

126. Untersuchungen zur Carotinoidzusammensetzung in Blüten der Gartenhybride *Narcissus cvv* 'Golden Harvest'

von Daniel Berset¹⁾ und Hanspeter Pfander*

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(10.X.84)

Investigation of the Carotenoid Composition in the Petals of a Garden Hybrid *Narcissus cvv* 'Golden Harvest'

The carotenoid composition of the petals of a yellow garden hybrid *Daffodil* is reported. As major compound (all-*E*)-lutein was isolated. As minor compounds phytoene, phytofluene, (all-*E*)- β -carotene, (9*Z*)-lutein, (9'*Z*)-lutein, (13*Z*)-lutein, violaxanthin, and luteoxanthin were identified. The position of the (*Z*)-double bond of the different isomers of lutein could be proved by ¹H-NMR spectroscopy.

1. Einleitung. – Die tief goldgelb blühenden grossen Trompeten-Narzissen, die im Frühjahr in vielen Gärten zu beobachten sind, sowie eine Vielzahl von weiteren Varietäten mit unterschiedlicher Farbe der Blüten sind das Resultat intensiver Züchtungsarbeiten, insbesondere aus Holland und England [1]. Über die Carotinoidzusammensetzung in den Blüten der wild wachsenden, geschützten, gelben Narzisse (*Narcissus pseudonarcissus* L.) ist unseres Wissens nur wenig bekannt. *Kuhn und Winterstein* postulierten bereits 1930 [2] in einer Arbeit 'Über die Verbreitung des Luteins im Pflanzenbereich', dass in *Narcissus pseudonarcissus* L. sowohl Lutein als auch Luteinester vorkommen. *Booth* [3] isolierte aus verschiedenen Varietäten von *Narcissus* kristallines (all-*E*)- β -Carotin und postulierte die Anwesenheit von Hydroxy- und Epoxycarotinoiden. Eine Übersicht über das Carotinoidepektrum von *Narcissus cvv* 'Scarlet Elegance' (zitronengelbes Perigon, orangefarbene Nebenkronen) und *Narcissus pseudonarcissus* (gelbes Perigon, gelbe Nebenkronen) veröffentlichten *Valadon und Mummery* [4]. Sie postulierten anhand von chromatographischen Vergleichen und der UV/VIS-Spektren die Carotine Phytoen, β -Carotin und ζ -Carotin und die Xanthophylle 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β,β -carotin, 5,6,5',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotin sowie ein (*Z*)-Isomeres davon, Kryptoxanthin, Lutein, ein Lutein-epoxid, Flavoxanthin und Auroxanthin.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Carotinoidzusammensetzung in Blüten der Gartenhybride *Narcissus cvv* 'Golden Harvest'. Als Vergleich dienten Blüten der wild wachsenden, geschützten Juranarzisse (hellgelbes Perigon, gelbe Nebenkronen).

2. Resultate und Diskussion. – Die goldgelben, tiefgefrorenen Blüten (980 g) der Gartenhybride *Narcissus cvv* 'Golden Harvest' wurden mit Aceton/Et₂O 1:1 zu einem feinen Brei zerkleinert und anschliessend mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch extrahiert. Dies ergab eine quantitative Extraktion der Farbstoffe. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels resultierten 53 g Rohextrakt, welcher zur Abtrennung von Begleitstoffen

¹⁾ Teil der Dissertation von D. Berset.

mehrmals mit Et₂O ausgewaschen wurde. Durch Ausfrieren in Et₂O bzw. MeOH bei -18° konnten weitere farblose Substanzen entfernt werden. Der Et₂O-Extrakt wurde darauf mit 10proz. KOH in MeOH bei RT. verseift. Eine Grobtrennung der Farbstoffe liess sich säulenchromatographisch an Al₂O₃ (III, neutral) mit AcOEt durchführen. Die weitere Trennung und Reinigung erfolgte im DC (Kieselgel 60, Toluol/Hexan 4:1 für Kohlenwasserstoffe, Toluol/Et₂O/MeOH 85:10:7 und Toluol/Petroläther/EtOH 50:50:15 für Xanthophylle). Dann wurden die einzelnen Fraktionen mit HPLC (*Spherisorb 5 CN* resp. *Lichrosorb SI-60*) weiter aufgetrennt. Bei den Carotinen, welche nur wenige Prozente des Gesamtcarotinoidgehaltes ausmachen, ist das (all-*E*)- β -Carotin²⁾ (1) die Hauptkompo-

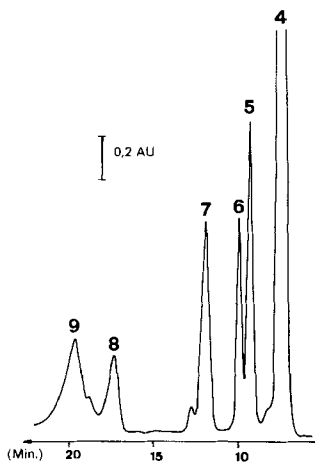


Fig. 1. HPLC-Trennung der polaren Fraktion aus *Narcissus pseudonarcissus* L. *Spherisorb 5 CN*, Hexan/CH₂Cl₂/MeOH/Hünigs Base 60:40:0,1:0,1, 1,5 ml/min. Detektion bei 450 nm; (all-*E*)-Lutein (4), (*Z*)-Isomere von 4 (5-7).

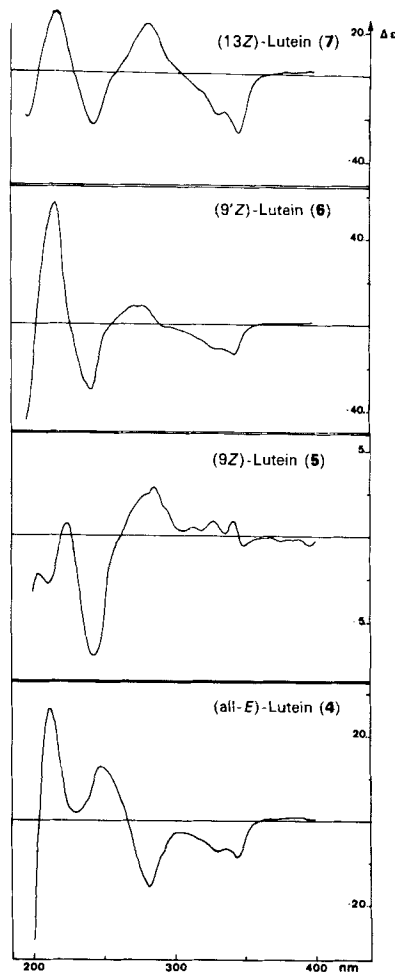


Fig. 2. CD-Spektren der vier Isomeren von Lutein in EPA bei -180°

²⁾ Systematische Namen: β -Carotin (1): β,β -Carotin; Phytoen (2): 7,7',8,8',11,11',12,12'-Octahydro- ψ,ψ -carotin; Phytofluen (3): (15*Z*)-7,7',8,8',11,12-Hexahydro- ψ,ψ -carotin; Lutein 4-7: (3*R*,3'*R*,6'*R*)- β,ϵ -Carotin-3,3'-diol; Violaxanthin (8): 5,6:5',6'-Diepoxy-5,5',6,6'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; Luteoxanthin (9): 5,6:5',5'-Diepoxy-5,5',6,8'-tetrahydro- β,β -carotin-3,3'-diol; Zeaxanthin: (3*R*,3'*R*)- β,β -Carotin-3,3'-diol.

nente, welche in Spuren von vermutlich zwei (Z)-Isomeren begleitet ist. Diese konnten wegen der äusserst geringen Mengen nicht weiter untersucht werden. Daneben konnte auch in Spuren Phytoen²⁾ (2) und Phytofluen²⁾ (3) nachgewiesen werden.

In Fig. 1 ist die HPLC-Trennung der polaren Fraktion gezeigt. Aufgrund der UV/VIS- und Massenspektren sowie des chemischen Verhaltens wurde 8 als Violaxanthin²⁾ und 9 als Luteoxanthin²⁾ identifiziert, wobei die Konfiguration nicht aufgeklärt wurde³⁾. Wie im folgenden gezeigt wird, handelt es sich bei der Hauptkomponente 4 um (all-E)-Lutein²⁾, bei den Verbindungen 5–7 um (Z)-Isomere von 4⁴⁾.

Die Existenz von (Z)-Isomeren ist in der Literatur öfters beschrieben worden. So beobachtete Zechmeister [5] bei der iodkatalysierten Isomerisierung von (all-E)-Lutein zwei neue Verbindungen, die als Neolutein A und Neolutein B bezeichnet wurden⁵⁾. Aus den Verschiebungen von λ_{\max} von 6 resp. 5 nm wurde auf (mono-Z)-Verbindungen geschlossen. Für die Zuordnung der Lage der (Z)-Doppelbindung wurden die ϵ -Werte des *cis*-Piks herangezogen. Da der ϵ -Wert des *cis*-Piks von Neolutein A denjenigen von (15Z)- β -Carotin annähernd erreicht, wurde für Neolutein A eine (13Z)- oder (15Z)-Doppelbindung postuliert, während infolge des wesentlich tieferen ϵ -Wertes von Neolutein B die (Z)-Doppelbindung in 9- resp. 9'-Stellung vermutet wurde. Später wurden Neolutein A und B aus Pflanzen verschiedener Familien (Asteraceae, Ranunculaceae, Cichoriaceae) isoliert [6], und nicht näher charakterisierte (Z)-Isomeren wurden auch in reifen Früchten von *Solanum luteum* L. [7] und in Schmetterlingspuppen [8] nachgewiesen. Szabolcs [9] zeigte mit Hilfe von Abbaureaktionen, dass das Neolutein B dem (9Z)-Lutein entspricht. Später zeigte die gleiche Arbeitsgruppe [10], dass die bei der Iodkatalyse entstandenen Neoluteine A und B aus je 2 Komponenten bestehen: Neolutein A' mit (13'Z)-, Neolutein A'' mit (13Z)-, Neolutein B' mit (9'Z)- und Neolutein B'' mit (9Z)-Konfiguration. Die Lage der (Z)-Doppelbindung wurde dabei durch ¹³C-NMR-Spektroskopie festgelegt. Kürzlich zeigte Tóth [11], dass in verschiedenen Pflanzen der Familien Liliaceae, Compositae und Rutaceae (9Z)- und (9'Z)-Lutein stets miteinander und in ungefähr gleicher Konzentration vorkommen.

Die von uns isolierten Verbindungen 5–7 zeigen im UV/VIS-Spektrum im Vergleich zu 4 die erwarteten hypsochromen Verschiebungen; diese betragen für 5 und 6 4 nm und für 7 6 nm. Zudem konnte beobachtet werden, dass der Extinktionswert des *cis*-Piks von 7 erheblich höher war (30% des Extinktionswertes von λ_{\max}) als derjenige von 5 und 6 (10% des Extinktionswertes von λ_{\max}). Da die gemachten Beobachtungen mit denen von Zechmeister [5] über Neolutein A und B gut übereinstimmen, war ein erster Hinweis auf die Anwesenheit von (9Z)- resp. (9'Z)-Lutein (Neolutein B) und (13Z)-, (13'Z)- oder (15Z)-Lutein (Neolutein A) gegeben. In den UV/VIS-Spektren von 5–7 war auch ein erheblicher Verlust der Feinstruktur zu beobachten, was aus den steigenden Werten für D_B/D_{II} und dem sinkenden Wert für III/II hervorgeht⁶⁾ (Tab. 1).

³⁾ Im Trennsystem Lichrosorb SI-60 (5 μ m) mit Hexan/(*t*-Butyl)methyläther/(*i*-Pr)₂EtN 2:3:0,1 (2 ml/min; Detektion 420 nm) ergaben sich Hinweise für das spurenweise Auftreten von Zeaxanthin²⁾ (Vergleich mit synthetischem Material).

⁴⁾ Die Verbindung 7 ergab beim erneuten Auftragen auf die HPLC-Säule immer 2 Piks, wobei aufgrund der Retentionszeit (all-E)-Lutein gebildet wurde.

⁵⁾ Korrekt wäre: Neolutein V resp. Neolutein U.

⁶⁾ Zur Definition gemäss [12]: D_B = Absorption des höchsten *cis*-Piks; D_{II} = Absorption der mittleren Hauptbande; III = Höhe der Absorptionsbande bei der längsten Wellenlänge; II = Höhe der mittleren Absorptionsbande, wobei das Minimum zwischen diesen Maxima als Basislinie gilt.

Tab. 1. D_B/D_{II} [%] und III/II [%] der verschiedenen (E/Z)-Isomeren von Lutein¹⁾

	D_B/D_{II} [%]	III/II [%]
4 (all- <i>E</i>)-Lutein	7	61
5 (9 <i>Z</i>)-Lutein	10	56
6 (9' <i>Z</i>)-Lutein	10	47
7 (13 <i>Z</i>)-Lutein	38	31

Tab. 2. Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der Lutein-Isomeren sowie $\Delta = \delta_{cis} - \delta_{trans}$ (in ppm)

	4 (all- <i>E</i>)		5 (9 <i>Z</i>)		6 (9' <i>Z</i>)		7 (13 <i>Z</i>)	
	δ		δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
H-C(7)	6,12		6,12		6,13		6,13	
H-C(7')	5,43		5,43		5,46		5,45	
H-C(8)	6,13		6,65	0,52	6,14		6,13	
H-C(8')	6,13		6,14		6,66	0,53	6,13	
H-C(10)	6,13		6,07	-0,05	6,15		6,13	
H-C(10')	6,13		6,13		6,02	-0,11	6,13	
H-C(11)	6,64		6,73	0,09	6,64		6,64	
H-C(11')	6,64		6,61		6,74	0,10	6,64	
H-C(12)	6,35		6,29	-0,06	6,35		6,88	0,53
H-C(12')	6,35		6,35		6,28	-0,07	6,35	
H-C(14)	6,25		6,24		6,26		6,13	-0,12
H-C(14')	6,25		6,24		6,25		6,24	
H-C(15)	6,63		6,63		6,63		6,79	0,16
H-C(15')	6,63		6,63		6,63		6,56	-0,07
CH ₃ (16), CH ₃ (17)	1,07		1,08/1,09		1,07		1,08	
CH ₃ (16'), CH ₃ (17')	0,84/0,99		0,84/0,99		0,86/1,02		0,85/1,00	
CH ₃ (18)	1,73		1,77	0,04	1,73		1,73	
CH ₃ (18')	1,62		1,62		1,64		1,62	
CH ₃ (19)	1,97		1,96		1,98		1,97	
CH ₃ (19')	1,91		1,91		1,91		1,91	
CH ₃ (20)	1,97		1,97		1,97		1,98	
CH ₃ (20')	1,97		1,97		1,97		1,98	

Die MS der Lutein-Isomeren unterscheiden sich erwartungsgemäss kaum. Die 400-MHz-¹H-NMR-Spektren bewiesen endgültig die Geometrie der Verbindungen **5–7**: **5** entspricht dem (9*Z*)-Lutein (Neolutein B''), **6** dem (9'*Z*)-Lutein (Neolutein B') und **7** dem (13*Z*)-Lutein (Neolutein A'') [10]. In Tab. 2 sind die ¹H-NMR-Signale der olefinischen Protonen und der CH₃-Gruppen der vier isolierten Lutein-Isomeren zusammengefasst. Die Werte für die (all-*E*)-Verbindung stimmen mit [13] überein. Die Lage der (*Z*)-Doppelbindung erfolgte nach der von Englert veröffentlichten Isomerisierungsverschiebung $\Delta = \delta_{cis} - \delta_{trans}$ ⁷⁾. Charakteristisch sind dabei vor allem die starke Tieffeldverschiebungen von ca. 0,5 ppm der Signale von H-C(8) in (9*Z*)- (**5**), (9'*Z*)- (**6**) und von H-C(12) und (13*Z*)-Lutein (**7**). Diese Verschiebungen können wenigstens teilweise auf die sterische Hinderung durch H-C(11), H-C(11') und H-C(15) zurückgeführt werden.

Die CD-Spektren der drei (*Z*)-Isomeren von Lutein unterscheiden sich bereits bei RT. stark vom (all-*E*)-Isomeren, wobei die Unterschiede beim Abkühlen auf -180° noch

⁷⁾ Von Lutein sind bisher neben dem (all-*E*)-Isomeren die folgenden (*Z*)-Isomeren durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert: (9*Z*), (9'*Z*), (13*Z*), (13'*Z*), (15*Z*), (9*Z*, 13*Z*), (9*Z*, 13'*Z*) und (13*Z*, 13'*Z*) [13].

erheblich zunehmen (Fig. 2). Es ist allgemein bekannt, dass Carotinoide, die auf der einen Seite eine chirale β -Endgruppe und auf der andern Seite eine ε -Endgruppe besitzen, nahezu konservative CD-Spektren aufweisen [14]. Das CD-Spektrum von (all-*E*)-Lutein zeigt vier mehr oder weniger ausgeprägte Cotton-Banden, die im Bereich von 220 und 250 nm ein positives $\Delta\varepsilon$, bei 280 und 350 nm ein negatives $\Delta\varepsilon$ besitzen [15]. Die drei (*Z*)-Isomeren zeigen im Bereich von 250 und 280 nm Inversion im Vergleich zur (all-*E*)-Verbindung, während im Bereich von 350 nm keine Inversion auftritt. Die Lage der Cotton-Banden sowie die Vorzeichen der $\Delta\varepsilon$ -Werte stimmen mit der Literatur gut überein [15] [16].

Für die Untersuchungen der Carotinoidzusammensetzung von *Narcissus pseudonarcissus* L. wurden 50 g Blütenblätter wie erwähnt extrahiert und aufgetrennt. Die HPLC-Untersuchungen mit denselben Trennsystemen ergaben, dass bei den Kohlenwasserstoffen wiederum β -Carotin (**1**) vorherrschend war. Phytofluen (**3**) konnte nicht nachgewiesen werden. Dies dürfte wohl an der zu geringen Menge an extrahiertem Material gelegen haben. Die Auftrennung der polaren Fraktion ergab als Hauptkomponente (all-*E*)-Lutein (**4**). Die (*Z*)-Isomeren **5**–**7** von Lutein scheinen ebenfalls vorhanden zu sein, wie auch die Dihydroxyepoxyverbindungen Violaxanthin (**8**) und Luteoxanthin (**9**). Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte der geringen Mengen wegen lediglich mit UV/VIS- und Massenspektren. Da sich das chromatographische Verhalten der Verbindungen mit denen der gelben Gartenhybride völlig deckt, kann auf deren Identität geschlossen werden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner sei der Erziehungsdirektion des Kantons Bern für ein Stipendium an Daniel Berset gedankt. Den Herren Drs. G. Englert und K. Noack danken wir für die aufwendigen Aufnahmen der 400-MHz-¹H-NMR- und CD-Spektren und Herrn W. Meister (alle Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel) für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Sämtliche Operationen wurden unter Ar durchgeführt. Die Isolierung erfolgte im Dunkeln. Die verwendeten Lsgm. wurden nach üblichen Methoden [17] vorgereinigt und destilliert. Das Einengen der Lsg. i. RV. erfolgte zwischen 40 und 50°. UV/VIS-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer 554, Lsgm. Uvasol (Merck), Angabe von λ_{\max} in nm. CD-Spektren: Dichrograph II (Fa. Jobin-Yvon), Angaben in nm ($\Delta\varepsilon$); EPA: Et₂O/Isopentan/EtOH 5:5:2. ¹H-NMR-Spektren: WH-400 (Fa. Bruker-Spektrospin) bei 400 MHz, Lsgm. CDCl₃, Chemische Verschiebungen δ in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm). Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: Varian-Mat CH-7 A mit direkter Probeneinführung, Ionisationsspannung 70 V, Angaben von *m/z* (% relative Intensität). HPLC: Pumpen Altex 110 A, Detektor Uvikon LCD 725, Mikroprozessor Altex 420, Schreiber W + W Tarkan 600, Stahlsäulen 4,6 × 250 mm für anal. Trennungen; stationäre Phasen: Lichrosorb SI-60 (5 μ m), Spherisorb 5 CN (beide Fa. Ergatech). Die Lsgm. für die HPLC stammten von Merck oder Ventron. Für die DC wurden DC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄ (20 × 20 cm, Merck), für die Säulenchromatographie Al₂O₃ (I, neutral; Camag) verwendet. Al₂O₃ (III, neutral) wurde durch Zugabe von 6% H₂O zu Al₂O₃ (I) und 12 h Rühren erhalten.

Ausgangsmaterial und Extraktion. Die tiefgefrorenen Blütenblätter inkl. Stempel- und Staubblätter (980 g) wurden in Portionen von 50 g in Aceton/Et₂O 1:1 in einem Sorvall-Mixer zerkleinert. Zur Vermeidung eines sauren Milieus wurde jeweils MgCO₃ zugegeben (total 10 g). Die anschließende Extraktion in Aceton/Et₂O 1:1 erfolgte in einem 20-Liter-Sovirel-Extraktionskolben bei 0° unter Ar (Lsgm.-Verbrauch 9 l). Nach 4 h wurde erstmals abfiltriert und die tiefgelbe Lsg. eingedampft. Der Rückstand zeigte die Anwesenheit von teilweise noch ganzen Blüten, sodass diese mit einem Waring-Blender nochmals zu einem feinen Brei zerkleinert wurden. Dieser wurde nochmals mit Aceton/Et₂O 1:1 extrahiert und bis zur Farblosigkeit mit Et₂O und Aceton gewaschen. Dies führte zu einer quantitativen Farbstoffextraktion. Der honigartige Rohextrakt (54 g) wurde zuerst 3 Tage i. HV. getrocknet, wobei 12 g farblose Begleitsubstanzen entfernt wurden. Der Trockenextrakt wurde hierauf in Et₂O gelöst und die Lsg., die zahlreiche feste Bestandteile enthielt, über eine G4-Filternutsche filtriert. Zur weiteren

Reinigung wurde der Extrakt jeweils in Et₂O und MeOH (warm) gelöst und über Nacht in der Kälte belassen. Anderntags wurden die ausgefallenen Bestandteile kalt abfiltriert. Dieser Vorgang wurde solange durchgeführt, bis keine Ausfällung mehr eintrat. Das Ausfrieren in den verschiedenen Lsgm. war jedoch mit erheblichen Farbstoffverlusten verbunden. Die Verseifung erfolgte mit 10% KOH in MeOH bei RT. (24 h) und die weitere Aufarbeitung durch Et₂O/H₂O-Verteilung, wobei die Et₂O-Phase 10–20mal mit H₂O gewaschen wurde. Dann wurden die vereinigten Et₂O-Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und bei RT. eingedampft.

Chromatographische Trennungen. Mit AcOEt (3 ml/min) wurden 32 mg Rohextrakt an Al₂O₃ (III, neutral, 460 g; Säule 4,5 × 38 cm) in Kohlenwasserstoffe und Dihydroxy- und Dihydroxyepoxycarotinoide getrennt. Die weitere Auftrennung der Carotinoide erfolgte im DC auf Kieselgel 60 F₂₅₄ (20 × 20 cm, 0,25 mm): Kohlenwasserstoffe in Toluol/Hexan 4:1, Dihydroxy- und Dihydroxyepoxycarotinoide in Toluol/Et₂O/MeOH 85:10:7 und Petroläther/Toluol/EtOH 50:50:15.

Charakterisierung der Carotinoide. Kohlenwasserstoffe: (*all-E*)- β -Carotin (UV/VIS, MS) *Phytofluen* (UV/VIS, MS) und *Phytoen* (UV/VIS, MS) zeigten mit ihrer Struktur übereinstimmende Daten.

Dihydroxycarotinoide: (*all-E*)-Lutein (4): UV/VIS, CD und MS mit Struktur übereinstimmend; ¹H-NMR: (Tab. 2); HPLC-Cochromatographie mit authentischem Material. (*9Z*)-Lutein (5): UV/VIS (EtOH): 468, 442, 418, 330. CD (EPA, RT.): 348 (–0,04), 337 (0,41), 332 (0,35), 323 (0,65), 309 (0,48), 272 (2,81), 245 (–0,11), 223 (2,88). CD (–180°): 350 (–0,57), 341 (0,91), 335 (0,11), 327 (0,88), 319 (0,31), 313 (0,50), 305 (0,32), 285 (2,82), 242 (–7,03), 224 (0,73), 210 (–2,82), 204 (–2,29). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Tab. 2. MS: wie 4. (*9'Z*)-Lutein: UV/VIS (EtOH): 468, 442, (420), 330. CD (EPA, RT.): 330 (–1,55), 271 (4,25), 241 (–3,01), 214 (18,55). CD (–180°): 343 (–13,57), 333 (–10,87), 331 (–10,98), 274 (8,67), 241 (–29,99), 216 (56,68). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Tab. 2. MS: wie 4. (*13Z*)-Lutein: UV/VIS (EtOH): 466, 440, (418), 330. CD (EPA, RT.): 339 (–4,49), 279 (7,0), 242 (–3,15), 217 (8,74). CD (–180°): 345 (–27,53), 335 (–17,71), 331 (–18,98), 281 (22,76), 243 (–23,96), 216 (27,89), 196 (–21,22). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Tab. 2. MS: wie 4. *Zeaxanthin* (Spuren): UV/VIS und MS mit Struktur übereinstimmend.

Dihydroxydiepoxy-carotinoide: *Violaxanthin* (8): UV/VIS (EtOH): 470, 440, 418. MS: 600 (5, M⁺), 520 (3, M⁺ – 80), 440 (3, M⁺ – 80 – 80), 428 (2, M⁺ – 92 – 80), 221 (20), 181 (12), 119 (20), 105 (24), 91 (30), 45 (100), 43 (70), 41 (30); Umlagerung von 8 zur entsprechenden difuranoiden Form in 0,2M HCl in MeOH (UV/VIS des Produkts: 428, 402, 380, (362)). *Luteoxanthin* (9): UV/VIS (EtOH): 450, 422, 400. MS: 600 (10, M⁺), 520 (3, M⁺ – 80), 440 (3, M⁺ – 80 – 80), 428 (2, M⁺ – 92 – 80), 221 (40), 181 (25), 105 (40), 91 (70), 55 (50), 43 (100). Umlagerung von 9 zur entsprechenden difuranoiden Form in 0,2M HCl in MeOH (UV/VIS des Produkts: 428, 402, 380, (362)).

Die spektroskopischen Daten (UV/VIS, MS) der Carotinoide aus *Narcissus pseudonarcissus* L. stimmen mit denjenigen der gelben Gartennarzisse überein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Hr. Eschke, Fa. *Vatter & Co. AG*, Bern, persönliche Mitteilung.
- [2] R. Kuhn, R. Winterstein, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 754.
- [3] V. H. Booth, *Biochem. J.* **1957**, *65*, 660.
- [4] L. R. G. Valadon, R. S. Mummery, *Biochem. J.* **1968**, *106*, 479.
- [5] L. Zechmeister, 'Cis-trans Isomeric Carotenoids', Springer Verlag, Wien, 1962.
- [6] G. Tóth, J. Szabolcs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1970**, *64*, 393.
- [7] D. J. Simpson, M. R. Baqar, T. H. Lee, *Austr. J. Plant Physiol.* **1975**, *2*, 235.
- [8] L. R. G. Valadon, R. S. Mummery, *Comp. Biochem. Physiol. B* **1968**, *61*, 371.
- [9] J. Szabolcs, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *47*, 147.
- [10] M. Baranyai, P. Monar, J. Szabolcs, L. Radies, M. Kajtar-Peredy, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 203.
- [11] G. Tóth, J. Szabolcs, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2411.
- [12] S. L. Jensen, Dissertation, 'The Constitution of some Bacterial Carotenoids and their Bearing on Biosynthetic Problems', Trondheim, 1962.
- [13] G. Englert, in 'Carotenoid Chemistry & Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 107.
- [14] V. Sturzenegger, R. Buchecker, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *64*, 1074.
- [15] K. Noack, in 'Carotenoid Chemistry & Biochemistry' Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 135.
- [16] S. Hertzberg, G. Borch, S. Liaen-Jensen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1979**, *33*, 42.
- [17] R. Müller, R. Keese, 'Grundoperationen der präparativen organischen Chemie', Juris Verlag, Zürich, 1981.