

247. Eine Neuuntersuchung der Carotinoide aus *Rosa foetida*: Struktur von 12 neuen Carotinoiden; stereoisomere Luteoxanthine, Auroxanthine, Latoxanthine und Latochrome

von Edith Märki-Fischer, Richard Buchecker¹⁾ und Conrad Hans Eugster*

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

(12.IX.84)

Reinvestigation of the Carotenoids from *Rosa foetida*, Structures of 12 Novel Carotenoids; Stereoisomeric Luteoxanthins, Auroxanthins, Latoxanthins and Latochromes

Summary

From petals of the yellow *Rosa foetida* HERRM., more than 35 individual carotenoids were isolated and identified. Thereof, 87% belong to the epoxy-carotenes. Structures were assigned for the first time to 4 auroxanthins ((8*R*,8'*S*), **6**; (8*S*,8'*S*), **7**; (8*R*,8'*R*), **8**; (9'*Z*,8*R*,8'*R*), **12**), to 4 luteoxanthins ((8'*R*), **4**; (8'*S*), **5**; (9*Z*,8'*R*), **9**; (9*Z*,8'*S*) **10**) and to the novel latoxanthins and latochromes, very polar carotenoids having (3*S*,5*R*,6*R*)-trihydroxy β -end groups (latoxanthins **13** and **16**, latochromes **14** and **15**).

Die erste Analyse der Carotinoide aus Blüten von *Rosa foetida* HERRM., einer in der modernen Rosenzüchtung besonders einflussreichen Spezies, haben wir vor 7 Jahren veröffentlicht [1]. Da sich die Analytik der Carotinoide seither entscheidend verbessert hat²⁾, haben wir eine neue Untersuchung zur Überprüfung und Erweiterung unserer früheren Ergebnisse³⁾ sowie zur Erarbeitung von Grundlagen für weitere Analysen von Rosensorten⁴⁾ ausgeführt. Anstelle der in [1] identifizierten 7 Carotinoide konnten wir nun mehr als 35 verschiedene Carotinoide isolieren und ihre Strukturen festlegen.

Nach der üblichen Extraktion der frischen Blütenblätter, Verseifung⁵⁾ und Vortrennung des Rohextraktes an ZnCO₃/Celite-Säulen⁶⁾ mit Toluol/Hexan/Aceton 10:8:1 → 10:8:5, wobei die Kohlenwasserstoffe zusätzlich an MgO mit CH₂Cl₂/Hexan 2:8 → 3:8 chromatographiert wurden, erhielten wir 8 Hauptfraktionen (s. Tab. 1). An-

¹⁾ Neue Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, Zentrale Forschungseinheiten, Basel.

²⁾ Vgl. P. Rüedi, 'HPLC, a Powerful Tool in Carotenoid Research', vorgetragen am 7. internat. Carotenoidkongress, München, 29.8.1984 [2].

³⁾ Aus diesem Grund wurde die vorliegende Untersuchung mit Petalen von derselben Pflanze durchgeführt.

⁴⁾ Eine Publikation ist vorgesehen.

⁵⁾ Bei der Verseifung gehen empfindliche Carotinone, z. B. Didehydrolutein verloren [3].

⁶⁾ Wegen der enormen Polaritätsunterschiede konnte keine direkte HPLC-Analyse durchgeführt werden. Die in der Adsorptionschromatographie stets bestehende Gefahr einer partiellen (*Z/E*)- und (*E/Z*)-Isomerisation ist damit immer noch vorhanden.

Tab. 1. Menge und Zusammensetzung der Carotinoide aus *R. foetida* nach Trennung an $ZnCO_3/Celite^a)$

Zone ^{b)}	Menge	
1 Kohlenwasserstoffe	1,6 mg	2,6%
2 Mutatochrome	0,02 mg	0,03%
3 Kryptoxanthin-Zone	0,5 mg	0,8%
4 Lutein/Zeaxanthin	5,5 mg	9,1%
5 Antheraxanthin/Mutatoxanthin-Zone	5,5 mg	9,1%
6 Violaxanthin-Zone	45,0 mg	74,1%
7 Neoxanthin-Zone	1,4 mg	2,3%
8 Latoxanthin-Zone	1,2 mg	2,0%
Total	60,7 mg	

a) Eingesetzt wurden 88 mg Rohcarotinoide. b) Zonen bezeichnet nach vorherrschender Komponente.

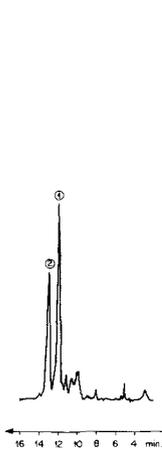


Fig. 1. HPLC der Mutatochrom-Zone.

① $CH_3(18)/C(9)$ *trans*;
② $CH_3(18)/C(9)$ *cis*.



Fig. 2. HPLC der Kryptoxanthin-Zone.

① = β -Kryptoxanthin.

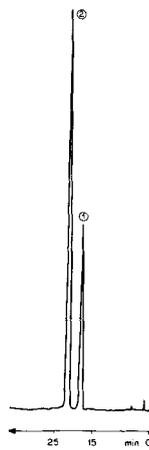


Fig. 3. HPLC-Trennung der Kristalle aus Zone

4. ① = Lutein,
② = Zeaxanthin.

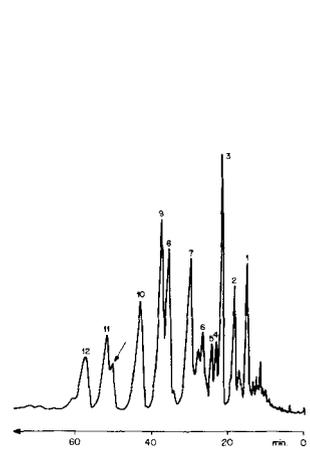


Fig. 4. HPLC der Antheraxanthin/Mutatoxanthin-Zone

schliessende HPLC-Trennung der einzelnen Hauptfraktionen ergab die in Fig. 1–4, und 8–10 dargestellten Resultate. Zur Strukturbestimmung wurden die einzelnen Komponenten durch halbpräparative HPLC isoliert.

1. Kohlenwasserstoffe, s. Tab. 2. Der ungewöhnlich geringe Anteil verunmöglichte die einwandfreie Erkennung von (*Z*)-Isomeren, mit Ausnahme von (*9Z*)- β,β -Carotin

Tab. 2. Kohlenwasserstoffe aus Zone 1^{a)}

Phytofluen	Spuren	–	β -Zearcarotin	0,02 mg	1,5%
(6' <i>R</i>)- β,ϵ -Carotin	0,01 mg	0,7%	Zetacarotin	0,08 mg	6,0%
β,β -Carotin	1,17 mg	85,5%	β,ψ -Carotin	0,02 mg	1,5%
(9 <i>Z</i>)- β,β -Carotin	0,03 mg	2,3%	Lycopin	0,03 mg	2,3%

a) Nach Vortrennung an $ZnCO_3/Celite$ und MgO , 1,6 mg Kohlenwasserstoffe.

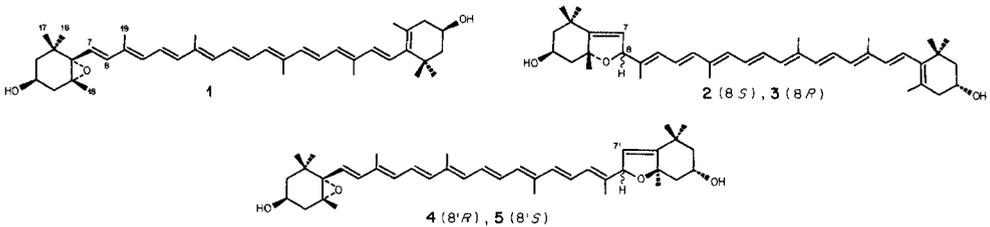
(= Neo- β -carotin U [4]), dessen Konfiguration durch Vergleich der UV/VIS- und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [5] gesichert ist. Die absolute Konfiguration des β,ϵ -Carotins wurde durch sein CD-Spektrum bestimmt.

2. *Mutatochrome* (= 5,8-Epoxy-5,8-dihydro- β,β -carotine), s. *Fig. 1*. Die Identifikation der beiden Hauptpikete erfolgte durch UV/VIS-Spektren und Cochromatographie mit authentischen Proben [6]. Die weniger polare Komponente ist das Mutatochrom mit *trans*-ständigen $\text{CH}_3(18)$ und $\text{C}(9)$ («Flavoxanthin»-Konfiguration), die polarere ist Mutatochrom mit «Chrysanthemaxanthin»-Konfiguration. Da noch keine Information über die Chiralität der Naturprodukte vorhanden ist, versuchten wir, die beiden Verbindungen einzeln zu isolieren. Deren Menge genügte für ein CD-Spektrum nicht, vor allem deshalb, weil sich zeigte, dass sehr verdünnte Lösungen ungewöhnlich oxydationsempfindlich sind.

3. *Kryptoxanthin-Zone*, s. *Fig. 2*. Die Hauptkomponente konnte als β -Kryptoxanthin (= (3*R*)- β,β -Carotin-3-ol) erkannt werden; die *ca.* 7 Nebepikete konnten noch nicht identifiziert werden.

4. *Lutein/Zeaxanthin*. Nach Konzentration von *Zone 4* fielen Kristalle aus, die sich als reines *Zeaxanthin/Lutein*-Gemisch (3:1) erwiesen (*Fig. 3*). Die absoluten Konfigurationen wurden nicht direkt bestimmt. Sie ergaben sich aus dem biogenetischen Zusammenhang. Das 3'-Epilutein war nicht vorhanden⁷⁾.

5. *Antheraxanthin/Mutatoxanthin-Zone*, s. *Fig. 4*. In dieser sehr komplex zusammengesetzten Fraktion wurden die folgenden Pike identifiziert. *Pik 1* erwies sich trotz seiner scheinbaren Einheitlichkeit als Gemisch, das nicht weiter untersucht wurde. *Pik 2* stammte von *Antheraxanthin* (= (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*R*)-5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **1**) [8]. *Pik 3* umfasste die C(8)-epimeren (8*S*)- und (8*R*)-*Mutatoxanthine* (= (3*S*, 5*R*, 8*S*, 3'*R*)- bzw. (3*S*, 5*R*, 8*R*, 3'*R*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **2** bzw. **3**) [8], welche die Säule im verwendeten Laufmittel ungetrennt verliessen. Die Trennung wurde mit dem in [8] angegebenen Lösungsmittelsystem durchgeführt.



Die *Pike 4* und *5* konnten noch nicht identifiziert werden. *Pik 6* erwies sich als ein (*Z*)-*Auroxanthin* mit starkem «*cis*-Pik» im UV. Seine Struktur ist nicht geklärt.

Pik 7 war ein Gemisch von (*9Z*)-*Antheraxanthin* mit *Violaxanthin*, das im DC (Kieselgel) ohne Schwierigkeit getrennt wurde. (*9Z*)-*Antheraxanthin* wurde durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert (Struktur s. [8] [9]), *Violaxanthin* zudem durch Umlagerung in *Auroxanthine*.

⁷⁾ Nachweis von Lutein/Epilutein in Blüten [7]. Die HPLC-Trennung mit System A/B 65:35 mit 1% MeOH in B (s. *Exper. Teil*) ergab folgende Reihenfolge: Lutein, Epilutein, Zeaxanthin.

Pik 8 stammte von (*8'R*)-Luteoxanthin (= (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*S*, 5'*R*, 8'*R*)-5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **4**). Die hier angegebene Struktur folgt aus dem Vergleich der ¹H-NMR-Daten mit Violaxanthin (5,6-Epoxidhälfte) und (8*R*)-Mutatoxanthin (**3**; 5,8-Epoxidhälfte) nach [8] (Tab. 3) sowie aus den chiroptischen Daten (Fig. 5). *Pik 9* konnte dem (*8'S*)-Luteoxanthin (= (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*S*, 5'*R*, 8'*S*)-5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **5**) zugeordnet werden. Wie bei **4** folgte die Struktur aus dem eingehenden Vergleich mit Violaxanthin einerseits und (8*S*)-Mutatoxanthin (**2**) andererseits [8] und durch Interpretation der chiroptischen Daten (Fig. 5 und Tab. 3).

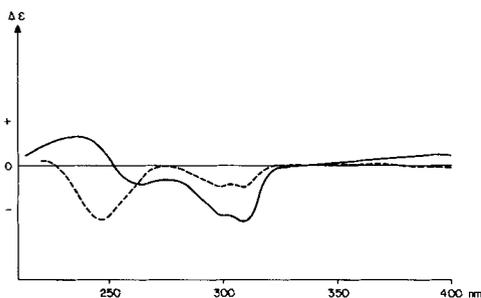


Fig. 5. Qualitative CD-Spektren von **4** (—) und **5** (---) in EPA (Et₂O/Isopentan/EtOH 5:5:2) bei RT.

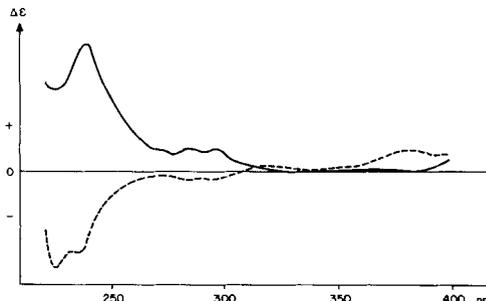


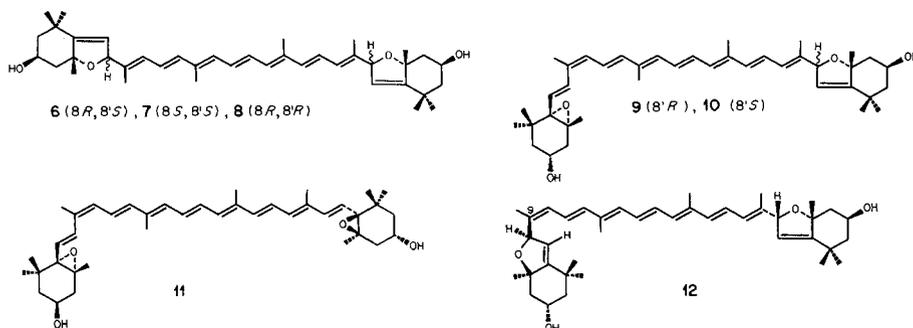
Fig. 6. Qualitative CD-Spektren von **7** (---) und **8** (—) in EPA bei RT.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten (200 MHz, CDCl₃) von Luteoxanthinen

	4 ^{a)}	3(8R) ^{b)}	5 ^{a)}	2(8S) ^{b)}	9(8'R) ^{d)}	10(8'S) ^{d)}
H-C(3)	3,91 <i>m</i> br.		3,91 <i>m</i> br.		3,94 ($\Delta\delta = 0,03$)	3,93 ($\Delta\delta = 0,02$)
H-C(3')	4,26 <i>m</i> br.	4,25	4,26 <i>m</i> br.	4,24	4,26	4,26
H-C(7)	5,88 <i>d</i> ($J = 15,5$)		5,88 <i>d</i> ($J = 15,5$)		5,95 ($\Delta\delta = 0,07$)	5,94 ($\Delta\delta = 0,06$)
H-C(7')	5,25 <i>s</i>	5,25 <i>s</i> br.	5,31 <i>d</i> ($J = 2$)	5,30	5,26	5,31 <i>s</i> br.
H-C(8)	6,30 <i>d</i> ($J = 15,5$)		6,30 <i>d</i> ($J = 15,5$)		6,85 ($\Delta\delta = 0,55$)	6,84 ($\Delta\delta = 0,54$)
H-C(8')	5,17 <i>s</i>	5,17 <i>s</i> br.	5,07 <i>s</i> br.	5,07	5,17	5,07
H-C(10)	6,20 <i>d</i> ($J = 11$)	6,19	6,20 <i>d</i> ($J = 11$)	6,19	6,08 ($\Delta\delta = -0,12$)	6,08 ($\Delta\delta = 0,12$)
H-C(11)	ca. 6,6 ^{c)} <i>dd</i> ($J = 15, 11$)		ca. 6,6 ^{c)} <i>dd</i> ($J = 15, 11$)		6,77 ($\Delta\delta = 0,15$)	6,76 ($\Delta\delta = 0,14$)
CH ₃ -(16)	0,98 <i>s</i>		0,98 <i>s</i>		1,01 ($\Delta\delta = 0,03$)	1,004 ($\Delta\delta = 0,02$)
CH ₃ -(16')	1,17 <i>s</i>	1,17	1,18 <i>s</i>	1,19	1,18	1,19
CH ₃ -(17)	1,15 <i>s</i>		1,15 <i>s</i>		1,17	1,16
CH ₃ -(17')	1,34 <i>s</i>	1,33	1,33 <i>s</i>	1,34	1,34	1,33
CH ₃ -(18)	1,18 <i>s</i>		1,18 <i>s</i>		1,21	1,21
CH ₃ -(18')	1,62 <i>s</i>	1,617	1,68 <i>s</i>	1,68	1,62	1,67
CH ₃ -(19)	1,93 <i>s</i>		1,93 <i>s</i>		1,94	1,93
CH ₃ -(19')	1,72 <i>s</i>	1,716	1,80 <i>s</i>	1,80	1,72	1,80
CH ₃ -(20)	1,95 <i>s</i>		1,95 <i>s</i>		1,94	1,95
CH ₃ -(20')	1,95 <i>s</i>		1,94 <i>s</i>	1,94	1,94	1,93

^{a)} Isoliert aus *R. foetida*. ^{b)} Vergleichswerte für die furanoide Endgruppe aus [8]. ^{c)} Signal teilweise von H-C(15,15') verdeckt. ^{d)} $\Delta\delta = \delta(Z) - \delta(E)$; falls keine weiteren Angaben, entsprechen die Signalmultiplizitäten denen von **4** und **5**.

Pik 10 entsprach, wie Vergleiche mit partialsynthetischen Proben ergaben [10], dem (8*R*,8'*S*)-Auroxanthin (= (3*S*, 5*R*, 8*R*, 3'*S*, 5'*R*, 8'*S*)-5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **6**). Seine Struktur wurde aus den ¹H-NMR-Daten (Tab. 4), dem Vergleich mit einer partialsynthetischen Probe [10] und dem Fehlen eines



Cotton-Effektes im Bereich 220–400 nm abgeleitet. Es liegt demnach eine *racemo*-, eine *meso*- oder eine *pseudo-meso*-Verbindung vor. Aus biogenetischen Gründen und in Berücksichtigung der Strukturen **7** und **8** (s.u.) nehmen wir an, dass die *pseudo-meso*-Verbindung **6** zum *Pik 10* gehört⁸⁾.

Nach besserer Trennung der *Schulter vor Pik 11* ergab sich, dass ein weiteres Auroxanthin vorliegt. Aus ¹H-NMR- und CD-Spektren (*Tab. 4* und *Fig. 6*) folgt die Struktur des (8*S*, 8'*S*)-Auroxanthins (= (3*S*, 5*R*, 8*S*, 3'*S*, 5'*R*, 8'*S*)-5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro-β,β-carotin-3,3'-diol; **7**).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten (200 MHz, CDCl₃) von Auroxanthinen und von (9*Z*)-Violaxanthin (**11**)

	6 (8 <i>R</i> , 8' <i>S</i>)	7 (8 <i>S</i> , 8' <i>S</i>)	8 (8 <i>R</i> , 8' <i>R</i>)	12^{a)} (9 <i>Z</i> , 8 <i>R</i> , 8' <i>R</i>)	11^{a)} (9 <i>Z</i>)
H–C(3,3')	4,26 <i>m</i> br.	4,25 <i>m</i> br.	4,25 <i>m</i> br.	4,30 <i>m</i> br.	3,92 ($\Delta\delta = 0,04$)/3,88
H–C(7)	5,26 <i>s</i>	5,32 <i>d</i> ($J = 2$)	5,25 <i>s</i>	5,79 <i>s</i> br. ($\Delta\delta = 0,53$)	5,95 ($\Delta\delta = 0,07$)
H–C(7')	5,31 <i>d</i> ($J = 2$)	5,32 <i>d</i> ($J = 2$)	5,25 <i>s</i>	5,26 <i>s</i>	5,88
H–C(8)	5,17 <i>s</i>	5,08	5,17 <i>s</i>	5,19 <i>s</i> ($\Delta\delta = 0,02$)	6,85 ($\Delta\delta = 0,55$)
H–C(8')	5,08 <i>s</i>	5,08	5,17 <i>s</i>	5,17 <i>s</i>	6,30
H–C(10)	6,19	6,20	6,20	6,20	6,08 ($\Delta\delta = -0,12$)
H–C(11)	6,49	6,50	6,50	?	6,77 ($\Delta\delta = 0,15$)
CH ₃ (16)	1,17 <i>s</i>	1,20	1,17	1,18	1,01 ($\Delta\delta = 0,03$)
CH ₃ (16')	1,20 <i>s</i>	1,20	1,17	1,18	0,98
CH ₃ (17)	1,34 <i>s</i>	1,35	1,33	1,34	1,17
CH ₃ (17')	1,35 <i>s</i>	1,35	1,33	1,34	1,15
CH ₃ (18)	1,62 <i>s</i>	1,68	1,62	1,62	1,21
CH ₃ (18')	1,68 <i>s</i>	1,68	1,62	1,62	1,18
CH ₃ (19)	1,72 <i>s</i>	1,81	1,72	1,72	1,93
CH ₃ (19')	1,81 <i>s</i>	1,81	1,72	1,72	1,94
CH ₃ (20)	1,96 <i>s</i>	1,95	1,95	1,95	1,95
CH ₃ (20')	1,95 <i>s</i>	1,95	1,95	1,95	1,95

^{a)} $\Delta\delta = \delta(Z) - \delta(E)$.

Pik 11 wurde mit einem weiteren Luteoxanthin-Isomeren korreliert, denn im ¹H-NMR-Spektrum ergibt sich das Vorliegen der 5',8'-Epoxy-Endgruppe von **4** und der (9*Z*)-Endgruppe von Antheraxanthin [**8**] (*Tab. 3*). Eine gute Übereinstimmung besteht auch mit dem CD-Spektrum von (9*Z*)-Violaxanthin [**11**], wenn man die Verkürzung des Chromophors berücksichtigt (*Fig. 7*). Somit kommt der neuen Verbindung die

⁸⁾ Eine analoge *pseudo-meso*-Struktur weist (3*S*, 5*R*, 6*S*, 3'*S*, 5'*S*, 6'*R*)-Violaxanthin auf, das ein extrem schwaches CD-Spektrum zeigt (*Fussnote 10* in [**8**]).

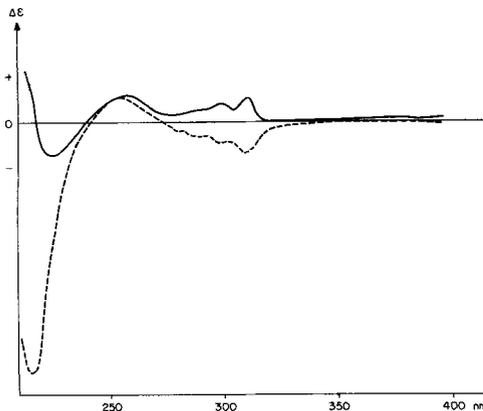


Fig. 7. Qualitative CD-Spektren von **9** (—) und **10** (---) in EPA bei RT.

Struktur des (*9Z,8'R*)-Luteoxanthins (= (*9Z,3S,5R,6S,3'S,5'R,8'R*)-5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; **9**) zu.

Pik 12 wurde dem (*8R,8'R*)-Auroxanthin (= (*3S,5R,8R,3'S,5'R,8'R*)-5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol **8**) zugeordnet, wie sich besonders klar aus den $^1\text{H-NMR}$ - und CD-Spektren ergibt (Tab. 4 und Fig. 6).

6. *Violaxanthin-Zone*, s. Fig. 8. Pik 1 erwies sich als *Violaxanthin* (= (*3S,5R,6S,3'S,5'R,6'S*)-5,6,5',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol).

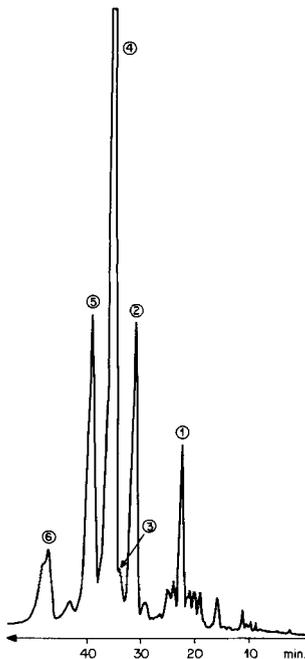


Fig. 8. HPLC der *Violaxanthin-Zone*

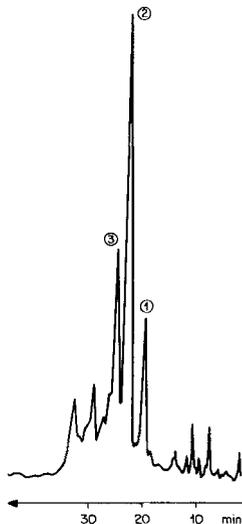


Fig. 9. HPLC der *Neoxanthin-Zone*

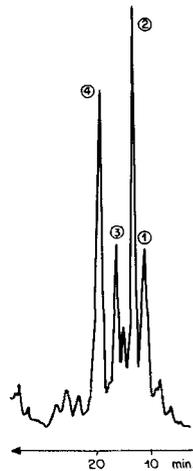


Fig. 10. HPLC der *Latoxanthin-Zone*

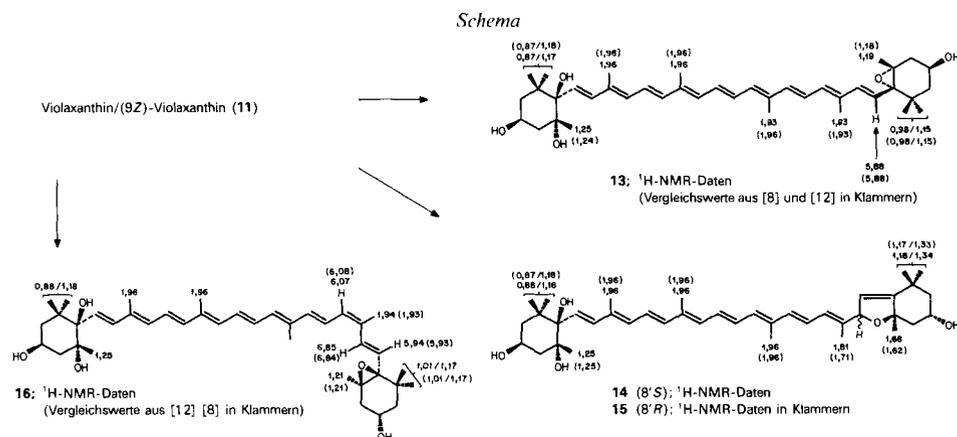
Pik 2 bestand aus (9*Z*,8'*R*')-Luteoxanthin (**9**) und Pik 3 wurde als (8*R*,8'*R*')-Auroxanthin (**8**) identifiziert. Pik 4 ist (9*Z*)-Violaxanthin (**11**; ¹H-NMR-Daten, s. Tab. 4)⁹.

Pik 5 konnte anhand der ¹H-NMR-Daten der isolierten Verbindung als weiteres Luteoxanthin-Isomeres erkannt werden: es handelt sich um das 8'-Epimere von **9** und besitzt somit die Struktur des (9*Z*,8'*S*')-Luteoxanthins (= (9*Z*,3*S*,5*R*,6*S*,3'*S*,5'*R*,8'*S*')-5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-β,β-carotin-3,3'-diol; **10**; Tab. 3 und Fig. 7).

Pik 6 gehört zu einem (*Z*)-Auroxanthin. Aus den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4) geht hervor, dass ein furanoides Ende die Flavoxanthin-Konfiguration aufweist (*trans*-Stellung von CH₃-C(5') und C(9')). H-C(8) liegt ebenfalls im Bereich einer *trans*-furanoiden Endgruppe. Dasselbe trifft für das Signal von CH₃(19) zu¹⁰). Hingegen fällt die Verschiebung von H-C(7) mit Δδ = 0,53 sofort auf. Andererseits beobachtet man bei den Signalen von H-C(8) und H-C(10) keine wesentlichen Veränderungen. Da die UV/VIS-Absorption gegenüber einem (all-*E*)-Auroxanthin unverändert ist und kein «*cis*-Pik» auftritt, muss die (*Z*)-Doppelbindung am Ende des konjugierten Systems stehen, d.h. an C(9). Leider konnte die zu erwartende Signalverschiebung von H-C(11) nicht genau erkannt werden. Die genannten Daten lassen aber mit guten Gründen auf das Vorliegen einer (9*Z*)-konfigurierten Doppelbindung und folglich auf die Struktur des (9*Z*,8*R*,8'*R*')-Auroxanthins (= (9*Z*,3*S*,5*R*,8*R*,3'*S*,5'*R*,8'*R*')-5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro-β,β-carotin-3,3'-diol; **12**) schliessen. Unerwartet ist das Ausbleiben eines messbaren Cotton-Effektes im Bereich 200–400 nm. Bis heute sind noch keine Carotinoide mit (9*Z*)-Doppelbindung am furanoiden Ende bekannt geworden.

7. Neoxanthin-Zone, s. Fig. 9. Pik 1 wurde spektroskopisch mit einem 5,6-Epoxycarotin mit Heptaen-Chromophor in Zusammenhang gebracht, doch steht dessen Struktur nicht fest. Pik 2 stammte von (all-*E*)-Neoxanthin und Pik 3 von (all-*E*)-Neochrom.

8. Latoxanthin-Zone, s. Fig. 10. Die Struktur dieser sehr polaren Carotinoide gelang erst nach eingehenden Paralleluntersuchungen an anderen Blütenfarbstoffen⁴) und als synthetische Vergleichsproben mit geklärter Konfiguration vorlagen [12]. Pik 1 konnte



⁹) (9*Z*)-Violaxanthin = Violeoxanthin, Struktur [11].

¹⁰) Für CH₃(19) beträgt Δδ(*cis*- vs. *trans*-furanoiden Endgruppe) 0,05 bis 0,09 ppm (Werte aus früheren Messungen an 20 Verbindungen).

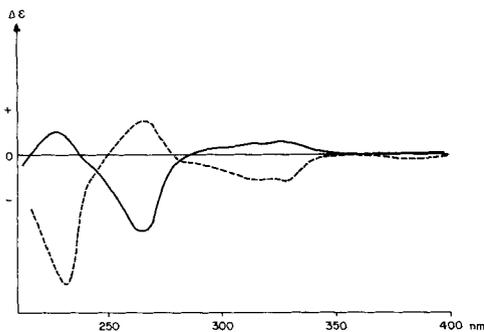


Fig. 11. Qualitative CD-Spektren von **13** (= A; —) und **16** (-----) in EtOH bei RT.

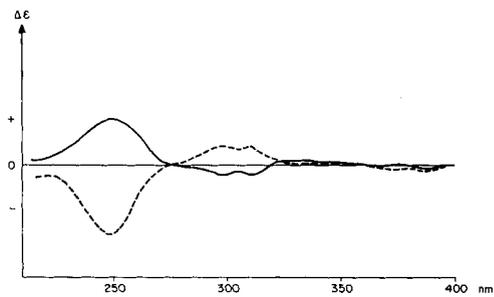


Fig. 12. Qualitative CD-Spektren von **14** (= B; -----) und **15** (—) in EtOH bei RT.

bisher nicht identifiziert werden. *Pik 2* bestand aus den Komponenten **A** und **B**, welche mit dem System A/B 1:1 mit 3% MeOH in B (s. *Exper. Teil*) getrennt wurden.

Struktur von A: Mit λ_{\max} (EtOH) bei 417, 440 und 468 nm liegt ein Nonaen-Chromophor mit der Charakteristik von Violaxanthin vor. Die Summenformel ist $C_{40}H_{58}O_5$ (MS). Acetylierbar waren 2 OH-Gruppen (MS). An der Di-O-acetylverbindung liess sich keine weitere OH-Gruppe silylieren. Daraus und nach den IR-Daten schlossen wir auf eine ditertiäre Glycolgruppe und damit auf eine 3,5,6-Trihydroxy-5,6-dihydro- β -Endgruppe. Tatsächlich liessen sich die 1H -NMR-Daten einwandfrei mit einer (3*R**, 5*S**, 6*S**)-3,5,6-Trihydroxy-5,6-dihydro- β -Endgruppe einerseits [12] und der Violaxanthin-Endgruppe andererseits [8] in Zusammenhang bringen (s. **13**, *Schema*; 1H -NMR-Vergleichswerte aus [8] [12] in Klammern). Die intensiven Fragmentationen *m/z* 221 und 181 (Oxepinium bzw. Furylium) stimmen damit überein. Wie *Fig. 11* entnommen werden kann, stimmen die CD-Spektren von **A** gut mit denjenigen von Violaxanthin [11] [13] überein, so dass daraus und aufgrund der vorher erwähnten Daten Struktur **13** für **A** hergeleitet werden kann. Als Trivialnamen für dieses neue Carotinoid schlagen wir *Latoxanthin* (= (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*S*, 5'*R*, 6'*S*)-5',6'-Epoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β , β -carotin-3,5,6,3'-tetrol; **13**) vor.

Struktur von B: Nach MS liegt eine $C_{40}H_{58}O_5$ -Verbindung vor mit intensiven Fragmentationen, die auf Epoxy- bzw. Trihydroxy-Endgruppen zurückgeführt werden können. Acetylierung und Silylierung verliefen gleich wie bei **13**. Mit λ_{\max} (EtOH) bei 398, 422 und 448 nm liegt aber ein Octaen-Chromophor vor. Der naheliegende Schluss auf eine furanoide Endgruppe wird durch das 1H -NMR bestätigt, s. Formel **14**. Zudem zeigen die Signale bei 5,31 (*d*, *J* = 2, H-C(7')) und 5,07 ppm (br. *s*, H-C(8')), dass CH_3 (18') und C(9') *cis*-Stellung einnehmen. Da der CD (*Fig. 12*) grosse Ähnlichkeit mit (8'*S*)-Luteoxanthin (**5**; s. *Fig. 5*) und (8*S*)-Mutatochrom (**2**; s. [8]) hat, schliessen wir auf die (8'*S*)-Chiralität in **B**. Die 1H -NMR-Spektren zeigen weiter, dass wieder eine (3*R**, 5*S**, 6*S**)-3,5,6-Trihydroxy-5,6-dihydro- β -Endgruppe vorliegt. Aus den genannten Argumenten folgt Struktur **14** für **B**. Als Trivialnamen schlagen wir (8'*S*)-*Latochrom* (= (3*S*, 5*R*, 6*R*, 3'*S*, 5'*R*, 8'*S*)-5',8'-Epoxy-5,6,5',8'-tetrahydro- β , β -carotin-3,5,6,3'-tetrol; **14**) vor.

Pik 3 entspricht einem Carotinoid mit der Struktur von (8'*R*)-*Latochrom* (**15**), denn die Trihydroxy-Endgruppe hat (3*R**, 5*S**, 6*S**)-Konfiguration, im MS findet man dieselben Fragmentationen wie in **14** und im UV/VIS (EtOH) liegen die Maxima bei 398,

422 und 448 nm. Für die (8'R)-Konfiguration beweisend sind die Signale bei 5,26 (br. s, H-C(7')) und 5,17 ppm (br. s, H-C(8'); *trans*-Stellung von CH₃(18') und C(9')) sowie die zu **14** erstaunlicherweise im Bereich 220–340 nm nahezu spiegelbildliche CD-Kurve.

Pik 4 gehört zu einem Stereoisomeren von **13**, wie aus folgenden Daten hergeleitet werden kann: leicht verkürzter Nonaen-Chromophor mit λ_{\max} (EtOH) bei 327, 412, 435 und 463 nm, prominente Fragmentationen mit *m/z* 221 und 181 und (3R*,5S*,6S*)-Trihydroxy-Endgruppe mit typischen chemischen Verschiebungen. Die (9Z)-Violaxanthin-Endgruppe erkennt man aus den $\Delta\delta$ -Werten ($\delta(\mathbf{16})-\delta(\mathbf{13})$). Die CD-Kurve (Fig. 11) ist fast das Spiegelbild von **13**. Folglich hat dieses Stereoisomer die Struktur von (9'Z)-Latoxanthin (= (9'Z,3S,5R,6R,3'S,5'R,6'S)-5',6'-Epoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β , β -carotin-3,5,6,3'-tetrol; **16**).

9. *Partielle Hydrolyse von Violaxanthin*. Die im Schema aufgeführten Strukturen liessen sich auf einfache Art und Weise bestätigen: als eine verdünnte Lösung von Violaxanthin/(9Z)-Violaxanthin (**11**) in THF mit sehr verdünnter wässr. H₂SO₄ hydrolysiert wurde, konnten alle vier Verbindungen **13–16** im HPLC nachgewiesen werden. Präparativ isoliert wurden **14/15** und **16** und anschliessend durch ¹H-NMR- und CD-Spektren mit den Verbindungen aus *R. foetida* verglichen. Die säurekatalysierte Umlagerung von **13** ergab **14/15**.

10. *Diskussion der Resultate*. Wenn wir das Ergebnis der vorliegenden Analyse der Carotinoide aus *R. foetida* mit der früheren [1] vergleichen, so fallen der enorme Reichtum an nachgewiesenen Carotinoiden und die wesentliche Verfeinerung der Analysetechnik auf. Von den 35 identifizierten Carotinoiden dürfen 12 als neu und erstmals als individuelle Naturprodukte nachgewiesen gelten.

Der extrem hohe Epoxidgehalt der Petalen von *R. foetida* hat sich bestätigt; er ist nun auf ca. 87% der Gesamtcarotinoide gestiegen. Dabei fällt auf, dass Lutein-epoxid und seine furanoiden Umlagerungsprodukte Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin nur in Spuren vorkommen. Durch Cochromatographie wurden sie im Bereich von *Pik 4* von *Zone 5* lokalisiert. Der Hauptteil der nachgewiesenen Epoxide kann auf Antheraxanthin, Violaxanthin und Folgeprodukte zurückgeführt werden. *Ihre extrem hohe Anhäufung deutet unseres Erachtens auf das Vorliegen eines defekten Violaxanthin-Zyklus¹¹⁾ in gelben Rosen hin.*

Sehr hoch ist der Anteil an (9Z)-Violaxanthin (**11**), das der dominierende Farbstoff in *R. foetida* ist (Verhältnis (9Z/all-E) 9:1). Es ist zweifellos kein Artefakt, denn die Carotinoide **9**, **10**, **12** und **16** mit (Z)-Konfiguration an C(9) bzw. C(9') legen einen biogenetischen Zusammenhang nahe.

Der Begriff «Luteoxanthin» ist seit *Curl & Bailey* [16] wohl bekannt, doch sind reine Stereoisomere bisher nicht beschrieben worden. In dieser Hinsicht können die Verbindungen **4**, **5**, **9** und **10** als neu bezeichnet werden.

Die Isolierung von 2 Auroxanthin-Isomeren durch Säulenchromatographie der Violaxanthin-Umlagerungsprodukte an CaCO₃ haben *Goodfellow et al.* in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt [17]. Es wurden 2 Isomere erhalten, von denen ¹H-NMR-Daten angegeben wurden, die aber relativ stark von denen unserer 4 Auroxanthine abweichen. Berücksichtigt man die unrichtige Zuordnung der Konfiguration am Dihydro-

¹¹⁾ Der Violaxanthin-Zyklus ist ein lichtgesteuerter Sauerstofftransport in grünen Pflanzen mit Zeaxanthin \rightleftharpoons Antheraxanthin \rightleftharpoons Violaxanthin als Sauerstoffakzeptoren und Donatoren [14] [15].

furanring und vertauscht man die getroffene Zuordnung der Signale von H–C(7) und H–C(8) (vergleiche unsere Argumente in [18] und späteren Arbeiten über furanoide Endgruppen), so lässt sich für die symmetrische Verbindung (Formel **9** in [17]) die (8*S*,8'*S*)-Chiralität (Struktur **7**) herleiten. Bei der unsymmetrischen Verbindung (Formel **10** in [17]) ist ein exakter Vergleich wegen teilweise grosser Verschiebungsdifferenzen gegenüber unserer Verbindung **6** (0,16 ppm für CH₃(18')) erschwert. Die Natur der von *Curl & Bailey* erwähnten 9 Auroxanthin-Isomeren aus Orangensaft [16] bleibt unklar.

Die Latoxanthine **13** und **16** sind neue Carotinoide, die bisher nicht beschrieben worden sind. Für ihre furanoiden Umlagerungsprodukte, die Latochrome **14** und **15** ist ein Zusammenhang mit den von *Curl & Bailey* [16] erhaltenen und als «trolllichromlike» benannten Fraktionen möglich¹²⁾, vor allem auch deshalb, weil *Gross et al.* [21] für ein polares Carotinoid aus Orangensaft aufgrund von Spektren und Reaktionen die Konstitution eines 5',8'-Epoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-β,β-carotin-3,5,6,3'-tetrols vorgeschlagen haben. Leider sind für diese – nicht rein erhaltene – Verbindung in [21] weder NMR- noch chiroptische Daten angegeben, so dass ihre Struktur offen bleibt.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass Latoxanthin und die Latochrome in Rosen und Hagebutten verbreitet vorkommen¹³⁾. Sie scheinen bis heute übersehen worden zu sein, da ihre Polarität eine saubere Abtrennung in der klassischen Säulenchromatographie erschwert hat. Ihr Nachweis in zahlreichen carotinoidhaltigen Früchten mit Hilfe der neuen Trennmethode dürfte nur noch eine Frage der Zeit sein. Bei der grossen Verbreitung von Epoxycarotinen in der Natur werden auch die aus anderen als Violaxanthin entstandenen Carotin-glycole in Kürze bekannt werden¹⁴⁾.

Latoxanthin, Latochrome und andere Carotin-glycole zeigen einen neuen Aspekt der Chemie der Epoxycarotine auf. Vermutlich sind diese neuen Strukturtypen wichtige *Zwischenprodukte im Katabolismus der Carotinoide*.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn PD Dr. *P. Ruedi* für mannigfaltige Beratung bei schwierigen HPLC-Trennungen und den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. HPLC-Analysen an *Spherisorb S-5 CN*, 4,6 × 250 mm und 22,5 × 250 mm, oder an *Spherisorb ODS*, 4,6 × 250 mm (*K. Bischoff*, Stuttgart). Pumpe *Kontron LC-410* mit Programmierereinheit Modell 200 oder *DuPont*-Pumpen 850 oder 870 mit Programmierer 8800. Aufnahme der Chromatogramme und der UV/VIS-Spektren mit *Hewlett-Packard-1040-A*-Detektionssystem («multiarrray») mit Programmierereinheiten *HP-85* bzw. *HP-85B*. CD-Spektren, wenn nicht anders angegeben, bei RT. in EPA (Et₂O/Isopentan/EtOH 5:5:2). Alle verwendeten Lösungsmittel waren *puriss.* und wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Acetylierungen wurden

¹²⁾ Solche und ähnliche Bezeichnungen tauchen auch in neueren Arbeiten über Carotinoide aus Früchten immer wieder auf. Sie täuschen eine strukturelle Ähnlichkeit mit Trollixanthin (= Neoxanthin [19]) vor, die nicht besteht. Die Identifikation zweier polarer Farbstoffe aus Mandarinen als Trollixanthin und Trollichrom [20] ist sehr unwahrscheinlich.

¹³⁾ Darüber soll später veröffentlicht werden; vgl. auch die in Hagebutten von *R. pomifera* entdeckten Carotinoide mit Trihydroxy-β-Endgruppen [22]. Auf ihre Strukturen kommen wir später zurück.

¹⁴⁾ Zusammenstellung von Carotinen mit 3,5,6-Trihydroxy-Endgruppen und Strukturrevisionen, s. [12].

mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}$ bei RT. durchgeführt; Silylierungen nach [23]; Umlagerung von 5,6- in 5,8-Epoxide mit HCl/CHCl_3 ; Gehaltsbestimmung bei nicht kristallinen Verbindungen aus der Extinktion am Hauptmaximum mit $E_{\text{cm}}^{\%} = 2500$ als Standard.

2. *Ausgangsmaterial und Säulenchromatographie.* Frische Petalen von *R. foetida*, Juni 1982, wurden sofort mit Aceton/MeOH 17:3 extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Verseifung mit 10proz. KOH/MeOH, 88 mg Rohcarotinoide (trockener Rückstand aus Petalen: 58 g). Vortrennung an $\text{ZnCO}_3/\text{Celite}$ 3:1 mit Hexan/Toluol/Aceton 10:8:1 \rightarrow 10:8:5. HPLC-Trennungen mit Mischungen aus A (Hexan/0,1% Et(i-Pr)₂N) und B ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$). Kohlenwasserstoffe wurden zusätzlich an *SeaSorb MgO-120* mit Hexan/ CH_2Cl_2 8:2 chromatographiert, um β,β -Carotin vor der HPLC-Analyse zu entfernen.

3. *HPLC.* Laufmittel für Kohlenwasserstoffe entweder ODS mit MeCN oder Nitrilsäule mit Hexan/0,1% Et(i-Pr)₂N. Laufmittel für *Mutatochrome* mit A/B 97:3, wobei B 0,25% MeOH enthielt. *Kryptoxanthin-Zone* mit A/B 88:12 mit 0,5% MeOH in B; neben Kryptoxanthin wurden Spuren von Rubixanthin und unbekanntes Apocarotinal nachgewiesen. *Lutein/Zeaxanthin*: die erhaltenen Kristalle wurden mit A/B 62:38 (0,5% MeOH in B) getrennt. *Antheraxanthin/Mutatoxanthin-Zone* mit A/B 30:20 (2% MeOH in B); Cochromatographie zeigte im Bereich von *Pik 4* Spuren von Lutein-epoxid, Flavoxanthin sowie Chrysanthemaxanthin. *Violaxanthin-Zone* mit Gradient A/B 60:40 \rightarrow 55:45 (2% MeOH in B); gefunden wurden Auroxanthine/Luteoxanthine/Violaxanthine 1:2:6 sowie (9Z)-Violaxanthin/Violaxanthin 9:1. *Neoxanthin-Zone* mit A/B 1:1 (mit 2% MeOH in B). *Latoxanthin-Zone* mit A/B 45:55 (mit 3% MeOH in B).

4. *Daten der isolierten oder nachgewiesenen Carotinoide.* 4.1. *Phytofluen*: λ_{max} 331, 347, 367. (*6',R*)- β,ϵ -Carotin: UV/VIS, Cochromatographie. β,β -Carotin: UV/VIS, Cochromatographie. (9Z)- β,β -Carotin: UV/VIS, Cochromatographie, s. [22]. β -Zeaxanthin: UV/VIS, Cochromatographie. *Zetacarotin*: UV/VIS, Cochromatographie. β,ψ -Carotin: UV/VIS, Cochromatographie. *Lycopin*: UV/VIS, Cochromatographie.

4.2. *Mutatochrome*: UV/VIS, Cochromatographie.

4.3. β -Kryptoxanthin: UV/VIS, Cochromatographie.

4.4. *Lutein*: Kristallisation, HPLC, Cochromatographie. *Zeaxanthin*: Kristallisation, HPLC, Cochromatographie inkl. Epilutein.

4.5. *Antheraxanthin*: UV/VIS, Cochromatographie, Säureumlagerung. (8S)-*Mutatoxanthin* (2): UV/VIS, Cochromatographie, s. [8]. (8R)-*Mutatoxanthin* (3): UV/VIS, Cochromatographie, s. [8]. *Pik 4*: λ_{max} 410, 434, 463. *Pik 5*: λ_{max} 330, 407, 432, 460. *Pik 6*: λ_{max} 315, 376, 397, 419. *Pik 7*: Trennung auf Kieselgel mit Hexan/Aceton 3:2; Identifikation von (9Z)-*Antheraxanthin* analog [8]; Identifikation von *Violaxanthin* mit UV/VIS, Umlagerung und Cochromatographie.

(8'R)-*Luteoxanthin* (4): UV/VIS: 252, 310, 398, 422, 448. CD: 220 (0), 240 (+), 252 (0), 300 (-), 310 (-), 325 (0). ¹H-NMR: s. *Tab. 3*. MS: 600 (11, M^+), 520 (4, $M^+ - 80$), 508 (2, $M^+ - 92$), 221 (78, Oxepinium), 181 (27, Furylium), 43 (100). MS (Di-O-acetylverbindung): 684 (35, M^+), 642 (4, $M^+ - 42$), 624 (3, $M^+ - 60$), 604 (14, $M^+ - 80$), 524 (7, $M^+ - 160$), 263 (35, O-Acetyloxepinium), 223 (38, O-Acetylfurylium), 43 (100).

(8'S)-*Luteoxanthin* (5): UV/VIS: 252, 310, 398, 422, 448. CD: 220, (0), 250 (-), 270 (0), 300 (-), 312 (-), 325 (0). ¹H-NMR: s. *Tab. 3*; MS: analog zu 4!

(8R,8'S)-*Auroxanthin* (6): UV/VIS: 378, 398, 423. CD: keine Cotton-Effekte feststellbar. ¹H-NMR: s. *Tab. 4*. MS: 600 (20, M^+), 520 (6, $M^+ - 80$), 508 (3, $M^+ - 92$), 221 (29), 181 (16), 43 (100).

(8S,8'S)-*Auroxanthin* (7): UV/VIS: 378, 398, 423. CD: 225 (-), 270-300 (-). ¹H-NMR: s. *Tab. 4*. MS: analog 6.

(9Z,8'R)-*Luteoxanthin* (9): UV/VIS: 252, 310, 393, 416, 440. CD: 212 (+), 220 (0), 225 (-), 242 (0), 257 (+), 287 (+), 298 (+), 311 (+), 330 (0). ¹H-NMR: s. *Tab. 3*. MS: 600 (19, M^+), 520 (10, $M^+ - 80$), 508 (3, $M^+ - 92$), 221 (72), 181 (24), 43 (100).

(8R,8'R)-*Auroxanthin* (8): UV/VIS: 378, 398, 423. CD: 236 (+), 283 (+), 295 (+). ¹H-NMR: s. *Tab. 4*. MS: analog 6.

4.6. *Violaxanthin*: UV/VIS, säurekatalysierte Umlagerung. (9Z)-*Violaxanthin* (11): UV/VIS, CD [11], säurekatalysierte Umlagerung.

(9Z,8'S)-*Luteoxanthin* (10): UV/VIS: 252, 310, 393, 416, 440. CD: 212 (-), 217 (-), 242 (0), 257 (+), 275 (0), 297 (-), 311 (-), 330 (0). ¹H-NMR: s. *Tab. 3*. MS: analog 9.

(9Z,8R,8'R)-*Auroxanthin* (12): UV/VIS: 378, 398, 423. CD: nicht feststellbar. ¹H-NMR: s. *Tab. 4*. MS: analog 6.

4.7. *Pik 1*: λ_{max} (Et_2O) 371, 393, 417; λ_{max} nach Umlagerung mit HCl/CHCl_3 : 354, 372, 393. (*all-E*)-*Neoxanthin*: UV/VIS, Umlagerung, CD von Umlagerungsprodukt [19]. (*all-E*)-*Neochrom*: UV/VIS, Cochromatographie, vgl. [19]. *Pik 1*: λ_{max} 371, 393, 417; keine Umlagerung.

4.8. *Latoxanthin* (**13**): UV/VIS (EtOH): 417, 440, 468. CD (EtOH): 212 (–), 215 (0), 228 (+), 238 (0), 264 (–), 286 (0), 314 (+), 326 (+), 350 (0). ¹H-NMR: s. *Schema*. MS (Di-O-acetylverbindung): 702 (8, *M*⁺), 684 (2, *M*⁺ – 18), 642 (1, *M*⁺ – 60), 622 (13, *M*⁺ – 80), 610 (*M*⁺ – 92), 394 (9), 263 (22), 223 (10), 91 (100).

(8'S)-*Latochrom* (**14**): UV/VIS (EtOH): 398, 422, 448. CD (EtOH): 220 (–), 248 (–), 275 (0), 298 (+), 315 (+), 330 (0). ¹H-NMR: s. *Schema*. MS: 618 (4, *M*⁺), 600 (3), 538 (5), 526 (1), 352 (7), 221 (57), 181 (28).

(8'R)-*Latochrom* (**15**): UV/VIS (EtOH): 398, 422, 448. CD (EtOH): 220 (+), 248 (+), 275 (0), 298 (–), 315 (–), 330 (0). ¹H-NMR: s. *Schema*. MS: analog **14**!

(9'Z)-*Latoxanthin* (**16**): UV/VIS (EtOH): 312, 327, 412, 435, 463. CD (EtOH): 215 (–), 232 (–), 250 (0), 266 (+), 280 (0), 312 (–), 328 (–), 350 (0). ¹H-NMR: s. *Schema*. MS analog **13**!

5. *Hydrolyse von Violaxanthin* (analog [24]). Zu einer Lösung von 8 mg Violaxanthin/(9Z)-Violaxanthin (**11**) in 30 ml THF wurden unter N₂ zuerst 15 ml entgastes H₂O und dann 15 ml 0,01 % H₂SO₄ in H₂O unter Rühren zutropft. Nach 24 Std. bei RT. wurde mit NaHCO₃ neutralisiert, eingedampft und mit Et₂O extrahiert: Ausbeute 4 mg, nach HPLC **13–16**. Präp. DC auf Kieselgel mit Hexan/Aceton 1:1 ergab 0,35 mg **14/15** und 0,2 mg **16**, deren CD und HPLC mit den aus *R. foetida* isolierten Verbindungen übereinstimmen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Buchecker & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1754 (1977).
 [2] P. Rüedi, in Vorbereitung.
 [3] R. Buchecker & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2817 (1979).
 [4] L. Zechmeister, *cis-trans Isomeric Carotenoid Pigments*, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **18**, 224 (1960).
 [5] M. Vecchi, G. Englert, R. Maurer & V. Meduna, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2746 (1981).
 [6] W. Eschenmoser, E. Märki-Fischer & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **67**, 170 (1984).
 [7] R. Buchecker & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2817 (1979).
 [8] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C.H. Eugster, G. Englert, K. Noack & M. Vecchi, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2198 (1982).
 [9] P. Molnar, L. Radics & J. Szabolcs, *Acta Chim. Hung.* **112**, 477 (1983).
 [10] E. Märki-Fischer & C.H. Eugster, in Vorbereitung.
 [11] G.P. Moss, J. Szabolcs, Gy. Toth & B.C.L. Weedon, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **87**, 301 (1975).
 [12] R. Buchecker, U. Marti & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **67**, 2042 (1984).
 [13] V. Sturzenegger, R. Buchecker & G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1074 (1980).
 [14] H.Y. Yamamoto, *Pure Appl. Chem.* **51**, 639 (1979).
 [15] A. Hager, in *Pigments in Plants*, Ed. F.C. Czygan, G. Fischer, Stuttgart, 1980; *Planta* (Berlin) **89**, 224 (1969).
 [16] A.L. Curl & G.F. Bailey, *Agric. Food Chem.* **2**, 685 (1954).
 [17] D. Goodfellow, G.P. Moss, J. Szabolcs, Gy. Toth & B.C.L. Weedon, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3925.
 [18] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61**, 783 (1978).
 [19] R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen & C.H. Eugster, *Phytochemistry* **14**, 797 (1975); E. Märki-Fischer, R. Buchecker & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **67**, 461 (1984).
 [20] D. Farin, R. Ikan & J. Gross, *Phytochemistry* **22**, 403 (1983).
 [21] J. Gross, M. Carmon, A. Lifshitz & B. Sklarz, *Phytochemistry* **14**, 249 (1975).
 [22] E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker & C.H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **66**, 494 (1983).
 [23] A. McCormik & S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1989 (1966).
 [24] R. Buchecker & S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **16**, 729 (1977).