

- [5] *F. J. Schiltknecht*: Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyansäure, Dissertation ETH Zürich, No. 3403 (1963).
 [6] *G. Jander, F. K. Jahr, H. Knoll*: Massanalyse Sammlung Göschen, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
 [7] *J. C. Kaasenbrood, J. Van den Berg, J. Revallier*, Biuret Formation in the Manufacture of Urea, J. of Agric. Food Chemistry *11*, 39 (1963).

10. Reaktionen an Allencarotinoiden 2¹⁾

von **Richard Buchecker** und **Synnøve Liaaen-Jensen**

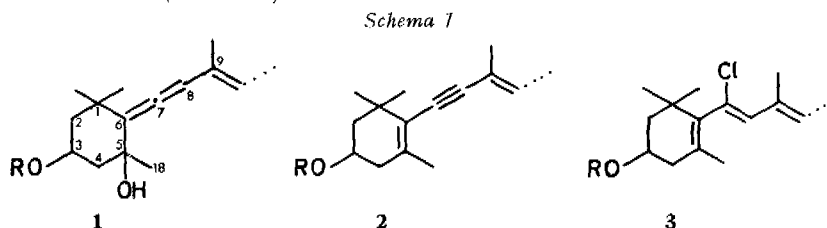
Organic Chemistry Laboratories, The Norwegian Institute of Technology
 University of Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norway

(11. XI. 74)

Summary. The conversion of the allenic end group **1** on HCl/CHCl₃ treatment to the acetylenic **2** resp. to the chlorinated end group **3** previously reported has been confirmed using neoxanthin (**4a**) and its diacetate (**4b**). Analogous IIBr treatment provided the corresponding brominated end group. Chemical and spectroscopical evidence for the position of the halogen atom at C(7) is given.

Transformation to allenic anhydro products and acetylenic products on treatment of neoxanthin diacetate (**4b**) with phosphorous oxychloride in pyridine, as well as dehydration and chlorine substitution of neoxanthin (**4a**) are reported. These results are consistent with previous observations on related carotenoids.

Kürzlich wurden in unseren Laboratorien bei der Reaktion von Allencarotinoiden (**1**) mit HCl/CHCl₃ und POCl₃ neuartige Produkte gefunden [1]. So wurde festgestellt, dass Peridinin, Peridininacetat und Dinochrom, welche alle die Endgruppe **1** enthalten, bei der Dehydratisierung an C(5) mit HCl in CHCl₃ neben der acetylenischen **2** auch eine chlorierte Endgruppe liefern, wobei als Substitutionsort die 7-Stellung (**3**) vermutet wurde (*Schema 1*).



Bei der Reaktion von Peridinin, Peridininacetat und Fucoxanthinacetat mit POCl₃ in Pyridin wurde zusätzlich zur bekannten 4,5- und 18,5-Eliminierung [2] die Acetylenbildung zu **2** und etwas überraschend Chloridsubstitution der unacetylierten OH(3)-Gruppe von Peridinin beobachtet.

Wir berichten im folgenden von den Ergebnissen dieser Reaktionen an Neoxanthin (**4a**) und Neoxanthindiacetat (**4b**) und bringen Beweise für die postulierte Endgruppe **3**.

¹⁾ No. 1. Acta chem. scand., im Druck.

Die Experimente wurden an einem Trolliflorpräparat von Prof. P. Karrer ausgeführt. Wie kürzlich gezeigt werden konnte, sind Trolliflor und Trollixanthin identisch mit Neoxanthin [3].

Behandlung von Neoxanthindiacetat (**4b**, $M = 684$) mit 0,02N HCl in trockenem CHCl_3 führte zu mindestens 8 dünnstichtchromatographisch feststellbaren Produkten, darunter zwei mengenmässig deutlich überwiegende Hauptprodukte. Das weniger polare (**A**) weist ein gegenüber Neochromdiacetat (**5**) um 5 nm, gegenüber dem polareren Produkt (**B**) um 1 nm bathochrom verschobenes Sichtbarspektrum auf. Daraus ist auf einen Chromophor identisch mit demjenigen von Diadinochrom (**6a**) zu schliessen (Schema 2). Das MS., welches keinen ^{37}Cl -Isotopenpik oder HCl-Eliminierung aufweist, zeigt einen Molekularpik bei m/e 606, was auf Wasser- und Essigsäureeliminierung hindeutet. Die Wasserabspaltung kann nur an C(5) erfolgt sein, während das Fehlen von Acetylpyrylium- und -oxepinium sowie das Auftreten von Didehydropyrylium- und -oxepinium-Ionen bei m/e 163 bzw. 203 die Eliminierung der Essigsäure an 3'-Stellung anzeigt²⁾. Demnach entspricht Produkt **A** Formel 7, wobei die Lage der Doppelbindung im furanoxidseitigen Ring nicht bekannt ist. Die unerwartet leichte Essigsäure-Eliminierung mit HCl/ CHCl_3 wurde auch an Peridinacetat beobachtet [1].

Das polare Hauptprodukt **B** (37fache Menge von **A**) besitzt gemäss MS. das Molekulargewicht 702. Bei m/e 704 tritt ein deutlicher Isotopenpik (M^{37}Cl) auf. Auch die charakteristischen Fragmente M-80 und M-92 sowie HCl-Eliminierung (m/e 666) wurden beobachtet. Das IR.-Spektrum weist weder eine Allen- noch eine Acetylenbande auf. Da diese im allgemeinen sehr schwach ist, können kleinere Beimengungen von **6b** nicht ausgeschlossen werden. Produkt **B** lässt sich papierchromatographisch in zwei Komponenten mit gleichem VIS.-Spektrum auftrennen. Beide weisen eine bathochrome Verschiebung von 4 nm gegenüber Neochromdiacetat (**5**) auf. Diese Daten sind mit Struktur **8a** (C(8')-Epimere) vereinbar. Die Stellung des Chloratoms wird durch die folgenden Beobachtungen und Experimente bewiesen.

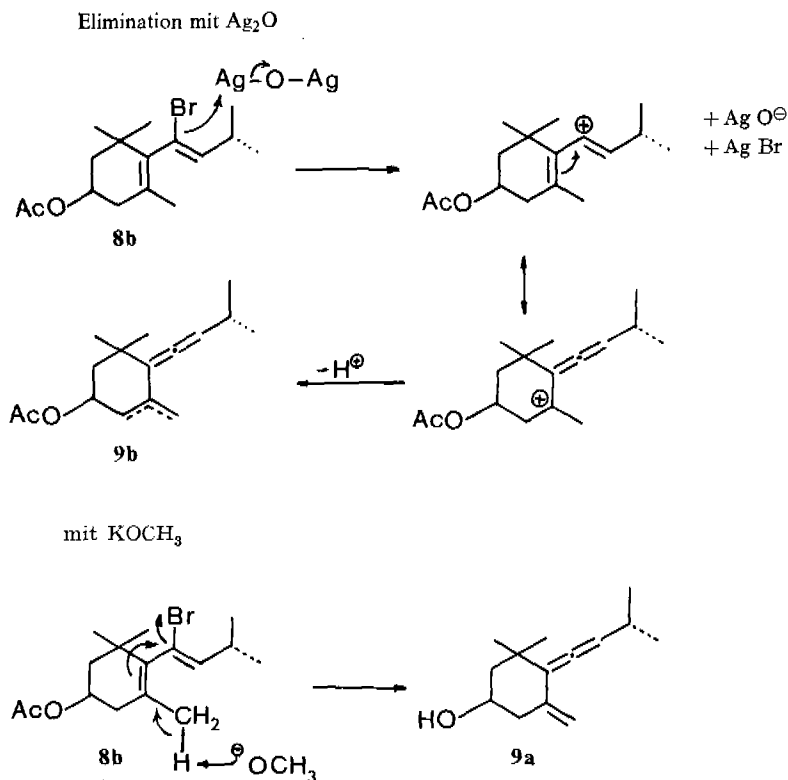
Beim Ausführen der obenerwähnten Reaktion in HBr/CHCl_3 erhielten wir ein Hauptprodukt (**8b**) mit gleichem chromatographischem Verhalten und VIS.-Spektrum wie **B** (**8a**). Das MS. zeigt mit dem Molekularpik (m/e 746) und dem ^{81}Br -Isotopenpik (m/e 748) sowie andern Fragmenten deutlich den Einbau eines Bromatoms. Durch Behandlung von **8b** mit 1% $\text{KOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (60°) oder $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ (Raumtemperatur) kann HBr eliminiert werden ($M = m/e$ 666)³⁾. Dabei entstehen vorwiegend die allenischen Carotinoide **9a** bzw. **9b** und nicht die erwarteten Acetylene **6a** bzw. **6b**, wie die Allenbande im IR.-Spektrum (1920 cm^{-1}) und das VIS.-Spektrum mit dem Neochrom-Chromophor zeigen. Über die Lage der Doppelbindung des allenseitigen Ringes wurde durch saure Verätherung von **9a**, welche nur in Allylstellung eintreten kann [5], Aufschluss erhalten. Sie scheint abhängig von der bei der Eliminierung verwendeten Methode zu sein. Bei **9a** aus der Eliminierung mit KOCH_3 konnten wir auch nach 6 Std. keine Ätherbildung feststellen, obwohl Lutein unter den gleichen Bedingungen schon nach 1 Std. vollkommen als Monoäther vorlag. Dies deutet auf ausschliesslich exocyclische Doppelbindung. **9b** aus der Elimi-

²⁾ Für die Formulierung der beiden bei Carotinoid-5,6- und 5,8-epoxiden bekannten Fragment-Ionen vgl. [4].

³⁾ **8a** reagiert unter den gleichen und stärker basischen Bedingungen nicht.

nierung mit Ag_2O und nach Verseifung zu **9a** lässt sich nach 6 Std. nur zu $\frac{1}{3}$ veräthern (Chromatogramm, MS.), woraus hervorgeht, dass mindestens teilweise die endocyclische Doppelbindung entsteht. Wegen der schlechten Pigmentausbente (19%) ist ein genaues Verhältnis der gebildeten Isomere jedoch nicht ableitbar, da nicht beide notwendigerweise mit der gleichen Geschwindigkeit zersetzt werden und die gegenüber Lutein bedeutend langsamere Reaktion möglicherweise noch gar nicht beendet war. Die Eliminierungsmechanismen sind in *Schema 3* vorgeschlagen.

Schema 3



Neben diesem chemischen Beweis für die Stellung des Halogenatoms an C(7) haben wir auch ein $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisches Argument. Das Allenproton von Neoxanthindiacetat (**4b**) ist als relativ scharfes Singulett bei 6,06 ppm [6] lokalisiert. Nach der Reaktion mit HBr zu **8b** verschiebt sich das Signal nach 6,72 ppm. Dies stimmt mit der Erwartung überein: H(8) von Zeaxanthin wird bei 6,11 ppm angegeben [7] und muss bei **8b** wegen seiner *trans*-vinylogenen Lage zu Br um 0,55 ppm [8] nach 6,66 ppm verschoben werden.

Damit sind die Strukturen **8b** und aus Analogiegründen auch **8a** gesichert.

Die Behandlung von Neoxanthindiacetat (**4b**) mit POCl_3 in Pyridin ergab mindestens 5 Produkte (DC.), davon deutlich ein Hauptprodukt mit dem Molekular-

gewicht 666 (MS.). Sein IR.-Spektrum weist sowohl eine Acetylenbande (2170 cm^{-1}) als auch eine Allenbande (1910 cm^{-1}) auf. Chromatographie an Zirkular-Kieselgurpapier ergibt zwei Komponenten, wovon die weniger polare den Neochrom-Chromophor (**5**) (λ_{max} (Äther): 421 nm), die polarere den Diadinochrom-Chromophor (**6**) (λ_{max} (Äther): 426 nm) aufweist⁴). Co-Chromatographie dieser mit authentischem Diadinochromdiacetat (**6b**, Schema 2) zeigte Identität. Damit können den beiden Produkten die Konstitutionen **9b** bzw. **6b** zugeordnet werden, in Übereinstimmung mit an Fucoxanthin- und Peridininacetat veröffentlichten Ergebnissen [1]. Zwischen der trisubstituierten und der exocyclischen disubstituierten Doppelbindung am allseitigen Ring von **9b** kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht entschieden werden.

Bei der Reaktion von Neoxanthin (**4a**) mit POCl_3 wurden aus mindestens 6 Produkten (DC.) 3 Hauptprodukte **A'**-**C'** (zunehmende Polarität) isoliert. Die erhaltenen Mengen erlaubten eine massenspektrometrische Untersuchung nur bei den Produkten **A'** und **C'**. Danach enthalten beide Substanzen ein Chloratom (Isotopenpik), wobei sich **A'** ($m/e\ 582 = \text{M}$) durch den zusätzlichen Verlust einer Wassermolekel von **C'** ($m/e\ 600 = \text{M}$) unterscheidet. Auch bei Neoxanthin (**4a**) ist somit neben der erwarteten Eliminierung der OH(5)-Gruppe eine Cl-Substitution an einer der beiden C(3)-Stellungen zu beobachten, in Analogie zur früheren Arbeit an entsprechenden Carotinoiden [1]. Von den beiden als Substitutionsort denkbaren 3-Stellungen kommt für Produkt **C'** wegen der eliminierten Pyrylium- und Oxepinium-Ionen im MS. ($m/e\ 163$ und 203) nur diejenige auf der Furanoxidseite in Betracht. Eine Hydroxylgruppe am Furanoxidring hätte, wie aus vielen Beispielen bekannt ist [4], zu OH-Pyrylium- und OH-Oxepiniumionen bei $m/e\ 181$ bzw. 221 geführt. Bei Produkt **A'**, wo keine OH-Gruppe mehr vorhanden ist, kann nicht ohne weiteres über den Substitutionsort entschieden werden. Ein Cl-Pyrylium- oder -Oxepinium-Ion konnte im MS. wie bei Produkt **C'** nicht gefunden werden. Ist jedoch die Substitution wie bei Produkt **C'** am Furanoxidring erfolgt, so muss die Wassereliminierung an C(3) des allseitigen Rings erfolgt sein, worauf ein beträchtlicher Verlust an Feinstruktur im VIS.-Spektrum hinweist. Eine Eliminierung am Furanoxidring dürfte keinen Einfluss auf den Chromophor haben. Die Produkte **A'** und **C'** lassen sich auf Kieselgurpapier je in zwei weitere Komponenten auftrennen. Die beiden Produkte **C'** weisen identische VIS.-Spektren auf (λ_{max} (Äther): 420 nm) und werden demzufolge als die 8'-isomeren Furanoxide betrachtet. Bei den beiden Produkten **A'** besitzt das weniger polare **a** wie **C'** den Neochrom-Chromophor **5**, während dem polareren **b** der Diadinochrom-Chromophor **6** (λ_{max} (Äther): 426 nm) zukommt. Aus den erwähnten Folgerungen lassen sich den Produkten **A'a**, **A'b** und **C'** die Formeln **10**, **11** und **12** zuordnen. Produkt **B'**, welches den Diadinochrom-Chromophor besitzt (λ_{max} (Äther): 426 nm), hat eine mit Produkt **A'** vergleichbare Polarität und besitzt deshalb auch keine Hydroxylgruppe mehr. Mangels MS. kann über seine Konstitution nichts Beweisendes ausgesagt werden. Möglicherweise handelt es sich um ein 3,3'-Dichlorderivat.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen und ergänzen früher [1] dargelegte Resultate. Bei der Anwendung der erwähnten Reagenzien auf Allencarotinoide ist daher

⁴) Die Umlagerung der 5,6-Epoxide in die Furanoxide erfolgte erst bei der Aufarbeitung (Rohprodukt: $\lambda_{\text{max}}\ 447,5\text{ nm}$).

vermehrt auch halogenierten Produkten Beachtung zu schenken, welche sich chromatographisch nicht von den entsprechenden Dehydratisierungsprodukten unterscheiden lassen.

Wir danken Herrn Prof. C. H. Eugster, Zürich, für das Überlassen von Trolliflor aus der Sammlung von Prof. P. Karrer; R. B. verdankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [9].

Reaktion von Neoxanthindiacetat (4b) mit 0,02N HCl. 1,34 mg Neoxanthindiacetat (**4b**) wurden in 8,5 ml 0,02N HCl in trockenem CHCl_3 gelöst und bei RT. stehen gelassen. Nach 4,5 Std. wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (25% Aceton in Petroläther, Sdp. 40–60° = 25% APE) ergab mindestens 8 Zonen, wovon die erste (A) und dritte (B) (von oben) isoliert wurden.

Anhydro-diadinochromacetat (7, Zone A). Ausbeute 0,012 mg (0,88%); Rf (Zirkularpapier Whatman SG 81 = SG 81; 6% APE): 0,79. – VIS.: λ_{max} (Aceton): 453, 426,5, 407 nm. – MS.: *m/e* 606 (M), 563 (M– CH_3CO), 203 (Oxepinium), 163 (Pyrylium).

7-Cl-Mutatoxanthindiacetat (8a, Zone B). Ausbeute 0,45 mg (33,6%); Rf (SG 81; 6% APE): 0,34 & 0,44. – VIS.: λ_{max} (Aceton): 452, 425,5, 406 nm. – MS. (%): *m/e* 704 (45, $M^{37}\text{Cl}$), 702 (91, $M^{35}\text{Cl}$), 666 (100, M – HCl), 624 (32, $M^{87}\text{Cl}$ – 80), 622 (68, M – 80), 612 (8, $M^{87}\text{Cl}$ – 92), 610 (21, $M^{85}\text{Cl}$ – 92), 606 (13, M – HCl–HAc), 586 (15, M – HCl – 80), 574 (17, M – HCl – 92), 263 (77, Oxepinium), 223 (28, Pyrylium), 203 (31, Oxep. – HAc), 163 (45, Pyrylium – HAc). – IR. (KBr): 3030–2860 (CH), 1740 (CO), 1455 (CH_2 , Me), 1378 (Me), 1242 (C–O) cm^{-1} .

Reaktion von Neoxanthindiacetat (4b) mit 0,022N HBr. 11,2 mg Neoxanthindiacetat (**4b**) wurden in 25 ml 0,022N HBr in trockenem CHCl_3 analog wie mit HCl behandelt. Bei der Chromatographie wurde die 5. Zone von oben als Hauptprodukt isoliert. Ausbeute 4,17 mg (38%) bei totaler Pigmentaubeute von 6,15 mg; Rf (SG 81; 6% APE): 0,31 u. 0,41. – VIS.: λ_{max} (Methanol): 452, 425,5, 406, 316,5, 308, 254,5 nm. – MS. (%): *m/e* 748 (12, $M^{81}\text{Br}$), 746 (11, $M^{79}\text{Br}$), 668 (13, $M^{81}\text{Br}$ – 80), 666 (29, $M^{79}\text{Br}$ – 80 und M – HBr), 606 (22, M – HBr – HAc), 586 (9, M – HBr – 80), 263 (32, Oxepinium), 223 (18, Pyrylium), 82 (100, $H^{81}\text{Br}$), 81 (27, ^{81}Br), 80 (92, $H^{79}\text{Br}$), 79 (26, ^{79}Br). – IR. (KBr): 3030–2870 (CH), 1738 (CO), 1440 (CH_2 , Me), 1365 (Me), 1237 (C–O) cm^{-1} . – NMR. (CDCl_3): 1,08 s (Me(16)); 1,20 (Me(16')); 1,27 s (Verunreinigung & Me(17')? & Me(17'')); 1,41 s (Me(18)); 1,59 s (Me(18')); 1,62 (Me(18')); 1,71 s (Me(19), (Me(19'))); 1,83 s (Me(19')); 1,93 s (Me(20), Me(20')); 2,03 s (Ac(3), Ac(3')); 5,17 m & 5,30 m (H(7'), H(8'), H(3') & H(3)); 6,0–6,7 m (Vinyl-H), 6,72 s (H(8)) ppm.

Eliminierungen an 7-Brom-mutatoxanthindiacetat (8b). a) mit $\text{KOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$: 0,709 mg **8b** in 4 ml 1proz. KOCH_3 in CH_3OH wurden während 1 Std. bei 60° gehalten. Dann wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser gut gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und an Kieselgelplatten (35% APE) chromatographiert. Ausbeute 0,354 mg bei 0,556 mg totaler Pigmentaubeute; Rf (SG 81; 20% APE): 0,50 & 0,56 nicht separierbar von Edukt. – VIS.: λ_{max} (Äther): 448, 422, 400 nm. – MS. (%): *m/e* 582 (47, M) 564 (42, M – 18), 502 (11, M – 80), 584 (6, M – 18–80), 221 (100, Oxepinium), 181 (84, Pyrylium). – IR. (KBr): 3030–2850 (CH), 1922 (Allen), 1455 (CH_2 , Me), 1370 (Me) cm^{-1} .

b) mit Ag_2O : 7,2 mg **8b** in 25 ml trockenem CHCl_3 wurden mit 7,5 g MgSO_4 und 1,43 g Ag_2O 2 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde abfiltriert und an Kieselgelplatten (25% APE) chromatographiert. Ausbeute 4,70 mg bei 6,23 mg totaler Pigmentaubeute; Rf (SG 81; 12% APE): 0,71, nicht unterscheidbar von Edukt. – VIS.: λ_{max} (Methanol): 446,5, 420, 308, 323, 311, 250 nm. – MS. (%): *m/e* 666 (100, M), 606 (42, M – HAc), 586 (37, M – 80), 574 (18, M – 92), 526 (13, M – HAc – 80), 263 (52, Oxepinium), 223 (49, Pyrylium). – IR. (KBr): 3030–2860 (CH), 2170 (1 Teil, Acetylen), 1920 (8 Teile, Allen), 1735 (CO), 1440 (CH_2 , Me), 1373 (Me), 1240 (C–O) cm^{-1} .

Allylverätherungen. – a) an Anhydro-neoxanthindiacetat (**9b**) durch Eliminierung mittels Ag_2O . Ca. 0,3 mg **9b** wurden verseift und dann bei RT. in 1 ml 0,388N HCl in trockenem CH_3OH stehen gelassen. Darauf wurde mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und an einer Kieselgelplatte (30% APE) chromatographiert. Ausbeute 0,0185 mg 3-Methyläther; Rf (SG 81, 12% APE): 0,46. – MS. (%): *m/e* 596 (69, M), 578 (35, M – H_2O), 565 (46, M – CH_3O), 564 (38, M – CH_3OH), 516 (38, M – 80), 221 (77, Oxepinium), 181 (100, Pyrylium); 0,038 mg unmethylierbares Edukt wurden zurückgewonnen.

b) an Anhydro-neoxanthin **9a** durch Eliminierung mittels KOH. Ca. 0,1 mg **9a** wurden wie oben behandelt, wobei kein Äther gebildet wurde (DC.).

Reaktion von Neoxanthindiacetat (4b) mit $POCl_3$. 3,94 mg Neoxanthindiacetat (**4b**) in 1 ml abs. Pyridin wurden mit 4 Tropfen $POCl_3$ versetzt. Nach 4,5 Std. bei 40° wurde mit Äther versetzt (Niederschlag) mit 5% NaCl-Lösung mehrmals, dann mit ges. $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Chromatographie an Kieselgelplatten mit 25% APE ergab mindestens 6 Zonen, wovon die unpolareste untersucht wurde. Ausbeute 1,11 mg (28%) bei totaler Pigmentaushbeute von 2,05 mg. – VIS.: λ_{max} (Aceton): 450, 425, 406 nm. – MS. (%): *m/e* 666 (100, M), 606 (75, M – HAc), 586 (16, M – 80), 574 (12, M – 92), 526 (15, M – 80 – HAc), 263 (64, Oxepinium), 223 (21, Pyrylium), 203 (34, Oxepinium-HAc), 163 (29, Pyrylium-HAc). – IR. (KBr): 3030–2850 (CH), 2170 (Acetylen), 1910 (Allen), 1735 (C=O), 1455 (CH_2 , Me), 1375 (Me), 1237 (C–O) cm^{-1} .

Chromatographie an SG 81, 6% APE ergibt 2 Produkte: Rf 0,58 (**9b**); λ_{max} (Äther): 447, 421, 399 nm und Rf 0,49 (**6b**); λ_{max} (Äther): 453, 426, 404 nm.

Reaktion von Neoxanthin (4a) mit $POCl_3$. 7,080 mg Neoxanthin (**4a**) in 2 ml Pyridin wurden mit 10 Tropfen $POCl_3$ versetzt. Nach 1 Std. war kein Edukt mehr vorhanden (DC.). Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **4b**. Chromatographie an Kieselgelplatten (14% APE) ergab 3 Hauptprodukte aus 6 Zonen.

Zone A': Ausbeute 0,080 mg. – VIS.: λ_{max} (Äther) 448, 424,5, 405 nm. – MS. (%): *m/e* 584 (13, $M^{37}Cl$), 582 (31, $M^{35}Cl$), 546 (100, M – HCl), 504 (2, $M^{37}Cl$ – 80), 502 (4, $M^{35}Cl$ – 80), 466 (10, M – 80 – HCl), 203 (60, Oxepinium), 163 (32, Pyrylium). – Chromatographie an SG 81 (2% APE) ergibt 2 Zonen: A'a (**10**): Rf 0,64, λ_{max} (Äther): 447, 422,5, 403,5 nm. A'b (**11**): Rf 0,57; λ_{max} (Äther): 449, 426, 407 nm.

Zone B': Ausbeute 0,009 mg; Rf (SG 81; 2% APE): 0,45. – VIS.: λ_{max} (Äther): 453, 426,5, 407 nm.

Zone C': Ausbeute 0,14 mg. – VIS.: λ_{max} (Äther): 447, 420, 398 nm. – MS. (%): *m/e* 602 (23, $M^{37}Cl$), 600 (54, $M^{35}Cl$), 584 (8, $M^{37}Cl$ – H_2O), 582 (13, $M^{35}Cl$ – H_2O), 564 (38, M – HCl), 546 (14, M – HCl– H_2O), 522 (5, $M^{37}Cl$ – 80), 520 (11, $M^{35}Cl$ – 80), 504 (8, $M^{37}Cl$ – 80 – H_2O), 502 (18, $M^{35}Cl$ – 80 – H_2O), 484 (4, M – 80 – HCl), 466 (9, M – 80 – HCl– H_2O), 203 (100, Oxepinium), 163 (56, Pyrylium). Chromatographie an SG 81 (5% APE) ergibt 2 Zonen: C'a (**12**) Rf 0,30; λ_{max} (Äther): 447, 420, 398 nm. C'b (**12**) Rf 0,38; λ_{max} (Äther): 447, 420, 398 nm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. E. Johansen & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 28, 949 (1974).
- [2] R. Bonnet, A. K. Mallams, A. A. Spark, J. L. Tee, B. C. J. Weedon & A. McCormick, J. chem. Soc. C 1969, 429.
- [3] R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen & C. H. Eugster, Phytochemistry, im Druck.
- [4] W. Vetter, G. Engler, N. Rigassi & U. Schwieter in Carotenoids; Ed. O. Isler, Birkhäuser 1971, S. 264.
- [5] S. Liaaen-Jensen & S. Hertzberg, Acta chem. scand. 20, 1703 (1966).
- [6] W. Vetter, G. Engler, N. Rigassi & U. Schwieter in Carotenoids; Ed. O. Isler, Birkhäuser 1971, S. 208.
- [7] W. Vetter et al., siehe unter [6], 1971, S. 236.
- [8] H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer 1965, S. 244.
- [9] H. Kjøsen & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 26, 4121 (1972).