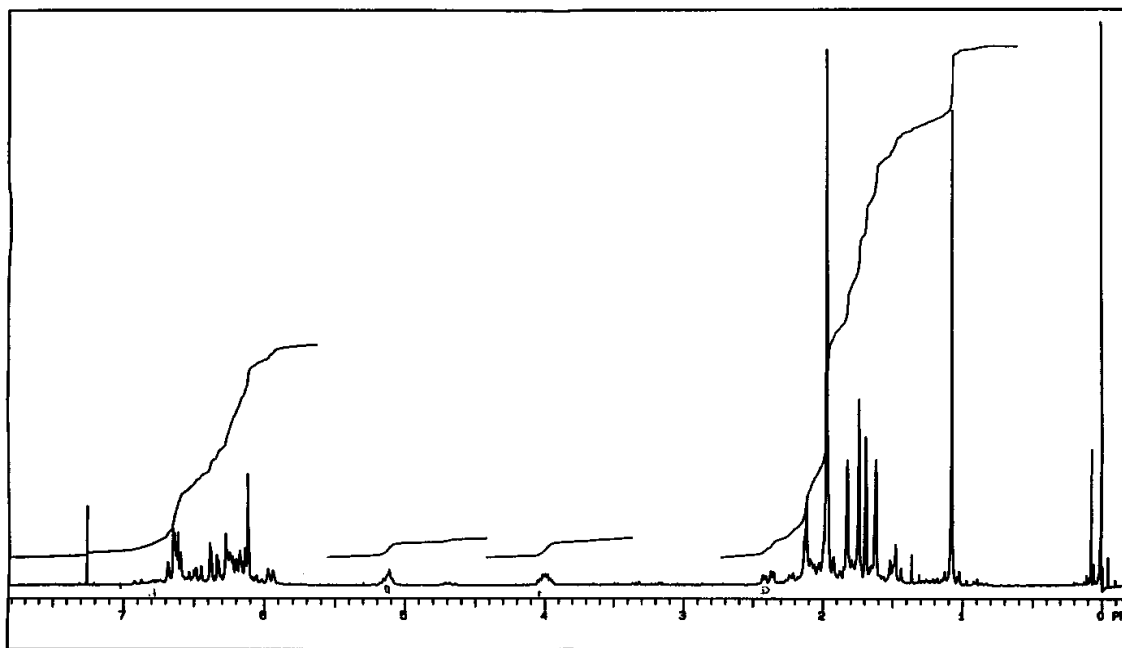


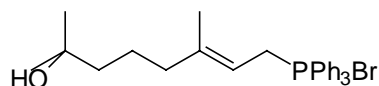
Abb. 85: $^1\text{H-NMR}$ von Rubixanthin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.072$ (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.435-1.515 (m, 2 H, C(2)-H), 1.615 (s, 3 H, C(17')-H), 1.688 (s, 3 H, C(16')-H), 1.735 (s, 3 H, C(18)-H), 1.819 (s, 3 H, C(18')-H), 1.967 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 2.020-2.111 (m, 5 H, C(3', 4, 4')-H), 2.357 (dd, 1 H, $J = 1.30, 5.70$ Hz, C(4)-H), 3.920-4.050 (m, 1 H, C(3)-H), 5.103-5.113 (m, 1 H, C(2')-H), 5.953 (d, 1 H, $J = 10.99$ Hz, C(6')-H), 6.118-6.199 (m, 4 H, C(7, 8, 10, 10')-H), 6.223-6.272 (m, 3 H, C(8', 14, 14')-H), 6.330 (d, 1 H, $J = 2.48$ Hz, C(12')-H), 6.380 (d, 1 H, $J = 2.47$ Hz, C(12)-H), 6.449-6.499 (m, 1 H, C(7')-H), 6.595-6.683 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H),

IR (KBr-Preßling):

$[\text{cm}^{-1}] = 3423$ (O-H-Valenzschwingung), 3036 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2962, 2919 (C-H-Valenzschwingung), 1629, 1560 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1448, 1364 (C-H-Deformationsschwingung), 1044 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 25:**(3,7-Dimethyl-7-hydroxy-2-octenyl)-triphenylphosphoniumbromid 65:**

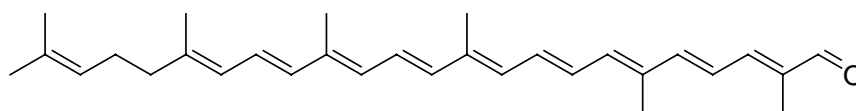
Man löst 10.0 g (20.9 mmol) Phosphoniumsalz **43** in 150 ml Wasser und erhitzt 24 Stunden zum Rückfluß. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Ansatz dreimal mit Methylenechlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in wenig Methylenechlorid wieder aufgenommen und langsam in Diethylether eingetropft, wodurch das kristalline Produkt ausfällt. Das Phosphoniumsalz wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.2 g (92 % der Theorie); Lit.^[54]: 90 % der Theorie

Schmelzpunkt: 194 °C; Lit.^[54]: 194 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 1.158 (s, 6 H, C(16)-H), 1.321-1.365 (m, 2 H, C(2)-H), 1.334 (s, 3 H, C(18)-H),
1.923-1.960 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 4.542 (dd, 2 H, J = 14.8, 7.7 Hz, C(7)-H), 5.139-
5.165 (m, 1 H, C(6)-H), 7.673-7.879 (m, 15 H, Phenyl-H)

Versuch 26:**2,6,11,15,19,23-Hexamethyltetracos-2,4,6,8,10,12,14,16,18,22-decaenal \equiv 8'-Apo- ψ -carotin-8'-al 67:**

2.50 g (8.43 mmol) C₂₀-Dialdehyd **66** und 4.04 g (8.43 mmol) C₁₀-Phosphoniumsalz **43** werden in einem Gemisch aus 100 ml absoluten Methylenchlorid und 10 ml absoluten Methanol gelöst. Man tropft unter Argonatmosphäre eine Lösung aus 0.68 g (12.65 mmol) Natriummethanolat in 25 ml absolutem Methanol über einen Zeitraum von einer Stunde zu und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand zur Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 1.83 g (52 % der Theorie); Lit.^[53]: 42% der Theorie

Schmelzpunkt: 140-141 °C; Lit.^[53]: 141 °C

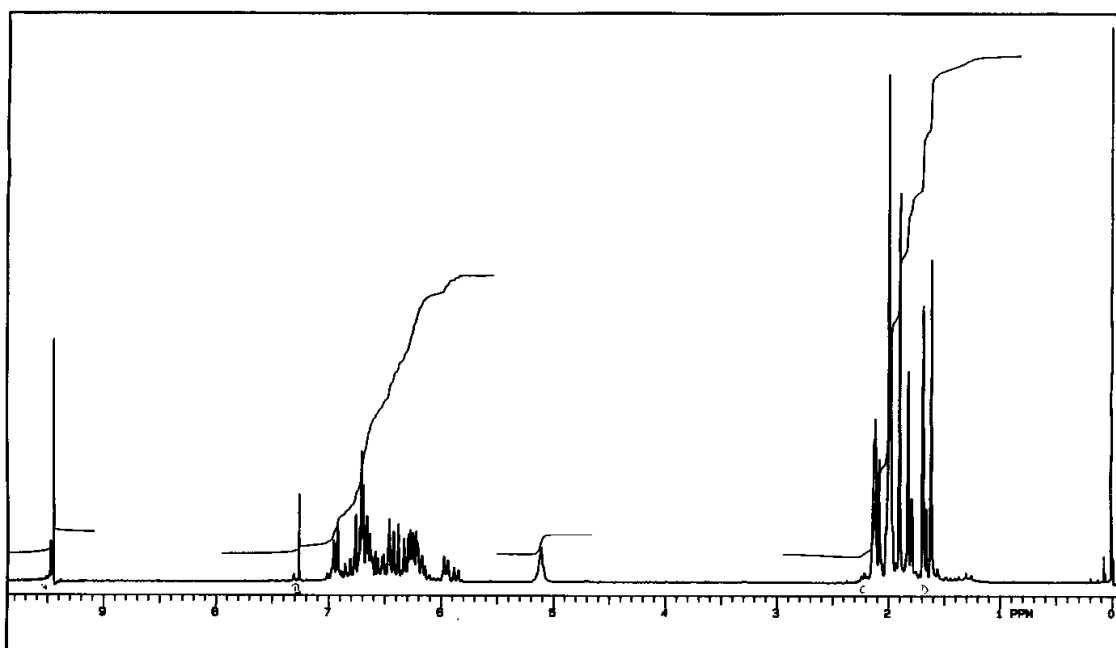


Abb. 86: ¹H-NMR von ψ -C30-Aldehyd (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ = 1.62 (s, 3 H, C(16)-H), 1.69 (s, 3 H, C(17)-H), 1.82 (s, 3 H, C(18)-H), 1.90 (s, 3 H, C(19')-H), 1.98 (s, 3 H, C(19)-H), 2.00 (s, 6 H, C(20, 20')-H), 2.06-2.17 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 5.08-5.11 (m, 1 H, C(2)-H), 5.96 (d, 1 H, J = 11.3 Hz, C(6)-H), 6.17-6.81 (m, 11 H, C(7, 8, 10, 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H), 6.94 (d, 1 H, J = 10.4 Hz, C(10')-H), 9.44 (s, 1 H, C(8')-H),

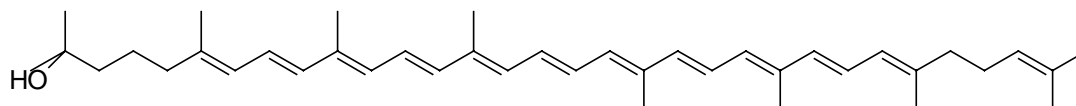
IR (KBr-Preßling):

$[\text{cm}^{-1}]$ = 2916, 2860 (C-H-Valenzschwingung), 1671 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Aldehyde), 1609 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1438, 1356 (C-H-Deformationsschwingung), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 27:

2,4,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-dotriaconta-

4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30-dodecaen-2-ol \equiv 1-Hydroxy-2-hydro- ψ,ψ -carotin (Rhodopin) **62:**



Man löst 0.58 g (10.8 mmol) Natriummethanolat in 100 ml absoluten Methanol und gibt nacheinander unter Rühren und Argonatmosphäre kristallin 3.58 g (7.20 mmol) C_{10} -Phosphoniumsalz **65** und 1.00 g (2.40 mmol) ψ - C_{30} -Aldehyd **47** zu. Die Lösung wird 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt die Lösung über Nacht im Tiefkühlschrank, nutsch das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit gekühlten Methanol. Zur Reinigung wird das Rohprodukt an Kieselgel 60 chromatographiert. (Dichlormethan/Diethylether 10:1)

Ausbeute: 0.75 g (56 % der Theorie) ; Lit.^[53]: 57 % der Theorie

Schmelzpunkt: 171 °C; Lit.^[53]: 173 °C

Ms (70 eV)

m/z (%) = 555 (5) $[M^+ + 1]$, 554 (9) $[M^+]$, 462 (2), 448 (10), 214 (5), 209 (7), 197 (7),
145 (16), 125 (25), 119 (17), 109 (58), 95 (50), 43 (100),

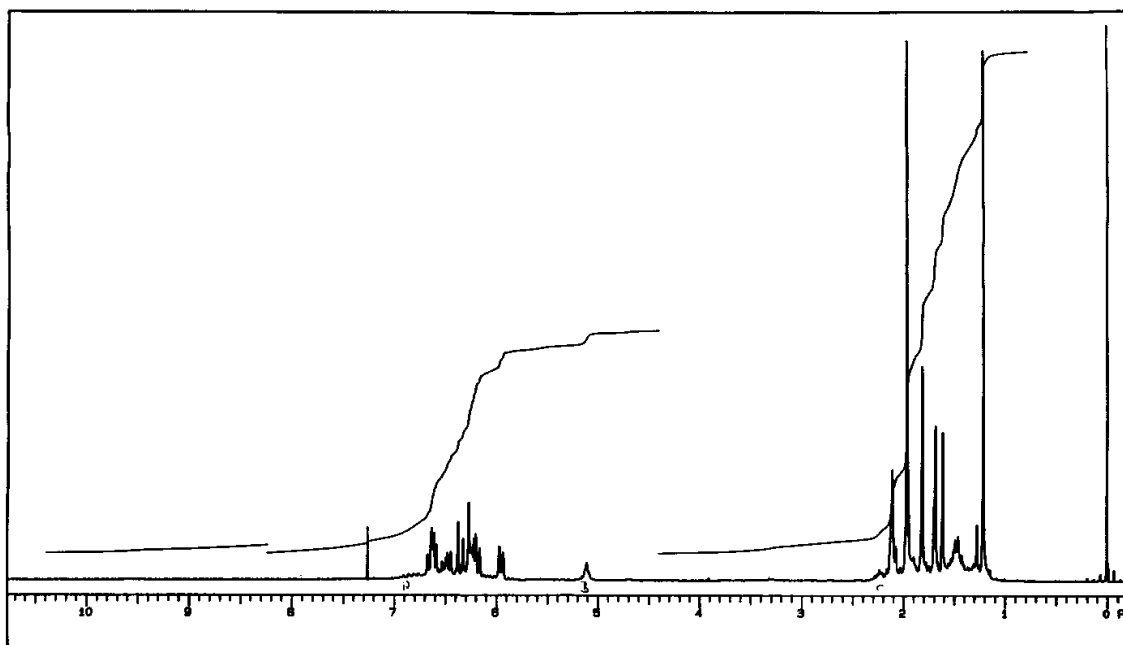


Abb. 87: $^1\text{H-NMR}$ von Rhodopin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TMS, CDCl_3):

δ = 1.214 (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.274 (s, 1 H, C(1)-OH), 1.413-1.571 (m, 4 H, C(2, 3)-H), 1.614 (s, 3 H, C(17')-H), 1.687 (s, 3 H, C(16')-H), 1.813 (s, 6 H, C(18, 18')-H), 1.964 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 2.076-2.166 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 5.098-5.112 (m, 1 H, C(2')-H), 5.951 (d, 1 H, $J = 10.5$ Hz, C(6')-H), 6.181 (d, 1 H, $J = 11.75$ Hz, C(10')-H), 6.220-6.270 (m, 5 H, C(8, 8', 10, 14, 14')-H), 6.351 (d, 2 H, $J = 4.90$ Hz, C(12, 12')-H), 6.489 (d, 2 H, $J = 4.13$ Hz, C(7, 7')-H), 6.587-6.675 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15')-H)

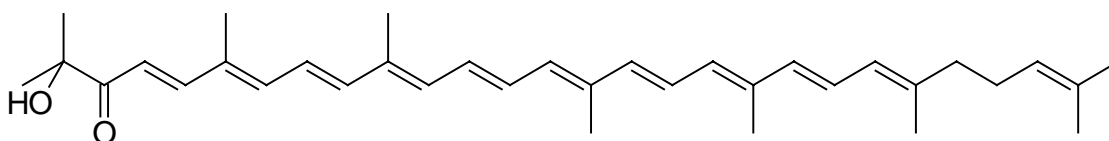
IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3418 (O-H-Valenzschwingung), 3036 (=C-H-Valenzschwingung Olefine),
2968, 2921 (C-H-Valenzschwingung), 1630 (C=C-Valenzschwingung)

Olefine), 1448, 1378 (C-H-Deformationsschwingung), 1147 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 959 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 28:

2,6,10,15,19,23,27-Heptamethyl-2-hydroxyoctacos-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,26-undecaen-3-on \equiv 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on 68:



0.60 g (1.44 mmol) C₃₀-Aldehyd 67 und 1.10 g (10.77 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbutanon 56 werden in 70 ml trockenen Dichlormethan gelöst. Unter Argonatmosphäre gibt man im Abstand von 45 Minuten dreimal 0.5 ml einer 10 %igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung zu. Nun wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird der Ansatz mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethyläther (15:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.47 g (65 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 165-167 °C

Ms (70 eV)

m/z (%) = 502 (9) [M⁺+1], 501 (22) [M⁺], 394 (29), 325 (4), 223 (4), 211 (5), 197 (8), 145 (30), 105 (29), 91 (49), 59 (100),

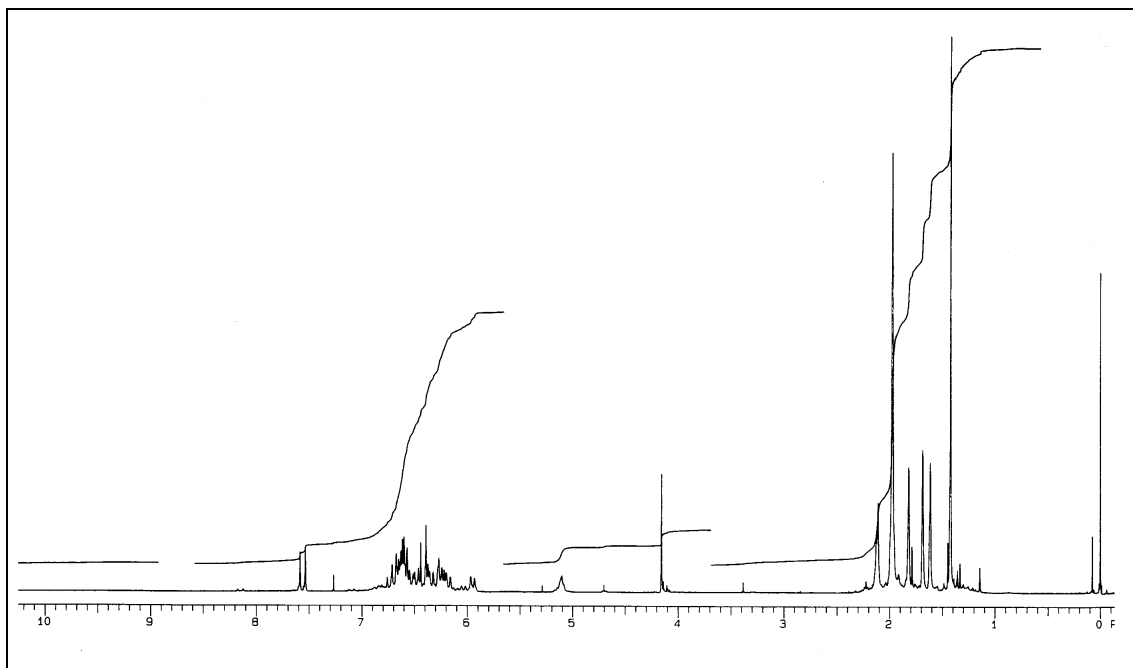


Abb. 88: $^1\text{H-NMR}$ von 5'-Hydroxy-4'-apo- ψ -carotin-6'-on (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.431$ (s, 6 H, C(4', 18')-H), 1.615 (s, 3 H, C(17)-H), 1.688 (s, 3 H, C(16)-H), 1.818 (s, 3 H, C(18)-H), 1.971 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 1.983 (s, 6 H, C(19', 20')-H), 2.075-2.209 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 4.073-4.153 (m, 1 H, C(5')-OH), 5.085-5.111 (m, 1 H, C(2)-H), 5.950 (d, 1 H, $J = 10.78$ Hz, C(6)-H), 6.159-6.198 (m, 1 H, C(10)-H), 6.217-6.268 (m, 2 H, C(8, 14)-H), 6.322-6.462 (m, 3 H, C(7', 12, 14')-H), 6.512 (m, 1 H, C(11')-H), 6.570-6.759 (m, 5 H, C(10', 11, 12', 15, 15')-H), 7.574 (d, 1 H, $J = 14.11$ Hz, C(8')-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

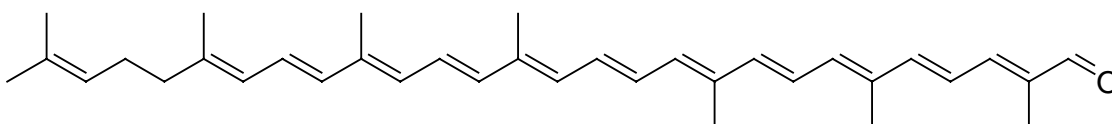
$\delta = 12.694$ (C-19', 20'), 12.866 (C-20), 12.927 (C-19), 16.966 (C-18), 17.706 (C-17), 25.705 (C-16), 26.612 (C-3), 26.659 (C-18'), 26.740 (C-4'), 40.232 (C-4), 75.245 (C-5'), 116.074 (C-7'), 123.842 (C-11'), 123.911 (C-2), 125.110 (C-7), 125.700 (C-6), 125.928 (C-11), 129.497 (C-15'), 131.419 (C-10), 131.703 (C-1), 132.153 (C-15), 132.298 (C-14'), 133.140 (C-9'), 135.287 (C-8), 135.675 (C-13'), 136.059 (C-13), 136.742 (C-9), 137.040 (C-12), 138.004 (C-14), 139.741 (C-5), 142.474 (C-10'), 143.111 (C-12'), 149.936 (C-8'), 202.307 (C-6'),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3452 (O-H-Valenzschwingung), 3036 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2975, 2919 (C-H-Valenzschwingung), 1664 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1629, 1575 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1449, 1380 (C-H-Deformationsschwingung), 1072 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 959 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 29:

2,6,10,15,19,23,27-Heptamethyl-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,26-octacosadodecaenal \equiv 4'-Apo- ψ -carotin-4'-al (ψ -C₃₅-Aldehyd) 70:



1.30 g (3.12 mmol) C₃₀-Aldehyd **67** und 3.65 g (7.82 mmol) C₅-Acetal-Phosphoniumsalz **44** werden in 150 ml trockenen Dichlormethan gelöst und mit 20 ml trockenen Methanol versetzt. Unter Argonatmosphäre wird eine Lösung aus 0.63 g (11.66 mmol) Natriummethanolat in 40 ml trockenen Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Zur Deacetalisierung wird der Rückstand in 150 ml technischen Aceton gelöst, mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.89 g (59 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 147-148 °C

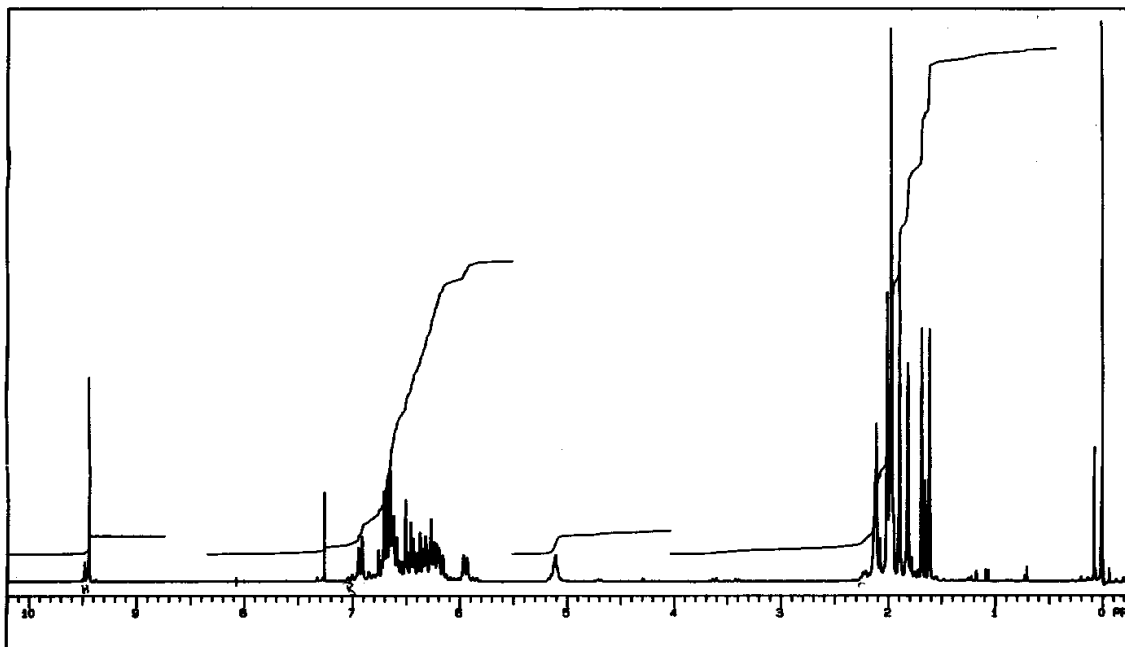


Abb. 89: $^1\text{H-NMR}$ von $\psi\text{-C}_{35}\text{-Aldehyd}$ (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.613$ (s, 3 H, C(16)-H), 1.686 (s, 3 H, C(17)-H), 1.812 (s, 3 H, C(18)-H), 1.887 (s, 3 H, C(19)-H), 1.963 (s, 9 H, C(19', 20, 20')-H), 2.000 (s, 3 H, C(18')-H), 2.062-2.121 (m, 4 H, C(3, 4)-H), 5.081-5.118 (m, 1 H, C(2)-H), 5.942 (d, 1 H, $J = 10.72$ Hz, C(6)-H), 6.150-6.933 (m, 15 H, C(6', 7, 7', 8; 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H), 9.427 (s, 1 H, CHO),

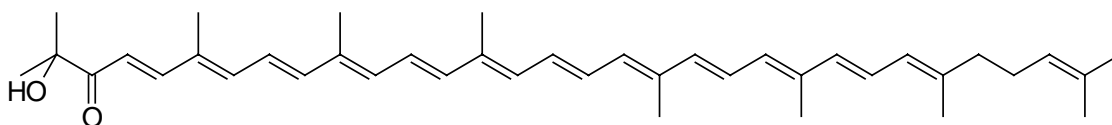
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 9.624$ (C-18'), 12.750 (C-19', 20'), 12.844 (C-20), 12.913 (C-19), 16.958 (C-18), 17.708 (C-17), 25.706 (C-16), 26.672 (C-3), 40.239 (C-4), 122.872 (C-7'), 123.935 (C-2), 124.320 (C-11'), 125.033 (C-7), 125.693 (C-11), 125.728 (C-6), 129.713 (C-15'), 131.477 (C-15), 131.682 (C-10), 132.452 (C-1), 134.787 (C-9'), 134.817 (C-14), 134.930 (C-14'), 135.320 (C-8), 136.008 (C-13'), 136.472 (C-5', 13), 136.558 (C-9), 137.149 (C-12), 137.856 (C-10'), 139.651 (C-5), 141.010 (C-12'), 146.145 (C-8'), 149.421 (C-6'), 194.458 (CHO),

Versuch 30:

2-Hydroxy-2,6,10,14,19,23,27,31-octamethyl-dotriaconta-

4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30-tridecaen-3-on \equiv (1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on) **69:**



0.69 g (1.44 mmol) C_{35} -Aldehyd **70** und 1.10 g (10.77 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbutanon **44** werden in 70 ml trockenen Dichlormethan gelöst. Unter Argonatmosphäre gibt man im Abstand von 45 Minuten dreimal 0.5 ml einer 10%igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung zu. Nun wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird der Ansatz mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethyläther (15:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.48 g (58 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 171-172 °C

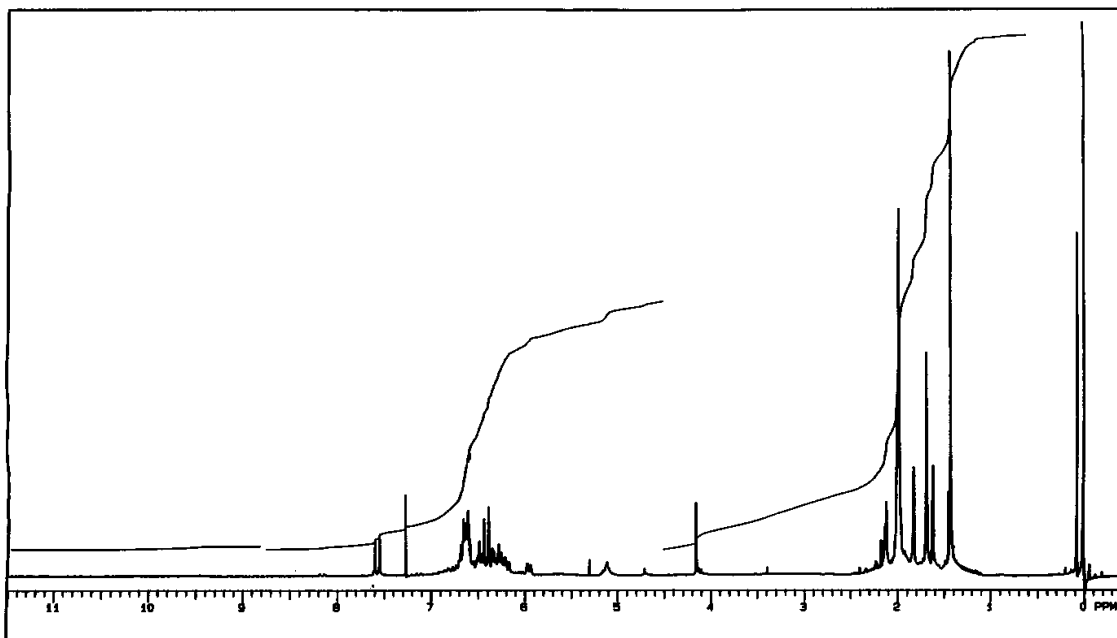


Abb. 90: $^1\text{H-NMR}$ von 1-Hydroxy-3,4-didehydro- ψ,ψ -carotin-2-on (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.427$ (s, 6 H, C(16, 17)-H), 1.617 (s, 3 H, C(17')-H), 1.688 (s, 3 H, C(16')-H), 1.824 (s, 3 H, C(18)-H), 1.982 (s, 9 H, C(19', 20, 20')-H), 2.002 (s, 6 H, C(18, 19)-H), 2.115-2.173 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 4.180 (s, 1 H, C(1)-OH), 5.105-5.114 (m, 1 H, C(2')-H), 5.956 (d, 1 H, $J = 11.2$ Hz, C(6')-H), 6.168-6.206 (m, 1 H, C(10')-H), 6.226-6.277 (m, 3 H, C(8', 14, 14')-H), 6.333-6.511 (m, 5 H, C(3, 7', 10, 12, 12')-H), 6.583-6.697 (m, 7 H, C(6, 7, 8, 11, 11', 15, 15')-H), 7.570 (d, 1 H, $J = 14.96$ Hz, C(4)-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

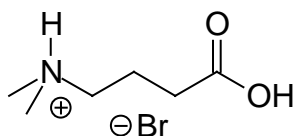
$\delta = 12.694$ (C-18, 20), 12.753 (C-19), 12.834 (C-20'), 12.917 (C-19'), 16.969 (C-18'), 17.707 (C-17'), 25.712 (C-16'), 26.669 (C-3'), 40.231 (C-4'), 26.745 (C-16, 17), 75.266 (C-1), 116.005 (C-3), 123.575 (C-7), 123.922 (C-2'), 124.619 (C-11),

124.972 (C-7'), 125.564 (C-11'), 125.709 (C-6'), 129.810 (C-15), 129.882 (C-15'),
 131.408 (C-10'), 131.718 (C-1'), 132.498 (C-14'), 133.006 (C-5), 134.393 (C-14),
 135.058 (C-8'), 135.343 (C-9), 135.374 (C-13), 136.192 (C-10), 136.244 (C-9'),
 136.474 (C-13'), 137.309 (C-12'), 139.638 (C-5'), 140.094 (C-12), 142.576 (C-6),
 143.320 (C-8), 150.022 (C-4), 202.336 (C-2),

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (O-H-Valenzschwingung), 3030(=C-H-Valenzschwingung Olefine),
 2922, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1656 (C=O-Valenzschwingung
 α,β -ungesättigte Ketone), 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1440,
 1364 (C-H-Deformationsschwingung), 1071 (C-O-Valenzschwingung
 Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 31:

N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid 81:



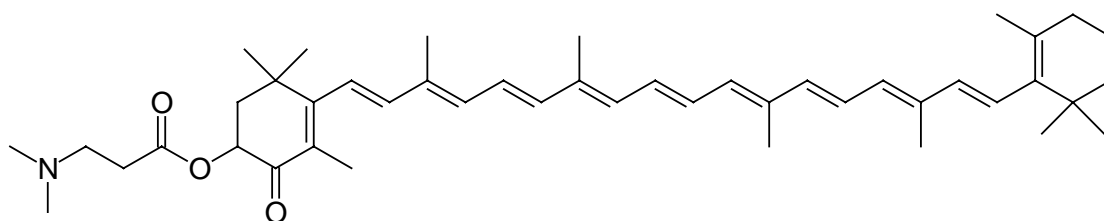
In einem Zweihalskolben mit Intensivkühler und aufgesetzten Trockeneiskühler, der mit Aceton/Trockeneis gekühlt wird, werden 30.6 g (0.2 mol) 3-Brompropionsäure in 90.0 g (0.8 mol) 40 %iger wäßriger Dimethylaminlösung gelöst. Die Lösung wird sechs Stunden auf eine Temperatur von 95 °C erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie mit verdünnter Natronlauge alkalisch gestellt, um überschüssiges Dimethylamin freizusetzen. Das nicht umgesetzte Dimethylamin wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Hiernach wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf pH = 3 angesäuert und mit Aktivkohle unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Lösung wird die Aktivkohle filtriert und die Lösung einrotiert. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und das unlöslich Natriumchlorid filtriert. Das Filtrat wird wieder einrotiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.5 g (67 % der Theorie); Lit.^[62]: 65 %

Schmelzpunkt: 185-186 °C; Lit.^[62]: 187-189 °C

Versuch 32:

1-[4(R,S)-(3-N,N-Dimethylaminopropionyloxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl)-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen ≡ Echinenon-Derivat 82:



In einem 250 ml Zweihalskolben werden 0.60 g (1.05 mmol) 3-Hydroxyechinenon **14** mit 3.96 g (20.05 mmol) N,N-Dimethyl-β-alanin-Hydrobromid **81** unter Argonatmosphäre in 70 ml trockenen Pyridin gelöst und mit 4.12 g (20.0 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Hiernach wird das Pyridin am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch (10:1.5) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.30 g (43 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 181-182 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 667 (37)[M++1], 666 (76) [M+], 620 (5), 566 (27), 307 (5), 225 (12), 154 (37), 58 (100)

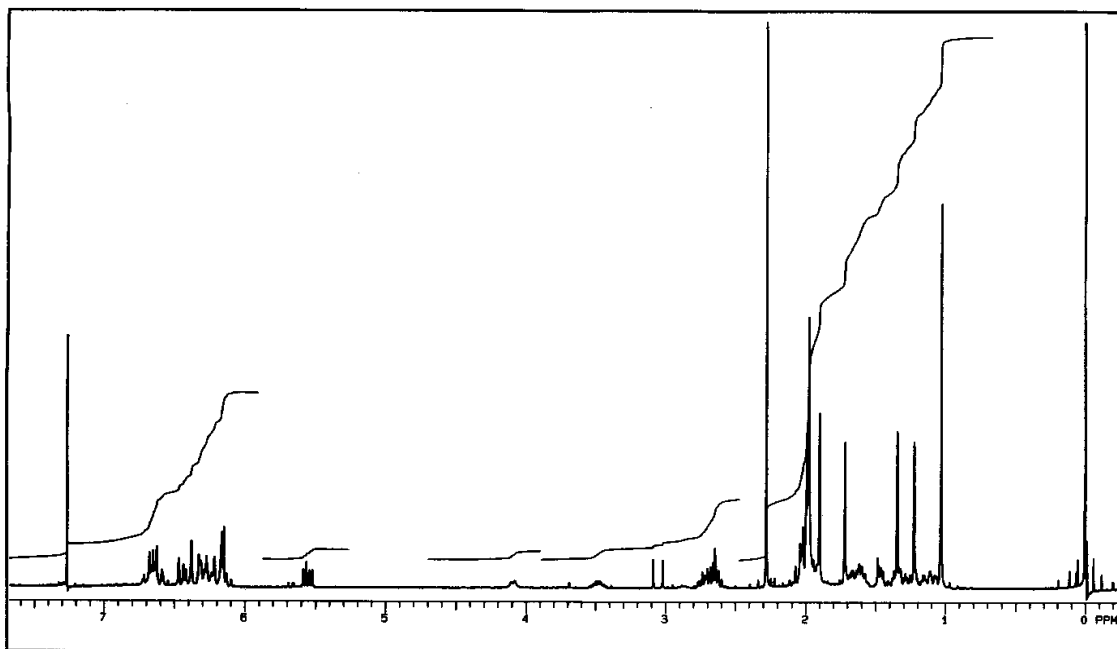


Abb. 91: $^1\text{H-NMR}$ von 3-(N,N-Dimethyl- β -alanyl)-echinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ = 1.030 (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.225 (s, 3 H, C(16)-H), 1.347 (s, 3 H, C(17)-H), 1.447-1.485 (m, 2 H, C(2')-H), 1.598-1.646 (m, 2 H, C(3')-H), 1.660-1.707 (m, 1 H, C(2)-H), 1.719 (s, 3 H, C(18')-H), 1.902 (s, 3 H, C(18)-H), 1.980 (s, 9 H, C(19', 20, 20')-H), 1.996 (s, 3 H, C(19)-H), 2.021-2.075 (m, 3 H, C(2, 4')-H), 2.280 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.620-2.761 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$), 5.523-5.587 (m, 1 H, C(3)-H), 6.098-6.728 (m, 14 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H),

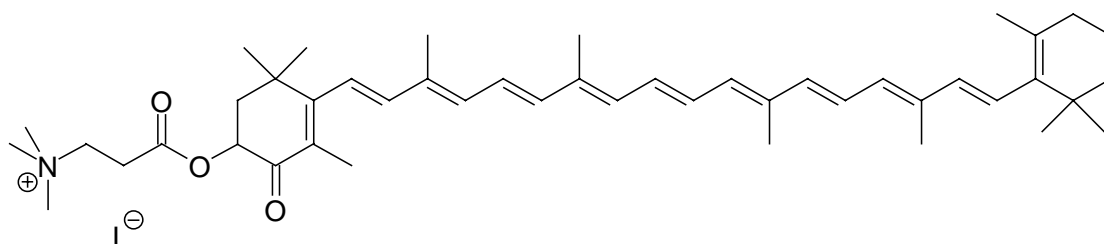
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ = 12.575 (C-19), 12.785 (C-20, 20'), 12.867 (C-19'), 14.097 (C-18), 19.259 (C-3'), 21.781 (C-18'), 26.311 (C-17), 28.979 (C-16', 17'), 30.486 (C-16), 33.118 (C-4'), 34.275 (C-1'), 37.126 (C-1), 39.632 (C-2'), 42.590 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 45.256 ($\text{CH}_2\text{-COO}$), 49.131 (C-2), 54.662 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 71.088 (C-3), 122.960 (C-7), 124.214 (C-

11), 125.438 (C-7'), 126.845 (C-11'), 128.243 (C-5), 129.455 (C-5'), 129.674 (C-15'), 130.768 (C-10'), 130.997 (C-15), 132.234 (C-14'), 134.034 (C-14), 135.237 (C-9), 135.992 (C-10), 136.330 (C-9'), 137.083 (C-13, 13'), 137.209 (C-12'), 137.719 (C-8'), 137.887 (C-6'), 139.852 (C-12), 142.347 (C-8), 160.708 (C-6), 171.855 (C=O), 194.147 (C-4)

Versuch 33:

1-[4(R,S)-(3-Trimethylammoniopropionyloxy)-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen-iodid \equiv Echinenon-Derivat 76:



In einem 100ml Zweihalskolben werden 0.40 g (0.60 mmol) Aminoester **82** in 50 ml trockenen Aceton unter Argonatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.27 g (9.00 mmol) Methyljodid gegeben. Daraufhin wird der Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als dabei violetter Feststoff aus. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.40 g (82 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 184 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 682 (17) [M⁺+1], 681 (29) [M⁺], 667 (3), 602 (2), 412 (2), 307 (5), 225 (13),
77 (100)

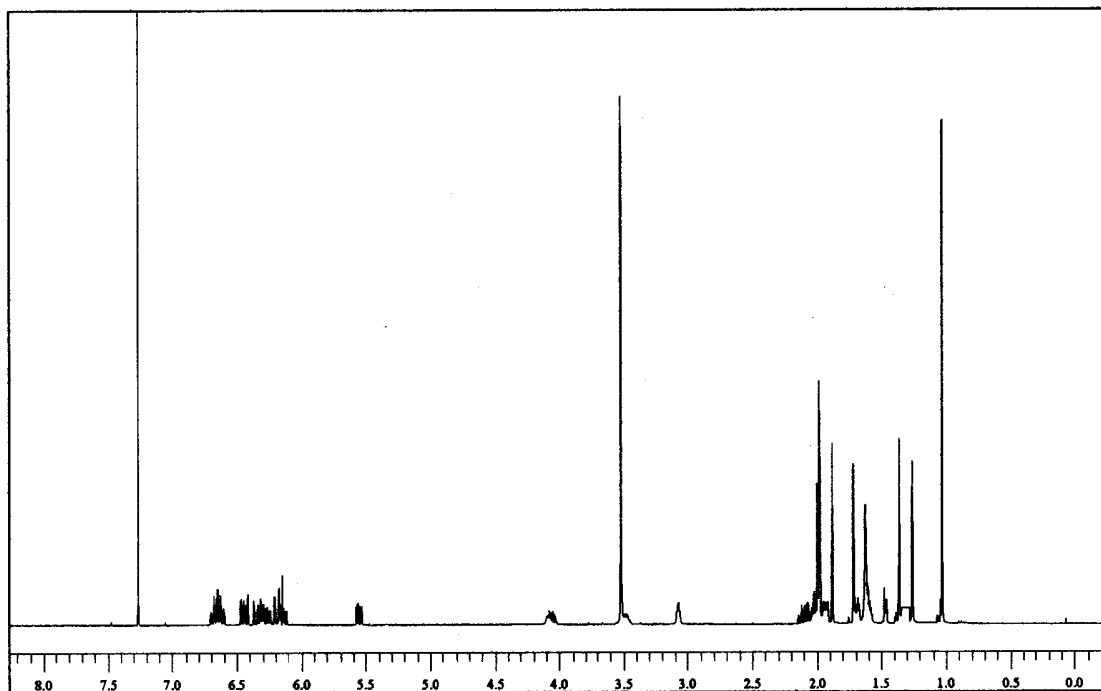


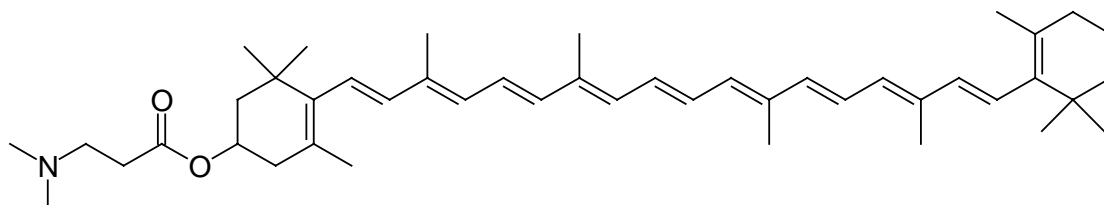
Abb. 92: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.029$ (s, 6 H, C(16', 17')-H), 1.259 (s, 3 H, C(16)-H), 1.359 (s, 3 H, C(17)-H), 1.445-1.479 (m, 2 H, C(2')-H), 1.616-1.626 (m, 3 H, C(2, 3')-H), 1.716 (s, 3 H, C(18')-H), 1.879 (s, 3 H, C(18)-H), 1.974 (s, 3 H, C(19')-H), 1.979 (s, 6 H, C(20, 20')-H), 1.993 (s, 3 H, C(19)-H), 2.020-2.120 (m, 3 H, C(2, 4')-H), 3.072 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-COOR}$), 3.519 (s, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 4.020-4.090 (m, 2 H, $\text{NMe}_3\text{-CH}_2$), 6.113-6.703 (m, 14 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H),

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 (C-H-Valenzschwingung), 2800 (N-C-Valenzschwingung), 1716 (C=O-Valenzschwingung Carbonsäureester), 1628 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1570 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1435, 1370 (C-H-Deformationsschwingung), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 34:

1-[4(R,S)-(3-N,N-Dimethylaminopropionyloxy)-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv Cryptoxanthin-Derivat 83:



In einem 250 ml Zweihalskolben werden 0.60 g (1.09 mmol) Cryptoxanthin 24 mit 3.96 g (20.00 mmol) N,N-Dimethyl- β -alanin-Hydrobromid 81 unter Argonatmosphäre in 70 ml trockenem Pyridin gelöst und mit 4.12 g (20.00 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Hiernach wird das Pyridin am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch (10:1.5) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.38 g (53 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 184 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 653 (22) [$M^{+}+1$], 652 (56) [$M^{+}1$], 606 (3), 535 (13), 460 (6), 431 (100), 413 (9), 307 (61), 289 (52), 225 (80),

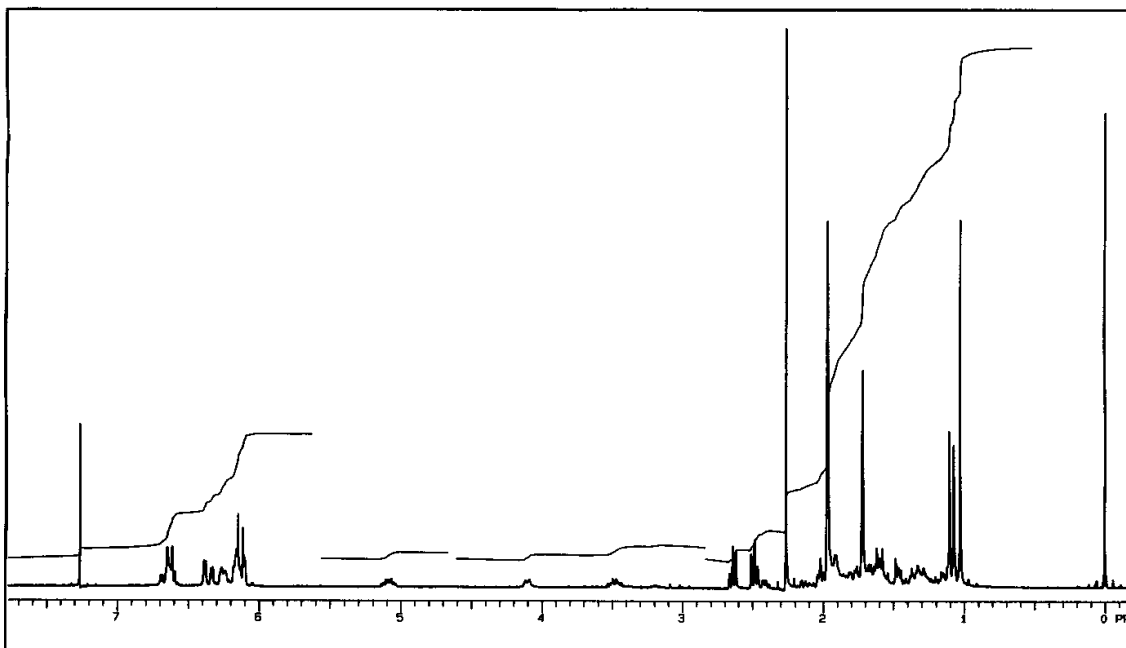


Abb. 93: $^1\text{H-NMR}$ von 3-(N,N-Dimethyl- β -alanyl)- β -Carotin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.029$ (s, 6 H, C(16', 17')-H), 1.074 (s, 3 H, C(16)-H), 1.105 (s, 3 H, C(17)-H), 1.422-1.484 (m, 2 H, C(2')-H), 1.578-1.686 (m, 3 H, C(2, 3')-H), 1.719 (s, 6 H, C(18, 18')-H), 1.758-1.804 (m, 1 H, C(2)-H), 1.972 (s, 12 H, C(19, 19', 20, 20')-H), 1.999-2.041 (m, 2 H, C(4')-H), 2.149-2.157 (m, 2 H, C(4)-H), 2.265 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.485 (t, 2 H, $J = 7.04$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 2.642 (t, 2 H, $J = 6.99$ Hz, $\text{CH}_2\text{-COO}$), 5.069-5.108 (m, 1 H, C(3)-H), 6.101-6.697 (m, 14 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H),

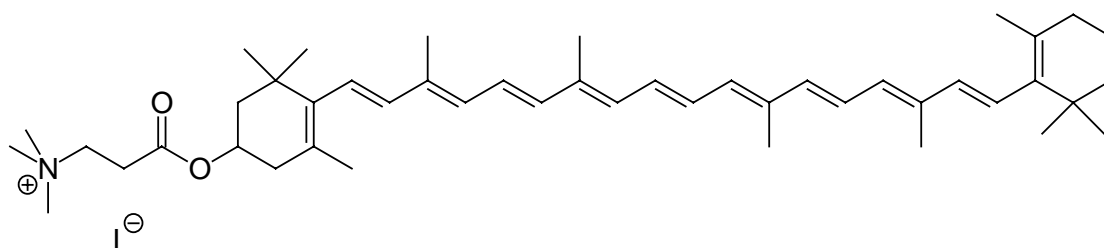
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.754$ (C-20), 12.769 (C-19), 12.814 (C-19'), 12.829 (C-20'), 21.496 (C-18), 19.264 (C-3'), 21.778 (C-18'), 28.501 (C-17), 28.977 (C-16', 17'), 30.028 (C-16), 33.113 (C-4'), 34.275 (C-1'), 36.727 (C-1), 38.434 (C-4), 39.637 (C-2'), 43.999 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 45.232 (C-2), 49.115 ($\text{CH}_2\text{-COO}$), 54.721 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 68.513 (C-3), 124.815 (C-11), 125.101 (C-11'), 125.225 (C-7'), 125.596 (C-7), 126.677 (C-5), 129.388 (C-5'), 129.910 (C-15'), 130.159 (C-15), 130.824 (C-10'), 131.464 (C-10), 132.376 (C-14'), 132.689 (C-14), 135.521 (C-9), 136.067 (C-9'), 136.345 (C-13'),

136.596 (C-13), 137.195 (C-12'), 137.674 (C-8'), 137.757 (C-6'), 137.862 (C-6),
137.900 (C-12), 138.683 (C-8), 172.122 (C=O),

Versuch 35:

**1-[4(R,S)-(3-Trimethylammoniopropionyloxy)-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-
3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-
octadecanonaen -iodid \equiv Cryptoxanthin-Derivat 77:**



In einem 100ml Zweihalskolben werden 0.40 g (0.61 mmol) Aminoester **83** in 50 ml trockenen Aceton unter Argonatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.29 g (9.20 mmol) Methyljodid gegeben. Daraufhin wird der Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als dabei roter Feststoff aus. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.39 g (80 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 178-179 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 668 (9) [M⁺+1], 667 (15) [M⁺], 607 (1), 536 (1), 431 (3), 304 (2), 225 (10),
132 (100)

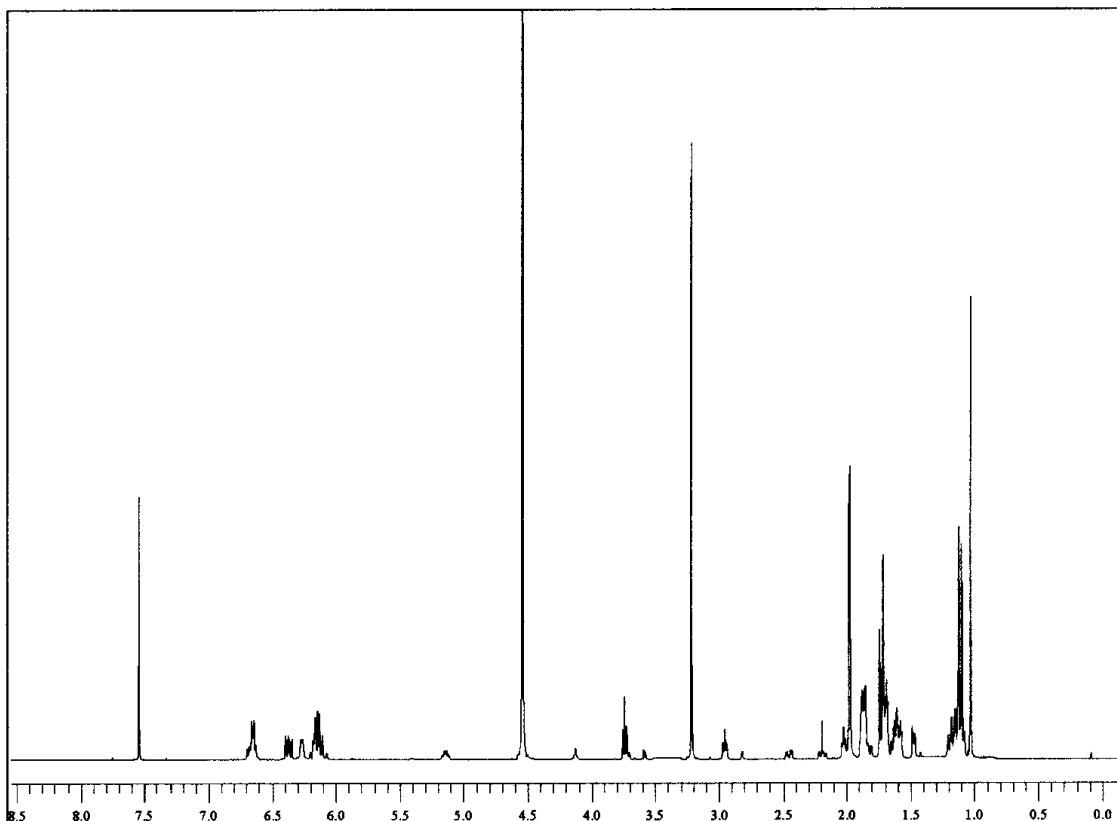
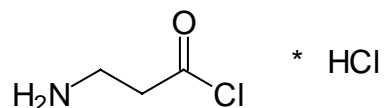


Abb. 94: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , CD_3OD):

$\delta = 1.029$ (s, 6 H, C(16'), 16')-H), 1.097 (s, 3 H, C(16)-H), 1.121 (s, 3 H, C(17)-H), 1.462-1.486 (m, 2 H, C(2')-H), 1.578-1.628 (m, 2 H, C(3')-H), 1.714 (s, 3 H, C(18)-H), 1.741 (s, 3 H, C(18')-H), 1.853-1.884 (m, 2 H, C(2)-H), 1.975 (s, 6 H, C(19', 20')-H), 1.980 (s, 6 H, C(19, 20)-H), 2.025 (m, 2 H, C(4')-H), 2.163-2.215 (m, 1 H, C(2)-H), 2.452 (dd, 1 H, $J = 17.02, 5.68$ Hz, C(2)-H), 2.953 (t, 2 H, $J = 7.25$ Hz, $\text{CH}_2\text{-COOR}$), 3.215 (s, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.738 (t, 2 H, $J = 7.25$ Hz, $\text{NMe}_3\text{-CH}_2$), 5.110-5.172 (m, 1 H, C(3)-H), 6.070-6.694 (m, 14 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H),

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3030 ($=\text{C-H}$ -Valenzschwingung Olefine), 2930 (C-H -Valenzschwingung), 2810 (N-C -Valenzschwingung), 1720 (C=O -Valenzschwingung Carbonsäureester), 1595 (C=C -Valenzschwingung Olefine), 1439, 1365 (C-H -Deformationsschwingung), 964 ($=\text{C-H}$ -Deformationsschwingung)

Versuch 36: **β -Alanylchlorid-Hydrochlorid 86:**

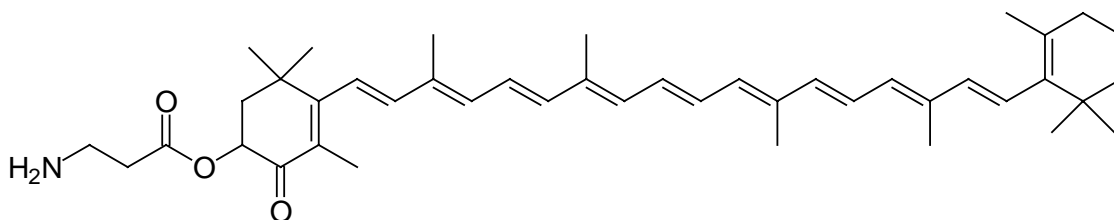
10.0 g (0.1 mol) fein gepulvertes β -Alanin 85 werden unter Rühren in 200 ml Acetylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Argonatmosphäre 24.0 g (0.1 mol) trockenes Phosphorpentachlorid hinzu und rührt die Lösung anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur. Das bei der Reaktion ausfallende β -Alanylchlorid-Hydrochlorid 86 wird abgesaugt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Hydrochlorid wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14.8 g (92 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 130 °C

Versuch 37:

1-[4(R,S)-(3-Aminopropionyloxy)-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaen \equiv Echinenon-Derivat 84:



In einem 250 ml Zweihalskolben werden 0.80 g (1.41 mmol) 3-Hydroxyechinenon 14 mit 3.00 g (20.83 mmol) β -Alanylchlorid-Hydrochlorid 86 unter Argonatmosphäre in 70 ml trockenen Pyridin gelöst. Hiernach wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Hiernach wird das Pyridin am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in

200 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch (10:1.5) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.37 g (39 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 142 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 639 (6) [$M^+ + 1$], 638 (10) [M^+], 566 (100), 460 (13), 441 (9), 391 (13), 371 (10), 360 (12),

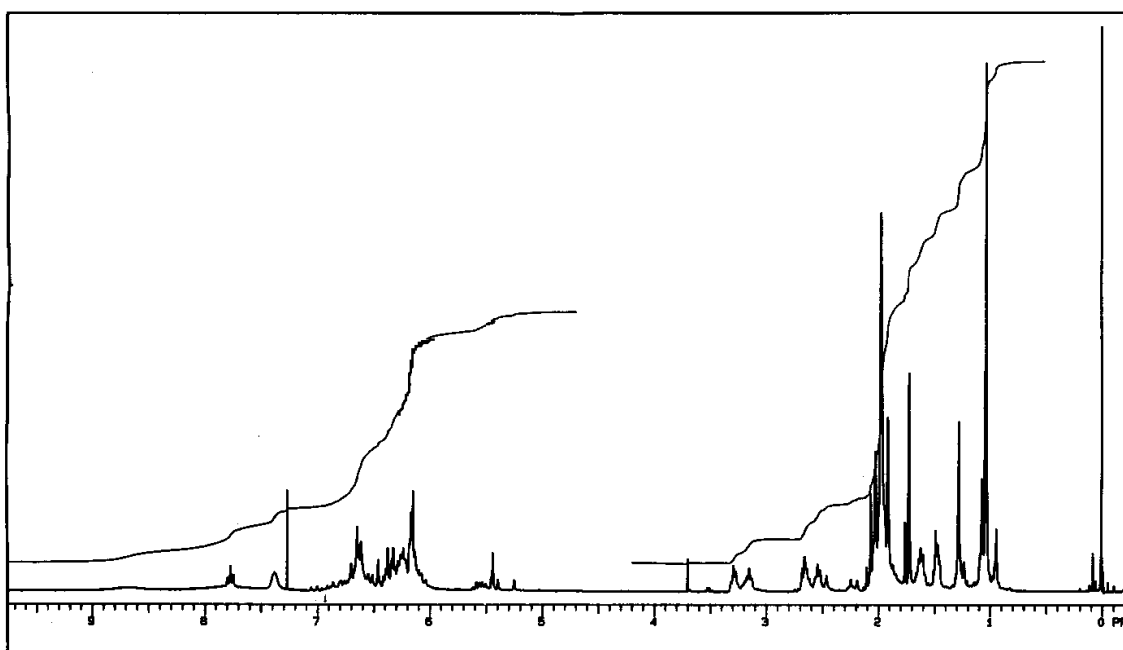


Abb. 95: $^1\text{H-NMR}$ von 3- β -Alanyl-echinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.030$ (s, 6 H, C(16'), 17'-H), 1.070 (s, 3 H, C(16)-H), 1.277 (s, 3 H, C(17)-H), 1.447-1.502 (m, 2 H, C(2')-H), 1.581-1.656 (m, 2 H, C(3')-H), 1.720 (s, 3 H,

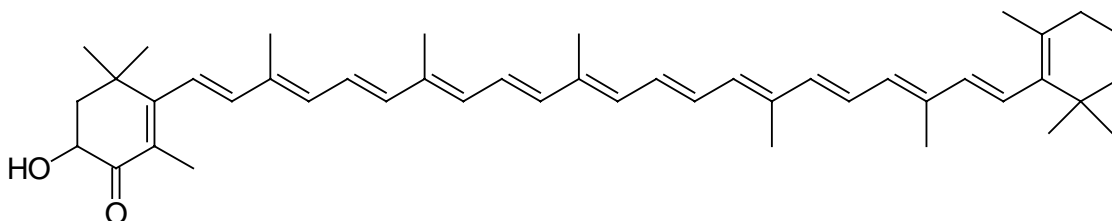
C(18')-H), 1.826-1.868 (m, 1 H, C(2)-H), 1.909 (s, 3 H, C(18)-H), 1.972 (s, 9 H, C(19', 20, 20')-H), 2.022 (s, 3 H, C(19)-H), 2.065-2.102 (m, 2 H, C(4')-H), 2.183-2.240 (m, 1 H, C(2)-H), 2.534 (t, 1 H, $J = 5.77$ Hz, C(22)-H), 2.653 (t, 1 H, $J = 5.63$ Hz, C(22)-H), 3.127-3.179 (m, 1 H, C(23)-H), 3.260-3.290 (m, 1 H, C(23)-H), 5.438-5.543 (m, 1 H, C(3)-H), 6.049-6.710 (m, 14 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15')-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.761$ (C-19, 20), 12.790 (C-19'), 12.820 (C-20'), 13.980 (C-18), 19.312 (C-3'), 21.771 (C-18'), 27.966 (C-17), 28.696 (C-16', 17'), 28.862 (C-16), 33.096 (C-4'), 34.253 (C-1'), 35.736 (C-22), 38.666 (C-1), 39.500 (C-23), 39.615 (C-2'), 43.640 (C-2), 57.370 (C-3), 121.327 (C-7), 124.454 (C-11), 125.162 (C-11'), 126.684 (C-7'), 126.764 (C-5), 129.341 (C-5'), 129.809 (C-15'), 130.352 (C-10'), 130.809 (C-15), 132.322 (C-14'), 133.812 (C-14), 134.818 (C-9), 136.082 (C-9'), 137.104 (C-10), 137.155 (C-13, 13'), 137.729 (C-8'), 138.188 (C-12'), 138.200 (C-6'), 139.483 (C-12), 141.721 (C-8), 159.624 (C-6), 176.258 (C-21), 195.637 (C-4),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3421 (N-H-Valenzschwingung), 3030 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2924 (C-H-Valenzschwingung), 1716 (C=O-Valenzschwingung Carbonsäureester) 1624 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1558 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1437, 1362 (C-H-Deformationsschwingung), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 38:**1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,11,16,20-pentamethyl-22-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21-dodecosa-undecaen (C₄₅-Hydroxyechinenon) 87:**

1.00 g (2.40 mmol) C₃₀-Aldehyd **42** und 3.45 g (6.00 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **15** werden in 150 ml trockenen Dichlormethan gelöst und mit 30 ml trockenen Methanol versetzt. Unter Argonatmosphäre tropft man über einen Zeitraum von drei Stunden eine Lösung aus 0.48 g (9.00 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol zu und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der Reaktionsansatz wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethyläther (10:1) an Kieselgel **60** chromatographiert.

Ausbeute: 0.84 g (55 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 182-183 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 634 (25) [M⁺+1], 633 (55) [M⁺], 541 (11), 527(32), 435 (6), 209 (10), 119 (32), 106 (54) 91 (100),

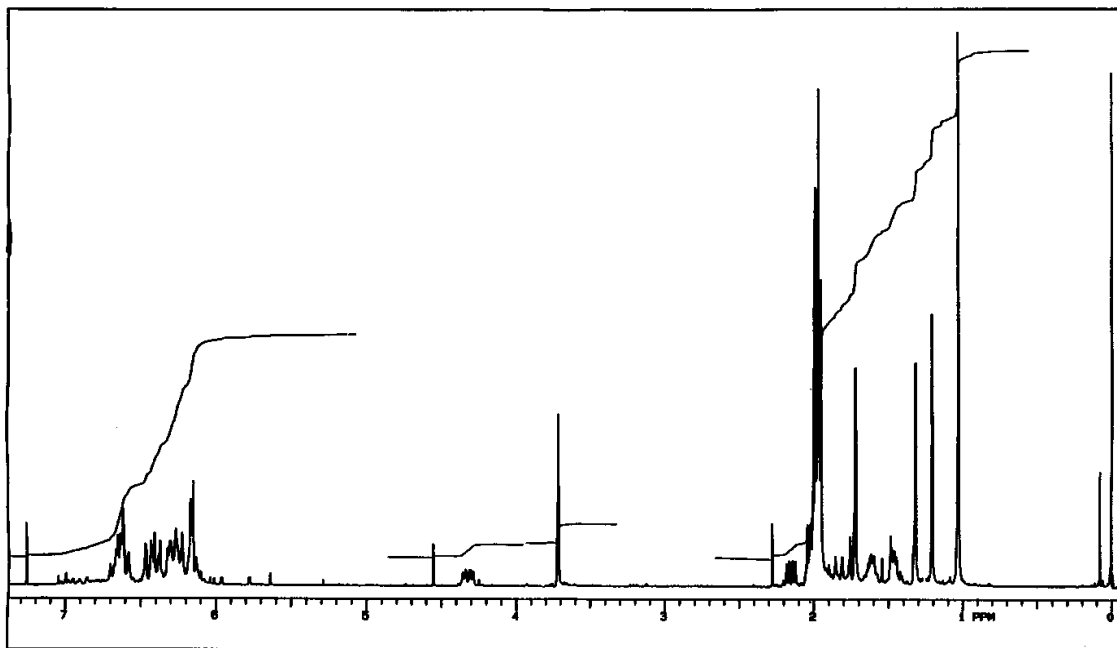


Abb. 96: $^1\text{H-NMR}$ von C_{45} -Hydroxyechinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.031$ (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.208 (s, 3 H, C(20)-H), 1.318 (s, 3 H, C(21)-H), 1.420-1.484 (m, 2 H, C(2')-H), 1.582-1.634 (m, 2 H, C(3')-H), 1.719 (s, 3 H, C(18')-H), 1.809-1.853 (m, 1 H, C(2)-H), 1.950 (s, 3 H, C(22)-H), 1.970 (s, 9 H, C(19', 20', 25)-H), 1.992 (s, 6 H, C(23, 24)-H), 2.019-2.043 (m, 2 H, C(4')-H), 2.149 (dd, 1 H, $J = 5.13, 12.68$ Hz, C(2)-H), 3.715 (t, 1 H, $J = 1.97$ Hz, C(3)-OH), 4.322 (dd, 1 H, $J = 5.69, 13.86$ Hz, C(3)-H), 6.116-6.168 (m, 3 H, C(7', 8', 10')-H), 6.224-6.322 (m, 6 H, C(7, 10, 12', 14, 14', 18)-H), 6.372-6.471 (m, 3 H, C(8, 12, 16)-H), 6.578-6.701 (m, 5 H, C(11, 11', 15, 15', 19)-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.543$ (C-23, 24), 12.760 (C-20', 25), 12.837 (C-19'), 14.008 (C-22), 19.245 (C-3'), 21.772 (C-18'), 26.127 (C-21), 28.969 (C-16', 17'), 30.721 (C-20), 33.099 (C-4'), 34.247 (C-1'), 36.764 (C-1), 39.615 (C-2'), 45.368 (C-2), 69.160 (C-3), 122.982 (C-15), 123.953 (C-7), 124.773 (C-11), 125.283 (C-11'), 126.677 (C-5), 126.734 (C-7'), 129.381 (C-5'), 129.828 (C-15'), 130.658 (C-19), 130.817 (C-10'), 132.353 (C-14'), 133.633 (C-18), 134.087 (C-14), 134.216 (C-9), 135.358 (C-10),

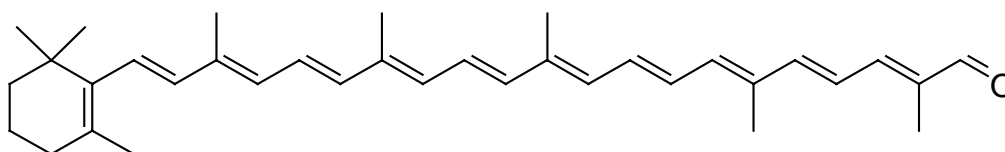
135.646 (C-17), 136.167 (C-9'), 136.239 (C-13'), 136.932 (C-13), 137.120 (C-12'),
137.713 (C-8'), 137.859 (C-6'), 138.913 (C-16), 140.027 (C-12), 142.455 (C-8),
162.224 (C-6), 200.355 (C-4),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (O-H-Valenzschwingung), 3030 (=C-H-Valenzschwingung Olefine),
2924, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1656 (C=O-Valenzschwingung
 α,β -ungesättigte Ketone), 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1449,
1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1075 (C-O-Valenzschwingung
Alkohole), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 39:

**21-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexenyl)-2,6,11,15,19-pentamethyl-henicosa-
2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-decaenal (β -C₃₅-Aldehyd) 89:**



1.89g (6.37 mmol) C₂₀-Dialdehyd **66** und 4.66 g (8.28 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **17** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 200 ml trockenen Dichlormethan und 30 ml trockenen Methanol gelöst. Anschließend tropft man unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 0.89 g (16.47 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden zu und rührt noch 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 1.63 g (55 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 145 °C

$^1\text{H-NMR}$ -(300 MHz, CDCl_3 , TMS):

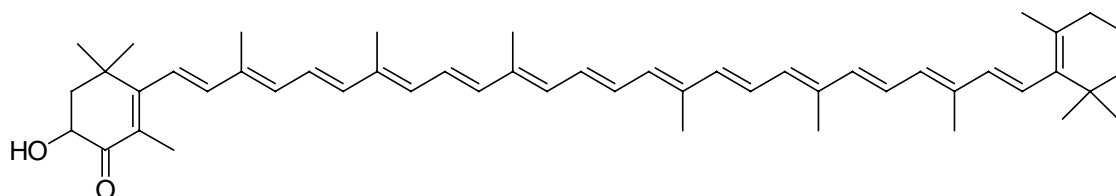
δ = 1.032 (s, 6 H, C(20, 21)-H), 1.449-1.487 (m, 2 H, C(2)-H), 1.577-1.657 (m, 2 H, C(3)-H), 1.722 (s, 3 H, C(22)-H), 1.898 (s, 3 H, C(24')-H), 1.975 (s, 3 H, C(23)-H), 1.998 (s, 9 H, C(24, 25, 25')-H), 2.022-2.042 (m, 2 H, C(4)-H), 6.098-6.956 (m, 15 H, C(7, 8, 10, 11, 12, 14, 14', 15, 15', 16, 16', 18, 18', 19, 19')-H), 9.448 (s, 1 H, CHO),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925, 2862 (C-H-Valenzschwingung), 1670 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigter Aldehyde), 1610 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1448, 1360 (C-H-Deformationsschwingung), 964 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 40:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,11,16,20,24-hexamethyl-26-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25-hexacosatriecaen (C₅₀-Hydroxyechinenon) 88:



2.00 g (4.14 mmol) C₃₅-Aldehyd 89 und 4.76 g (8.28 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz 15 werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 200 ml trockenen Dichlormethan und 50 ml trockenen Methanol gelöst. Anschließend tropft man unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 0.89 g (16.56 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol

innerhalb eines Zeitraums von vier Stunden zu und rührt noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird der Rückstand mit Dichlormethan/Diethylether (10:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 1.91 g (64 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 189-190 °C

Ms (70 eV)

m/z (%) = 700 (8) [M⁺+1], 699 (14) [M⁺], 592 (7), 540 (2), 221 (4), 209 (6), 145 (16),
119 (25), 106 (45), 91 (100),

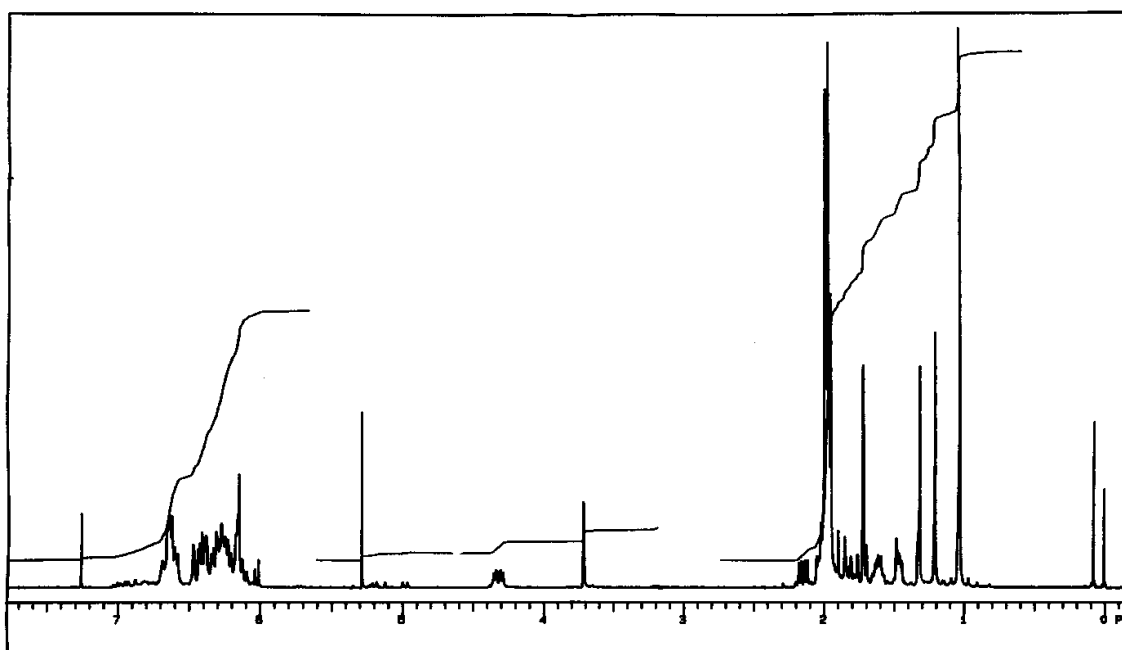


Abb. 97: ¹H-NMR von C₅₀-Hydroxyechinenon (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.030$ (s, 6 H, C(20'), 21')-H), 1.207 (s, 3 H, C(20)-H), 1.317 (s, 3 H, C(21)-H), 1.446-1.484 (m, 2 H, C(2')-H), 1.615 (quint., 2 H, $J = 6.11$ Hz, C(3')-H), 1.720 (s, 3 H, C(22')-H), 1.873 (d, 1 H, $J = 13.12$ Hz, C(2)-H), 1.950 (s, 3 H, C(22)-H), 1.968 (s, 9 H, C(23', 24', 25')-H), 1.989 (s, 9 H, C(23, 24, 25)-H), 2.019 (t, 2 H, $J = 6.11$ Hz, C(4')-H), 2.150 (dd, 1 H, $J = 5.60, 12.62$ Hz, C(2)-H), 3.715 (s, 1 H, C(3)-OH), 4.322 (dd, 1 H, $J = 6.11, 13.12$ Hz, C(3)-H), 6.009-6.686 (m, 20 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10', 11, 11', 12, 12', 14, 14', 15, 15', 16, 16', 18, 18', 19, 19')-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

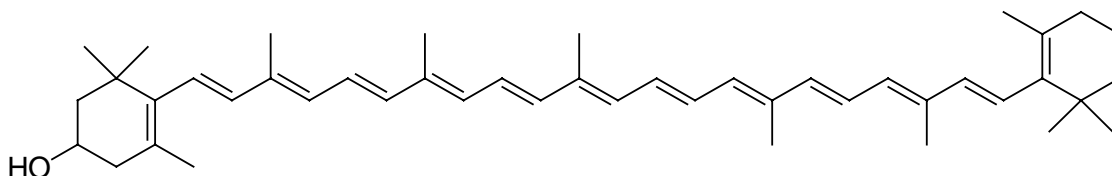
$\delta = 12.580$ (C-23), 12.758 (C-24, 25), 12.805 (C-25'), 12.855 (C-24'), 12.902 (C-23'), 14.012 (C-22), 19.250 (C-3'), 21.773 (C-22'), 33.093 (C-4'), 34.250 (C-1'), 36.767 (C-1), 39.613 (C-2'), 45.366 (C-2), 69.163 (C-3), 123.987 (C-7), 124.865 (C-11), 124.893 (C-15), 125.352 (C-11'), 125.467 (C-15'), 126.579 (C-5), 126.678 (C-7'), 129.317 (C-5'), 130.075 (C-19), 130.661 (C-10'), 130.845 (C-19'), 132.499 (C-14'), 132.833 (C-18'), 133.656 (C-18), 134.114 (C-13), 134.221 (C-9), 135.359 (C-10), 135.716 (C-14), 135.905 (C-9'), 136.355 (C-17'), 136.424 (C-17), 136.957 (C-13'), 137.025 (C-16'), 137.303 (C-12'), 137.754 (C-8'), 137.874 (C-6'), 138.890 (C-12), 140.020 (C-16), 142.457 (C-8), 162.227 (C-6), 200.343 (C-4),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (O-H-Valenzschwingung), 3028 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2921, 2861 (C-H-Valenzschwingung), 1656 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1544 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1440, 1364 (C-H-Deformationsschwingung), 1074 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 41:

1-4[R,S]-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,11,16,20-pentamethyl-22-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21-dodecosa-undecaen (C₄₅-Cryptoxanthin) 90:



In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 1.00 g (2.40 mmol) β -C₃₀-Aldehyd **42** und 3.10 g (6.00 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **28** in einem Gemisch aus 135 ml trockenen Dichlormethan und 15 ml trockenen Methanol gelöst. Über einen Zeitraum von drei Stunden wird eine Lösung aus 0.48 g (9.00 mmol) Natriummethanolat in 20 ml trockenen Methanol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und die Phasen im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan/Diethylether (5:1) an Kieselgel 60 chromatographiert und nach Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0.71 g (48 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 174-175 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 620 (9) [M⁺+1], 619 (17) [M⁺], 567 (4), 513 (8), 461 (2), 223 (3), 209 (5), 119 (21), 106 (52), 91 (100),

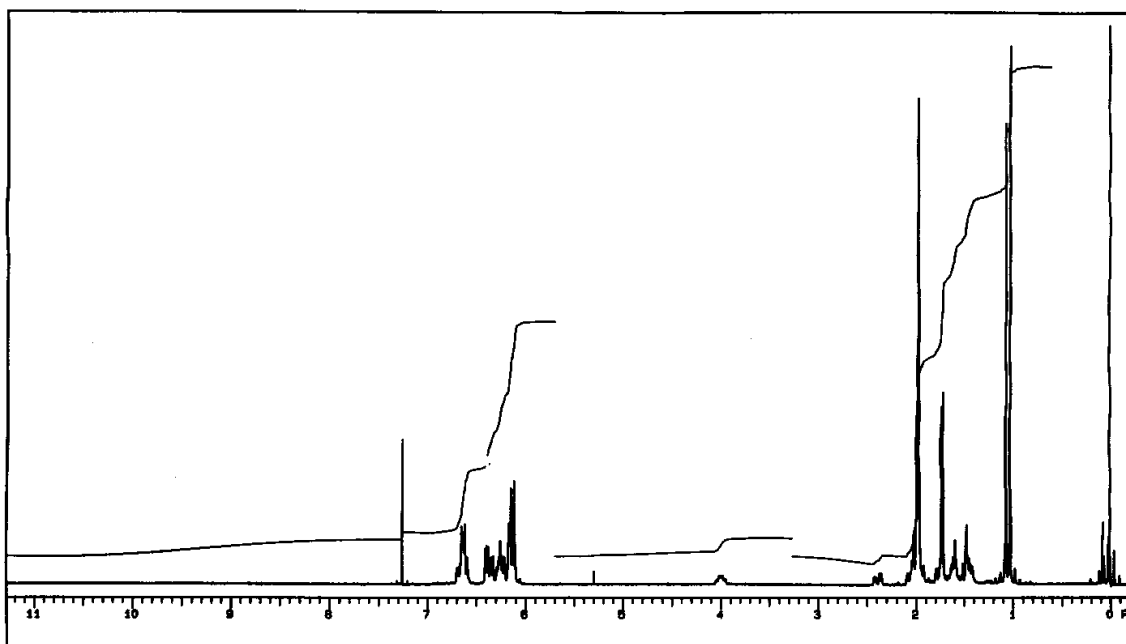


Abb. 98: $^1\text{H-NMR}$ von C_{45} -Cryptoxanthin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.030$ (s, 6 H, C(16'), 17')-H), 1.073 (s, 6 H, C(20, 21)-H), 1.415-1.485 (m, 4 H, C(2, 2')-H), 1.569-1.685 (m, 2 H, C(3')-H), 1.719 (s, 3 H, C(18')-H), 1.736 (s, 3 H, C(22)-H), 1.973 (s, 12 H, C(19', 20', 24, 25)-H), 1.991 (s, 3 H, C(23)-H), 2.020-2.087 (m, 3 H, C(4, 4')-H), 2.358 (dd, 1 H, $J = 5.22, 16.08$ Hz, C(4)-H), 3.980-4.018 (m, 1 H, C(3)-H), 6.109-6.169 (m, 6 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10')-H), 6.215-6.289 (m, 3 H, C(14, 14', 18)-H), 6.336 (d, 1 H, $J = 4.67$ Hz, C(12')-H), 6.378-6.406 (m, 2 H, C(12, 16)-H), 6.590-6.700 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15', 19)-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.771$ (C-24, 25), 12.749 (C-23), 12.836 (C-20'), 12.898 (C-19'), 19.256 (C-3'), 21.626 (C-22), 21.776 (C-18'), 28.717 (C-20), 28.974 (C-16', 17'), 30.257 (C-21'), 33.109 (C-4'), 34.266 (C-1'), 37.110 (C-1), 39.630 (C-2'), 42.504 (C-4), 48.366 (C-2), 65.058 (C-3), 125.025 (C-11), 125.124 (C-11'), 125.151 (C-15), 125.444 (C-7), 126.119 (C-5), 126.694 (C-7'), 129.389 (C-5'), 129.946 (C-15'), 130.299 (C-19), 130.831 (C-10'), 131.335 (C10), 132.415 (C-14'), 132.756 (C-18), 133.055 (C-14), 135.464 (C-9), 136.062 (C-9'), 136.095 (C-13), 136.421 (C-13'), 136.697 (C-17),

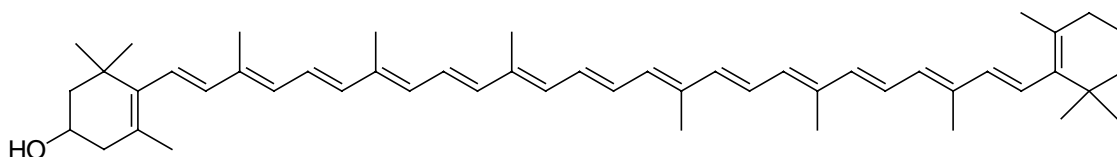
137.181 (C-12'), 137.709 (C-12), 137.735 (C-8', 16), 137.886 (C-6), 138.005 (C-6'), 138.510 (C-8),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3422 (O-H-Valenzschwingung), 3028 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2958, 2922, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1628, 1561 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1439, 1362 (C-H-Deformationsschwingung), 1043 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 965 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 42:

3,7,11,16,20,24-Hexamethyl-1-[4(R,S)-hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-26-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25-hexacosatriecaen (C₅₀-Cryptoxanthin) 91:



1.63g (3.38 mmol) C₃₅-Aldehyd **89** und 3.42 g (6.62 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz **28** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 120 ml trockenen Dichlormethan und 10 ml trockenen Methanol gelöst. Anschließend tropft man unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 0.72 g (13.25 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol innerhalb eines Zeitraums von vier Stunden zu und rührt noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird der Rückstand mit Dichlormethan/Diethylether (10:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 2.08 g (90 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 179-180 °C

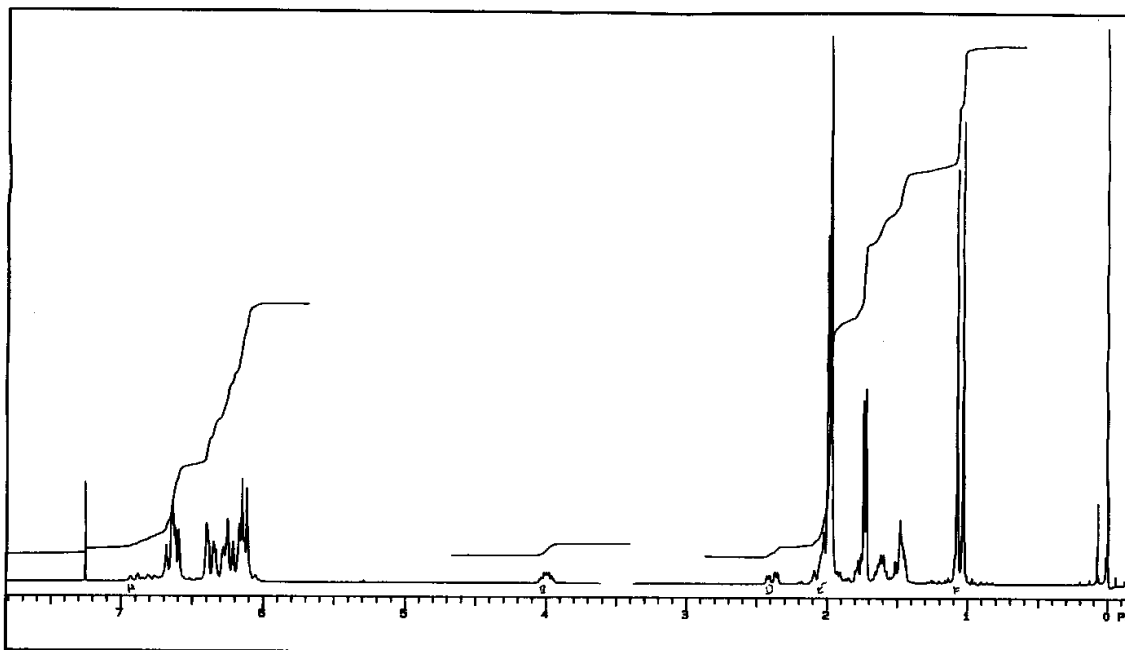


Abb. 99: $^1\text{H-NMR}$ von C_{50} -Cryptoxanthin (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.030$ (s, 6 H, C(20', 21')-H), 1.072 (s, 6 H, C(20, 21)-H), 1.436-1.484 (m, 2 H, C(2')-H), 1.596-1.656 (m, 2 H, C(3')-H), 1.720 (s, 3 H, C(22')-H), 1.737 (s, 3 H, C(22)-H), 1.768 (d, 2 H, $J = 6.04$ Hz, C(2)-H), 1.970 (s, 12 H, C(23, 23', 24, 24')-H), 1.989 (s, 6 H, C(25, 25')-H), 2.020-2.087 (m, 2 H, C(4')-H), 2.366 (dd, 2 H, $J = 2.11, 11.61$ Hz, C(4)-H), 3.976-4.015 (m, 1 H, C(3)-H), 6.109-6.170 (m, 6 H, C(7, 7', 8, 8', 10, 10')-H), 6.212-6.280 (m, 4 H, C(14, 14', 18, 18')-H), 6.334-6.351 (m, 2 H, C(12', 16')-H), 6.384-6.400 (m, 2 H, C(12, 16)-H), 6.590-6.687 (m, 4 H, C(11, 11', 15, 15', 19, 19')-H),

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.748$ (C-23), 12.763 (C-24, 24'), 12.794 (C-25, 25'), 12.904 (C-23'), 19.258 (C-3'9), 21.629 (C-22), 21.779 (C-22'), 28.717 (C-21), 28.974 (C-20', 21'), 30.255 (C-20), 33.101 (C-4'), 34.257 (C-1'), 37.106 (C-1), 39.621 (C-2'), 42.530 (C-4), 48.391 (C-2), 65.050 (C-3), 124.833 (C-11, 15), 125.110 (C-11', 15'), 125.447 (C-7), 126.112 (C-5), 126.564 (C-7'), 129.328 (C-5'), 130.194 (C-19'), 130.293 (C-19), 130.851 (C-10'), 131.339 (C-10), 132.528 (C-18'), 132.762 (C-18), 132.954 (C-14), 133.075 (C-14'), 135.481 (C-17), 135.881 (C-9), 136.121 (C-9'), 136.256 (C-17'), 136.602 (C-13'), 136.700 (C-13), 137.333 (C-12'), 137.701 (C-12), 137.730 (C-16), 137.773 (C-16'), 137.807 (C-8'), 137.889 (C-6), 137.928 (C-6'), 138.508 (C-8),

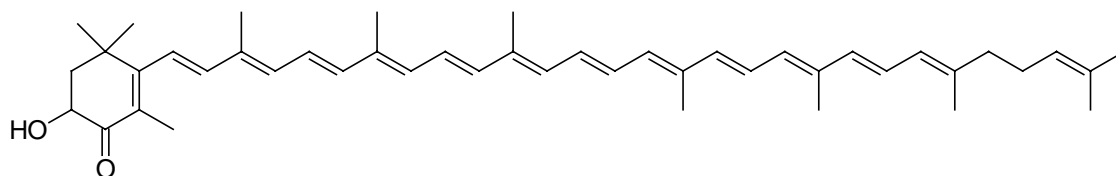
IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (O-H-Valenzschwingung), 3031 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2959, 2923, 2864 (C-H-Valenzschwingung), (C=C-Valenzschwingung Olefine), (C-H-Deformationsschwingung), (C-O-Valenzschwingung Alkohole), (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 43:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-3-oxo-1-cyclohexenyl]-3,7,11,16,20,24,28-heptamethyl-nonacosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,27-tridecaen

(C_{45} -Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on) **92**:



0.60 g (1.44 mmol) C_{30} -Aldehyd **67** und 2.07 g (3.60 mmol) C_{15} -Phosphoniumsalz **15** werden in 150 ml trockenen Dichlormethan gelöst und mit 25 ml trockenen Methanol versetzt. Unter Argonatmosphäre tropft man über einen Zeitraum von drei Stunden eine

Lösung aus 0.39 g (7.20 mmol) Natriummethanolat in 50 ml trockenen Methanol zu und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der Reaktionsansatz wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethyläther (10:1) an Kieselgel 60 chromatographiert.

Ausbeute: 0.52 g (57 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 175-176 °C

MS (70 eV)

m/z (%) = 634 (25) [$M^+ + 1$], 633 (55) [M^+], 541 (11), 527 (32), 474 (5), 435 (6), 237 (2), 223 (3), 211 (6), 119 (27), 106 (64), 91 (100),

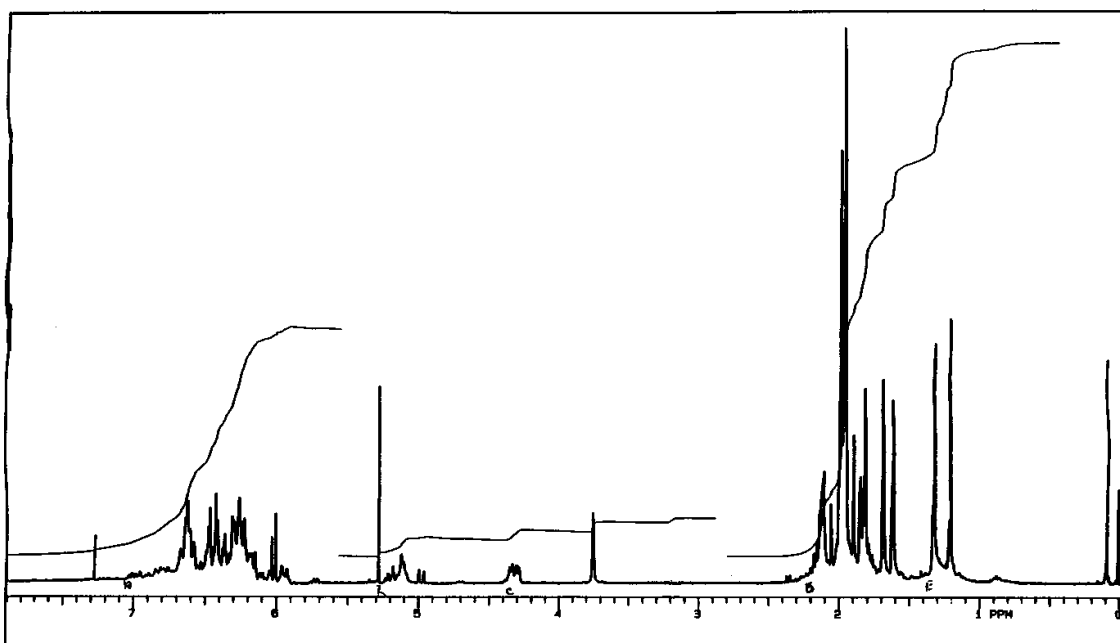


Abb. 100: $^1\text{H-NMR}$ von C_{45} -3-Hydroxy- β,ψ -carotin-4-on (300 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.204$ (s, 3 H, C(20)-H), 1.314 (s, 3 H, C(21)-H), 1.611 (s, 3 H, C(17')-H), 1.683 (s, 3 H, C(16')-H), 1.785 (d, 1 H, $J = 7.14$ Hz, C(2)-H), 1.810 (s, 3 H, C(18')-H), 1.892 (s, 3 H, C(22)-H), 1.955 (s, 9 H, C(19', 20', 25)-H), 1.985 (s, 6 H, C(23, 24)-H), 2.050 (m, 1 H, C(2)-H), 2.080-2.174 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 3.790 (d, 1 H, $J = 1.81$ Hz, C(3)-OH), 4.319 (dd, 1 H, $J = 5.55, 13.77$ Hz, C(3)-H), 5.094-5.177 (m, 1 H, C(2')-H), 5.943 (d, 1 H, $J = 10.50$ Hz, C(6')-H), 6.013 (d, 1 H, $J = 8.21$ Hz, C(10')-H), 6.148-6.335 (m, 6 H, C(7, 8', 10, 14, 14', 18)-H), 6.3359-6.491 (m, 5 H, C(7', 8, 12, 12', 16)-H), 6.842(m, 5 H, C(11, 11', 15, 15', 19)-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

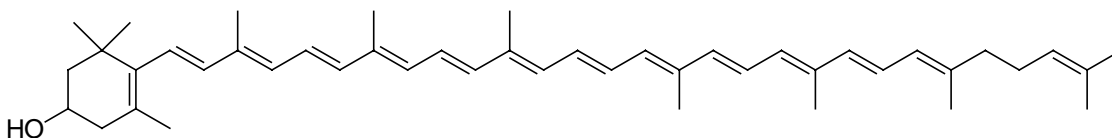
$\delta = 12.521$ (C-23), 12.750 (C-24), 12.794 (C-25), 12.831 (C-20'), 12.882 (C-19'), 13.994 (C-22), 16.931 (C-18'), 17.692 (C-17'), 25.697 (C-16'), 26.655 (C-3'), 36.739 (C-1), 40.212 (C-4'), 45.364 (C-2), 69.148 (C-3), 122.968 (C-7), 123.932 (C-2'), 124.784 (C-11), 125.348 (C-7'), 125.438 (C-11'), 125.743 (C-6'), 126.669 (C-5), 128.311 (C-15), 129.897 (C-15'), 130.677 (C-19), 131.533 (C-10'), 131.610 (C-1'), 132.572 (C-14'), 133.676 (C-18), 134.065 (C-14), 134.248 (C-9), 135.336 (C-8'), 135.467 (C-13), 135.627 (C-10), 136.257 (C-9'), 136.910 (C-13'), 137.241 (C-12'), 138.904 (C.17), 139.429 (C-5'), 140.025 (C-12), 140.568 (C-16); 142.435 (C-8), 162.142 (C-6), 200.287 (C-4),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3482 (O-H-Valenzschwingung), 3034 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2964, 2919 (C-H-Valenzschwingung), 1663 (C=O-Valenzschwingung α,β -ungesättigte Ketone), 1559 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1439, 1365 (C-H-Deformationsschwingung), 1075 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

Versuch 44:

1-[4(R,S)-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl]-3,7,11,16,20,24,28-heptamethyl-nonacos-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,27-tridecaen (C₄₅-Rubixanthin) 93:



In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 0.40 mg (0.96 mmol) ψ -C₃₀-Aldehyd 67 und 1.24 g (2.40 mmol) C₁₅-Phosphoniumsalz 28 in einem Gemisch aus 100 ml trockenen Dichlormethan und 10 ml trockenen Methanol gelöst. Über einen Zeitraum von drei Stunden wird eine Lösung aus 0.20 g (3.60 mmol) Natriummethanolat in 20 ml trockenen Methanol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und die Phasen im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan/Diethylether (6:1) an Kieselgel 60 chromatographiert und nach Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0.31 g (51 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 162-163 °C

Ms (70 eV)

m/z (%) = 619 (7) [M⁺+1], 618 (14) [M⁺], 600 (4), 512 (16), 460 (3), 406 (2), 2385 (4),
214 (6), 209 (10), 119 (33), 106 (54), 91 (100),

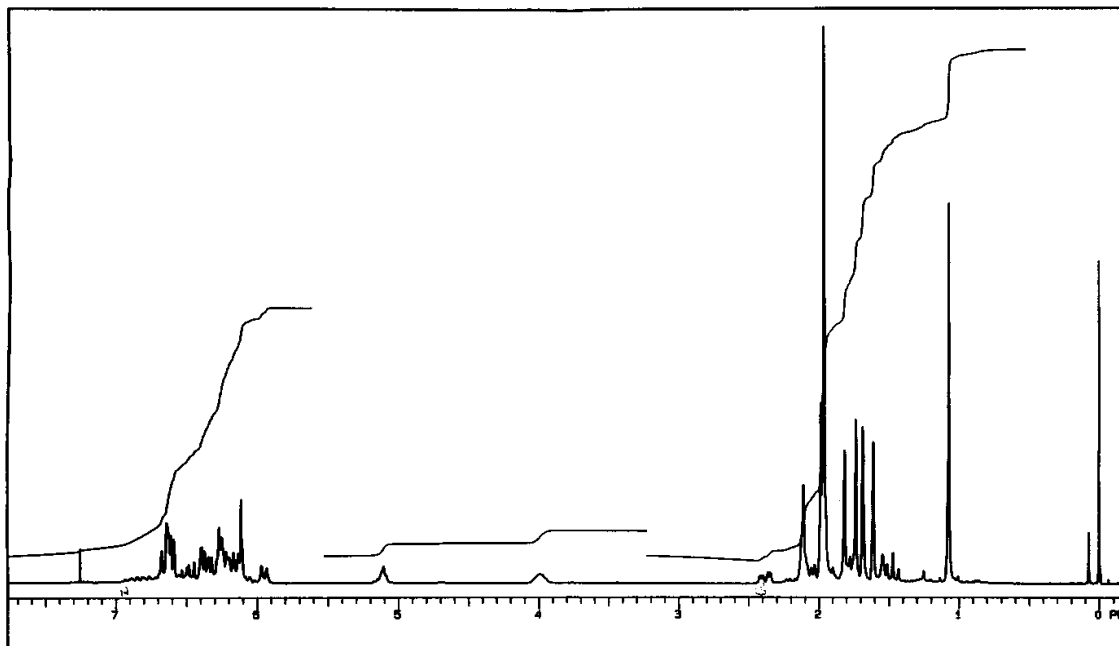


Abb. 101: ^1H -NMR von C_{45} -Rubixanthin (300 MHz)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1.071$ (s, 6 H, C(20, 21)-H), 1.453 (d, 1 H, $J = 12.03$ Hz, C(2)-H), 1.530 (d, 1 H, $J = 11.44$ Hz, C(2)-H), 1.614 (s, 3 H, C(21')-H), 1.687 (s, 3 H, C(20')-H), 1.735 (s, 3 H, C(22)-H), 1.816 (s, 3 H, C(22')-H), 1.963 (s, 12 H, C(23, 23', 24, 25)-H), 1.984 (s, 3 H, C(24)-H), 2.040 (d, 1 H, $J = 7.08$ Hz, C(4)-H), 2.085-2.109 (m, 4 H, C(3', 4')-H), 2.389 (dd, 1 H, $J = 4.73, 10.50$ Hz, C(4)-H), 3.986 (quint, 1 H, $J = 3.3$ Hz, C(3)-H), 5.097-5.112 (m, 1 H, C(2')-H), 5.950 (d, 1 H, $J = 10.72$ Hz, C(6')-H), 6.107-6.114 (m, 2 H, C(7, 8)-H), 6.150 (d, 1 H, $J = 10.71$ Hz, C(10)-H), 6.208 (d, 1 H, $J = 5.98$ Hz, C(10')-H), 6.249-6.269 (m, 4 H, C(14, 14', 18, 18')-H), 6.322-6.532 (m, 3 H, C(7', 12, 12')-H), 6.588-6.676 (m, 5 H, C(11, 11', 15, 15', 19)-H),

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 12.745$ (C-23), 12.783 (C-24), 12.800 (C-25, 25'), 12.898 (C-19'), 16.995 (C-18'), 17.708 (C-17'), 21.626 (C-22), 25.709 (C-16'), 26.699 (C-3'), 28.714 (C-21), 30.254 (C-20), 37.102 (C-1), 40.225 (C-4'), 42.519 (C-4), 48.378 (C-2), 65.035 (C-3), 123.936 (C-2'), 124.602 (C-11'), 124.757 (C-7'), 124.894 (C-11), 125.222 (C-15), 125.428 (C-6'), 125.720 (C-7), 126.116 (C-5), 130.013 (C-15'), 130.316 (C-

19), 131.346 (C-10), 131.474 (C-10'), 131.550 (C-14), 131.699 (C-1'), 132.630 (C-18), 132.776 (C-14'), 135.381 (C-13), 135.443 (C-9), 136.054 (C-8'), 136.283 (C-9'), 136.400 (C-13'), 136.628 (C-17), 137.214 (C-12'), 137.310 (C-12), 137.720 (C-6), 138.004 (C-16), 138.502 (C-8), 139.481 (C-5'),

IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3423 (O-H-Valenzschwingung), 3031 (=C-H-Valenzschwingung Olefine), 2922, 2863 (C-H-Valenzschwingung), 1627, 1544 (C=C-Valenzschwingung Olefine), 1448, 1361 (C-H-Deformationsschwingung), 1042 (C-O-Valenzschwingung Alkohole), 963 (=C-H-Deformationsschwingung)

7. Literaturverzeichnis

- [1] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter in *Carotinoids* (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser-Verlag, Basel, **1971**,
- [2] H. Wackenroder, *Mag. Pharm.*, **1831**, 33, 144-151
- [3] R. Willstätter, W. Mieg, *Liebigs Ann. Chem.*, **1907**, 1, 355, 1-28
- [4] G. Britton in *Carotinoids in Photosynthesis* (Hrsg.: A. Young, G. Britton), Chapman & Hall, London, **1993**, Kap. 8
- [5] O. Straub in *Key to Carotenoids* (Hrsg.: H. Pfander), Birkhäuser-Verlag, Basel, Boston, **1987**, 2. Auflage
- [6] G.A. Pitt in *Carotinoids* (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser-Verlag, Basel, **1971**
- [7] H.G.O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, 3. Auflage
- [8] N.I. Krinsky in *Carotinoids*" (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser-Verlag, Basel, **1971**

- [9] J. Paust in *Carotenoids* (Hrsg.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander), Vol. 2, Birkhäuser-Verlag, Basel, Boston, **1996**
- [10] D. Horn, *Angew. Makromol. Chem.*, **1989**, 166, 139-153
- [11] D. Horn, E. Lüddecke in *Fine Particles Science and Technology*, (Hrsg.: E. Pelizzetti) Kluwer-Academic-Publishers, **1996**
- [12] G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **1936**, 49, 563
- [13] G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **1937**, 50, 51
- [14] G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **1937**, 50, 212
- [15] E.E. Jelley, *Nature*, **1936**, 138, 1009
- [16] E.E. Jelley, *Nature*, **1937**, 139, 631
- [17] G. Scheibe, Ó. Wörtz, F. Haimerl, W. Seiffert, J. Winkler, *J. Chim. Phys.*, **1968**, 65, 146
- [18] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**
- [19] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, 1992
- [20] A. Ben-Naim, *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press, New York, **1980**
- [21] A.S. Davidov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1962**
- [22] M. Buchwald, W.P. Jencks, *Biochemistry*, **1968**, 7, 834-843
- [23] A. Hager, *Planta*, **1970**, 91, 38-53
- [24] V.R. Salares, N.M. Young, P.R. Carey, H.J. Bernstein, *J. Raman Spectr.*, **1977**, 6, 282-288
- [25] A.V. Ruban, P. Horton, A.J. Young, *Photochem. Photobiol. B. Biol.*, **1993**, 21, 229-234
- [26] Y. Mori, K. Yamano, H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 254, 84-88
- [27] R.M. Moriarty, S.C. Gupta, H. Hu, D.R. Berenschot, K.B. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 686
- [28] C. Köpsel, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**
- [29] K. Egger, *Phytochemistry*, **1965**, 4, 609-618
- [30] K. Egger, H. Kleinig, *Phytochemistry*, **1967**, 6, 611-619
- [31] R. Castillo et. al., *Comb. Biochem. Physiol.*, **1980**, 66 B, 483

- [32] H. Freischlag, W. Reif, A. Nürrenbach, H. Pommer, S.Afr.Pat. 66/5814, **1967**;
Derwent Farmdoc, No. 28,895, **1967**
- [33] E. Widmer, R. Zell, E.A. Broger, Y. Crammeri, H.P. Wagner, J. Dinkel, M. Schlageter, T. Lukac, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 2436
- [34] R. Yamamoto, S. Tin, *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.*, **1933**, *20*, 411; *Chem. Zbl.*, **1933**, 3090
- [35] R. Kuhn, C. Grundmann, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1933**, *66*, 1746
- [36] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg, G. Saucy, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, **1957**, *55*, 456-467
- [37] H. Pfander, A. Lachenmeier, M. Hadorn, *Helv. Chim. Acta*, **1980**, *63*, 1377-1382
- [38] *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1980**, 18. Auflage
- [39] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand. B*, **1985**, *39*, 629-638
- [40] O. Bayer in *Methoden in der organischen Chemie* (Hrsg.: Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1954**, Bd. 7/1, 471-475
- [41] K. Bernhard, G. Engert, H. Mayer, R. K. Müller, A. Rüttimann, M. Vecchi, E. Widmer, R. Zell, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 2469-2483
- [42] R. Kuhn, H. Brockmann, *Naturwiss.*, **1933**, 407
- [43] P. Karrer, E. Jucker, *Carotinoide*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1948**, S. 167
- [44] E.J. Correy, C.U. Kim, M. Takeda, *Tetrahydron Lett.*, **1972**, *44*, 4339-4340
- [45] J. Buddrus, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 2050
- [46] J. Buddrus, W. Kimpenhaus, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 2062
- [47] R. Ruegg, U. Schwieter, G. Ryser, P. Schudel, O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, **1961**, *64*, 985-996
- [48] G. Pattendon, B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 1984-1997
- [49] A. Zumbunn, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, *68*, 1519-1539
- [50] G. Britton et al., *Phytochemistry*, **1975**, *14*, 2427-2433
- [51] R. Kuhn, C. Grundmann, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1934**, *67*, 339, 1133
- [52] T.W. Goodwin in *Carotinoids* (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser-Verlag, Basel, **1971**,
- [53] J. D. Surmatis, A. Ofner, J. Gibas, R. Thommen, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 186-188
- [54] J. D. Surmatis, A. Ofner, *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 2735-2739

- [55] M. Kasha, *Radiat. Res.*, **1936**, 20, 55
- [56] R.M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.*, **1964**, 3, 317
- [57] U. Schwieter et al., *Helv. Chim. Acta*, **1966**, 49, 992-996
- [58] H.R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*, Bd. 2, Salle und Sauerländer Verlag, Frankfurt am Main, 1. Auflage, **1990**
- [59] R. Hirt, R. Berchtold, *Pharm. Acta Helv.*, **1958**, 33, 349-356
- [60] T.F. Spande, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3081-3084
- [61] A. Singh, L. Tsao, D.B. Puranik, *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 573-586
- [62] V.M. Solov'ev, A.P. Arendaruk, A.P. Skoldinov, *J. Gen. Chem. USSR*, **1961**, 31, 2405-2411
- [63] R. Kuhn, T. Wieland, *Chem. Ber.*, **1940**, 73, 971-975
- [64] C. Köpsel, Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1995**
- [65] C.F.H. Allen, J.W. Gates jr., *Org. Synthesis Coll.*, **1974**, 3, 140-141
- [66] R. Entschel, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **1958**, 41, 983-985
- [67] S. Sell, Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1996**
- [68] H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, **1956**, 39, 463
- [69] R. Rüegg, U. Schwieter, O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, **1961**, 44, 985
- [70] M. Halmos, T. Mohácsi, *J. Pract. Chem.*, **1960**, 12, 50-58
- [71] K. Ziegler, A. Spaeth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1942**, 551, 80-119
- [72] R.N. Gedye, K.C. Westaway, P. Arora, R. Bisson, A.H. Khalil, *Can. J. Chem.*, **1977**, 55, 1218-1228
- [73] J.B. Davis, L.M. Jackman, P.T. Siddons, B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 2154-2165
- [74] U. Hengartner, K. Bernhard, K. Meyer, G. Englert, E. Glinz, *Helv. Chim. Acta*, **1992**, 75, 1848-1865
- [75] E. Maerki-Fischer, P. Uebelhart, C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **1987**, 70, 1994-2002
- [76] U. Schwieter, H. Gutmann, H. Lindlar, R. Marbet, N. Rigassi, R. Rüegg, S.F. Schaeren, O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, **1966**, 49, 369-390

- [77] P.S. Manchand, R. Rüegg, U. Schwieter, P.T. Siddons, B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2019
- [78] M.J. Vacheron, G. Michel, R. Guilluy, N. Arpin, *Phytochemistry*, **1969**, 8, 897
- [79] N. Arpin, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry*, **1967**, 6, 995-1005
- [80] R. Buchecker, N. Arpin, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry*, **1976**, 15, 1013-1014
- [81] R.J. Cogdell, P.K. Fyfe, T.D. Howard, N. Fraser, N.W. Isaacs, A.A. Freer, K. McKluskey, S.M. Prince in *The Photochemistry of Carotenoids* (Hrsg.: H.A. Frank, A.Y. Young, G. Britton, R.J. Cogdell), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**, 71-80