

## 185. (all-*E*)-12'-Apozeaxanthinol, Persicaxanthine und Persicachrome

von Edith Märki-Fischer und Conrad Hans Eugster\*

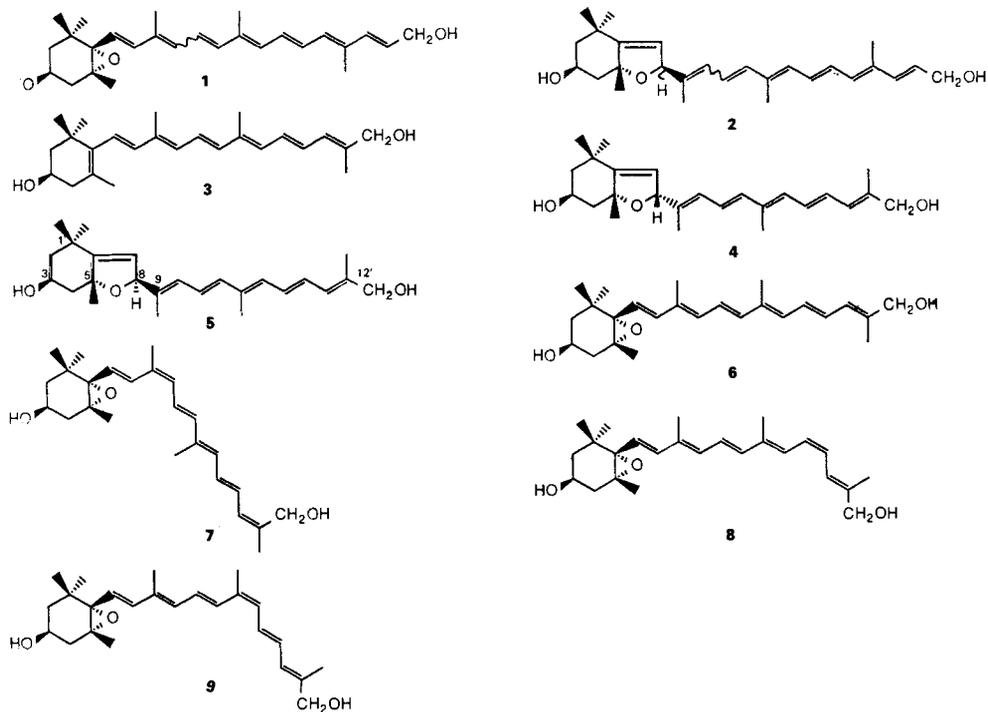
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(2.IX.88)

### (all-*E*)-12'-Apozeaxanthinol, Persicaxanthins, and Persicachromes

Reexamination of the so-called 'persicaxanthins' and 'persicachromes', the fluorescent and polar C<sub>25</sub>-apocarotenols from the flesh of cling peaches, led to the identification of the following components: (3*R*)-12'-apo-β-carotene-3,12'-diol (**3**), (3*S*,5*R*,8*R*,all-*E*)- and (3*S*,5*R*,8*S*,all-*E*)-5,8-epoxy-5,8-dihydro-12'-apo-β-carotene-3,12'-diols (**4** and **5**, resp.), (3*S*,5*R*,6*S*,all-*E*)-5,6-epoxy-5,6-dihydro-12'-apo-β-carotene-3,12'-diol (= persicaxanthin; **6**), (3*S*,5*R*,6*S*,9*Z*,13'*Z*')-5,6-epoxy-5,6-dihydro-12'-apo-β-carotene-3,12'-diol (**7**; probable structure), (3*S*,5*R*,6*S*,15*Z*')-5,6-epoxy-5,6-dihydro-12'-apo-β-carotene-3,12'-diol (**8**), and (3*S*,5*R*,6*S*,13*Z*')-5,6-epoxy-5,6-dihydro-12'-apo-β-carotene-3,12'-diol (**9**). The (*Z*)-isomers **7–9** are very labile and, after HPLC separation, isomerized predominantly to the (all-*E*)-isomer **6**.

**1. Einleitung.** – In einer vorangehenden Arbeit haben wir die Strukturen der (*Z*/*E*)-isomeren Sinensiaxanthine (= 10'-Apoviola-xanthin-10'-ole; **1**) und der Sinensiachrome (= 10'-Apoauroxanthin-10'-ole; **2**) hergeleitet [1]. Damit im Zusammenhang stehend



wollten wir auch die Eigenschaften der niedrigeren Homologe kennenlernen, um sie im HPLC der Carotinoide aus Rosenblüten mit Sicherheit identifizieren zu können. Die vorliegende Arbeit bringt die Ergebnisse der Isolierungen und der Strukturaufklärung. In einer nachfolgenden Mitteilung erfolgt die Beschreibung der Synthese einer Hauptkomponente in grösserem Zusammenhang [2].

Sinensiaxanthine und Sinensiachrome sind  $C_{27}$ -Apocarotinoide. Die niedrigeren Homologen, die  $C_{25}$ -Apocarotinoide, sind schon vor längerer Zeit von *Curl* in reifen Früchten aufgefunden und nach der Hauptquelle benannt worden<sup>1)</sup>. *Curl* erkannte bereits [3], dass im 'Persicaxanthin' ein 5,6-Epoxid mit Hexaen- und im umgelagerten 'Persicachrom' ein 5,8-Epoxid mit Pentaen-Chromophor vorliegt. Eine in anderem Zusammenhang ausgeführte  $NaBH_4$ -Reduktion von 12'-Apoviolaxanthin-12'-al zu 12'-Apoviolaxanthin-12'-ol [6] hatte in Wirklichkeit Persicaxanthin ergeben, wurde von ihm jedoch nicht erkannt. Dies wurde viel später von *Gross* und *Eckardt* nachgeholt und die Konstitution durch weitere Daten ergänzt [7]. Reines, kristallisiertes Persicaxanthin haben aber erst *Molnár et al.* in jüngster Zeit gewonnen [8].

Eigene Untersuchungen an Pfirsichen haben nun die nachstehend beschriebenen Ergebnisse geliefert<sup>2)</sup>. Sie zeigen, dass wesentlich kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als aus den bisherigen Arbeiten hervorgeht.

Nach Extraktion von frischen und konservierten Pfirsichen wurden die erhaltenen Fraktionen mit KOH/MeOH behandelt, um vorhandene Ester zu verseifen. Eine erste Vortrennung wurde durch Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel vorgenommen. Aus der im UV intensiv fluoreszierenden polaren Zone zwischen Neoxanthin (oben) und Violaxanthinen (unten, beide nicht näher untersucht) wurden die etwas weniger polaren furanoiden Epoxide (hellblaue Fluoreszenz) von den polareren 5,6-Epoxiden (orange Fluoreszenz) durch DC an Kieselgel-Platten voneinander getrennt. Im HPLC liess sich

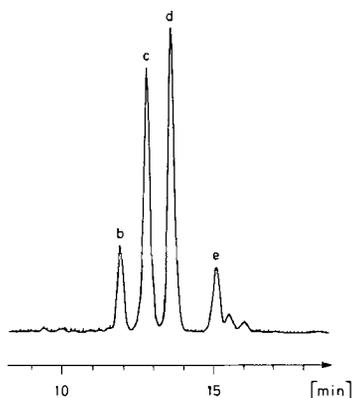


Fig. 1. HPLC-Auftrennung: Persicachrom-acetate. **b** und **e**, *cis*-Isomere von Persicachrom-diacetaten; **c**, (8*R*)-Persicachrom-diacetat; **d**, (8*S*)-Persicachrom-diacetat; System: A/B 9: 1 (0,5% MeOH in B; s. *Exper. Teil*), 1,2 ml/min.

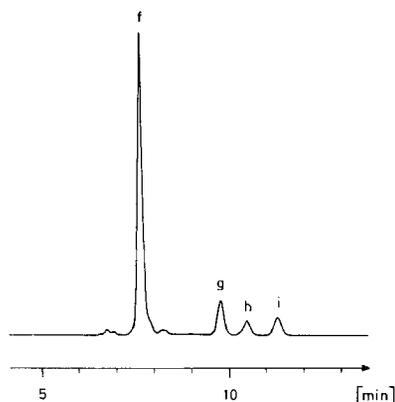


Fig. 2. HPLC-Auftrennung: Persicaxanthine. **f**, Persicaxanthin; **g**, (9*Z*,13'*Z*)-Persicaxanthin; **h**, (15*Z*)-Persicaxanthin; **i**, (13*Z*)-Persicaxanthin; System: A/B 64:36 (2% MeOH in B; s. *Exper. Teil*), 1,5 ml/min.

<sup>1)</sup> Pfirsiche [3], Aprikosen [4] und Pflaumen [5].

<sup>2)</sup> Vorgetragen am 27.7.87 am 8. Internationalen Carotinoidsymposium, Boston, USA.

aus dem Gemisch der 5,8-Epoxide zunächst ein nichtepoxidisches Apocarotinol **a** abtrennen, während die 5,8-Epoxide sich erst nach Acetylierung trennen liessen (Piks **b–e**, Fig. 1). Nach Verseifen erhielten wir daraus die freien Apocarotinole **b'–e'**. Die 5,6-Epoxide andererseits konnten durch HPLC direkt in die Isomeren **f–i** getrennt werden (s. Fig. 2).

**2. Strukturherleitungen.** – 2.1. *Apocarotinol a.* Das UV mit  $\lambda_{\max}$  373, 391 und geringer Feinstruktur zeigt einen Heptaen-Chromophor mit (vermutlich) einer  $\beta$ -Endgruppe. Die Verbindung liess sich nicht mit Säure umlagern. Aus dem CI-MS mit  $M + 1$  bei  $m/z$  369 folgt, dass eine Verbindung mit Summenformel  $C_{25}H_{36}O_2$  vorliegt. Dies wird durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum gestützt. Die Zeaxanthin-Endgruppe [9] ist klar erkennbar, und der Vergleich mit dem homologen  $C_{27}$ -Apozeaxanthinol Galloxanthin (= (3*R*)-10'-Apo- $\beta$ -carotin-3,10'-diol [10]) belegt, wenn die Verkürzung der Polyen-Kette berücksichtigt wird, diese Schlüsse (s. Tab.). Aus dem Vergleich der CD-Kurve mit der von Galloxanthin folgt schliesslich die (3*R*)-Chiralität (s. Fig. 3). Somit ist das Apocarotinol aus Pik **a** als (3*R*)-12'-Apo- $\beta$ -carotin-3,12'-diol (**3**) erkannt.

2.2. *5,8-Epoxide b'–e'.* Aufgrund der UV-Spektren, die einen um ca. 3 nm verkürzten Pentaen-Chromophor zeigen, handelt es sich bei **b** und **e** um (*Z*)-Isomere von **c** und/oder **d**. Wegen zu geringer Menge wurden sie nicht weiter untersucht. Die Hauptfraktionen **c** und **d** wurden durch präp. HPLC isoliert und zu **c'** bzw. **d'** verseift. Beide haben identische UV-Spektren mit ausgeprägter Feinstruktur ( $\lambda_{\max}$  328, 345, 363 nm (Pentaen-Chromophor)). Im CI-MS ist  $M + 1$  bei  $m/z$  385 gut ausgeprägt. Somit liegen die beiden

Tabelle.  $^1H$ -NMR-Daten von *Persicaxanthinen, Persicachromen und verwandten Verbindungen* (400 MHz,  $CDCl_3$ )<sup>a)</sup>

	6 (natürl. u. synthet.)	7	(9 <i>Z</i> )-1	8	9	4	5	3	Galloxanthin
H–C(3)	3,91 ( <i>m</i> )	3,91	3,91	3,91	3,91	4,23	4,23	3,99	4,00
H–C(7)	5,87 ( <i>d</i> , $J = 15,5$ )	5,93	5,93	5,89	5,90	5,24 (br. s)	5,29 ( <i>d</i> , $J = 2$ )	6,08	6,12
H–C(8)	6,29 ( <i>d</i> , $J = 15,5$ )	6,86	6,84	6,30	6,31	5,16 (br. s)	5,07 (br. s)	6,12	6,18
H–C(10)	6,18 (br. <i>d</i> , $J = 11$ )	6,08	6,07	6,18	6,18	6,16	6,16	6,13	6,15
H–C(11)	6,56 ( <i>dd</i> , $J = 15, 11$ )	6,75	6,76	6,63 ( <i>m</i> )	6,59	6,56	6,55	6,61	6,65
H–C(12)	6,36 ( <i>d</i> , $J = 15$ )	6,28	6,29	6,42	6,87	6,29	6,29	6,33	6,36
$\Delta H_2(12')$	4,11 ( <i>d</i> , $J = 6$ ) <sup>b)</sup>	4,26 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	6,33	4,16 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	4,11 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	4,10 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	4,10 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	4,10 ( <i>s</i> ) <sup>c)</sup>	
H–C(14)	6,21 (br. <i>d</i> , $J = 11$ )	6,20	6,22	6,63 ( <i>m</i> )	6,08	6,19	6,19	6,20	6,22
H–C(14')	6,21 (br. <i>d</i> , $J = 11$ )	6,20	6,22	6,61 ( <i>m</i> )	6,23	6,19	6,19	6,20	6,22
H–C(15)	6,54 ( <i>dd</i> , $J = 15, 11$ )	6,54	6,61	6,38	6,75	6,53 ( <i>m</i> )	6,53 ( <i>m</i> )	6,53 ( <i>m</i> )	6,61 ( <i>m</i> )
H–C(15')	6,50 ( <i>dd</i> , $J = 15, 11$ )	6,49	6,11	6,28	6,43	6,48 ( <i>m</i> )	6,48 ( <i>m</i> )	6,49 ( <i>m</i> )	6,61 ( <i>m</i> )
$\Delta H_3(16)$	0,98 ( <i>s</i> )	1,01	1,00	0,98	0,99	1,18	1,20	1,07	1,07
$\Delta H_3(17)$	1,15 ( <i>s</i> )	1,16	1,15	1,15	1,16	1,33	1,34	1,07	1,07
$\Delta H_3(18)$	1,19 ( <i>s</i> )	1,21	1,19	1,19	1,20	1,61	1,68	1,72	1,73
$\Delta H_3(19)$	1,92 ( <i>s</i> )	1,92	1,93	1,93	1,93	1,72	1,79	1,95	1,98
$\Delta H_3(20)$	1,94 ( <i>s</i> )	1,94	1,96	1,95	1,97	1,93	1,93	1,95	1,98
$\Delta H_3(20')$	1,83 ( <i>s</i> )	1,92	1,91	1,83	1,83	1,82	1,82	1,82	1,91
$\Delta H$ –C(12')	1,42 ( <i>t</i> , $J = 6$ )								

) Wenn keine näheren Angaben über Multiplizitäten und Kopplungskonstanten gemacht werden, entsprechen sie der (all-*E*)-Verbindung.

) In konzentrierterer Lösung ist Kopplung von OH–CH<sub>2</sub>(12') sichtbar.

) In verdünnter Lösung keine Kopplung sichtbar.

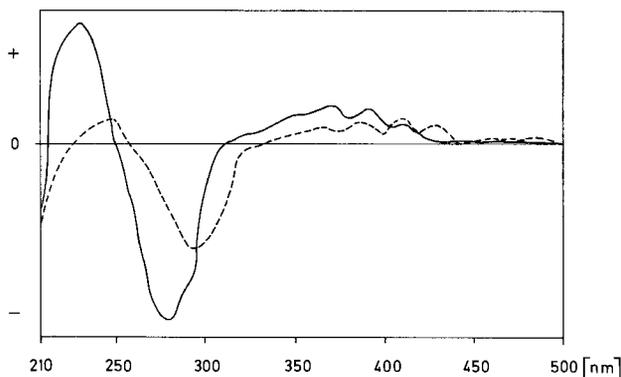


Fig. 3. CD-Kurven (Et<sub>2</sub>O/Isopentan/EtOH 5:5:2 (EPA), RT.) von C<sub>25</sub>-Apozeaxanthin **3** (—) und von Galloxanthin (----)

C(8)-epimeren furanoiden Epoxide C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> vor. Das ergibt sich auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR: die relative Konfiguration folgt aus unserer Regel, wonach bei *trans*-Stellung von CH<sub>3</sub>-C(5) und C(9) (sogenannte Flavoxanthin-Konfiguration) die Verschiebungsdifferenz von H-C(7) und H-C(8) kleiner ist als bei *cis*-Stellung (sogenannte Chrysanthemaxanthin-Konfiguration) und dazu H-C(7) eine kleinere Kopplungskonstante hat als bei den *cis*-konfigurierten Verbindungen [11–13]. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten der beiden Isomeren (s. Tab.) folgt, dass das Isomere **c** bzw. **c'** die *trans*- und das Isomere **d** bzw. **d'** die *cis*-Konfiguration besitzt. Die absolute Konfiguration von C(8) kann dem Verlauf der CD-Kurve und einem Vergleich mit den diastereoisomeren Sinensiachromen (**2**) entnommen werden (s. Fig. 4). Die Chiralität von C(3) ergibt sich aus dem biogenetischen Zusammenhang und aus der sehr guten Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen von CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17) und CH<sub>3</sub>(18) mit denjenigen der diastereoisomeren Auroxanthine [14].

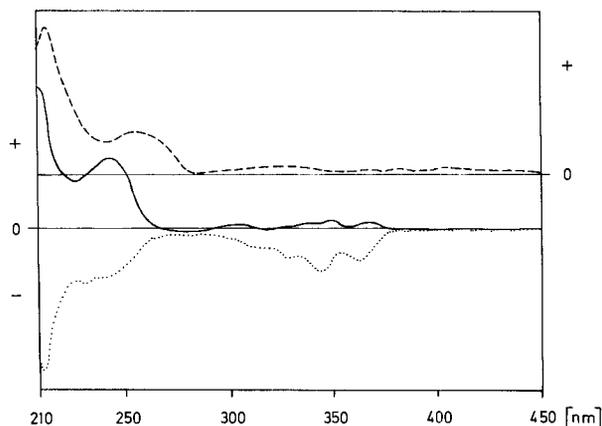


Fig. 4. CD-Kurven (EPA, RT.) von **c** (Fig. 1; —), **d** (Fig. 1; ····) und (8*R*)-Sinensiachrom ((8*R*)-**2**; ----)

Aus den genannten Argumenten kann geschlossen werden, dass Verbindung **c'** aus Pik **c** aus (3*S*,5*R*,8*R*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro-12'-apo- $\beta$ -carotin-3,12'-diol (= (8*R*)-Persicachrom; **4**) und **d'** aus Pik **d** das (3*S*,5*R*,8*S*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro-12'-apo- $\beta$ -carotin-3,12'-diol (= (8*S*)-Persicachrom; **5**) ist.

2.3. 5,6-Epoxide **f-i**. Die aus Pik **f** gewonnene Substanz zeigte folgende Charakteristika:  $\lambda_{\max}$  351, 369 und 390 nm (Hexaen-Chromophor) mit ausgeprägter Feinstruktur,  $^1\text{H-NMR}$  mit den für eine Violaxanthin-Endgruppe zu erwartenden Verschiebungen (s. *Tab.*), CD-Kurve in guter Übereinstimmung mit derjenigen von (all-*E*)-Sinensiaxanthin (**1**, s. *Fig. 5*), unter Berücksichtigung des verkürzten Chromophors. Die daraus abgeleitete Struktur **6** ist schliesslich durch direkten Vergleich mit einem synthetisch gewonnenen Präparat von (all-*E*)-Persicaxanthin (s. [2]) gesichert. Somit liegt (3*S*,5*R*,6*S*)-5,6-Epoxy-5,6-dihydro-12'-apo- $\beta$ -carotin-3,12'-diol (= Persicaxanthin; **6**) vor.

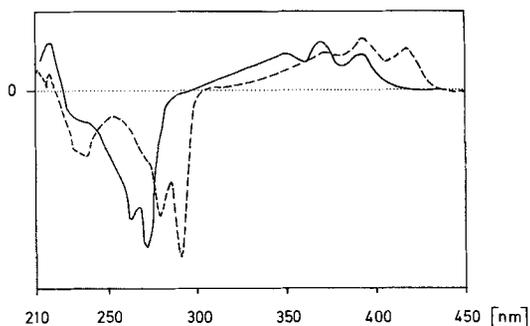


Fig. 5. CD-Kurven (EPA, RT.) von Persicaxanthin (**6**; —) und von Sinensiaxanthin (**1**; - - -)

Es gelang auch, genügende Substanzmengen aus den Piks **g-i** zu gewinnen, um sie zu charakterisieren. Ihre UV-Spektren entsprechen dem von **6** mit ebenfalls reduzierter Intensität des längstwelligen Maximums und mit hypsochromer Verschiebung um 2–3 nm am längstwelligen Maximum. Verbindung **g** zeigt im Bereich 270–275 nm keinen, **h** einen mittleren und **i** einen unerwartet starken 'cis-Pik'. Alle drei Verbindungen liessen sich mit verdünnter Säure in das Gemisch **4/5** umlagern. Es liegen also (*Z/E*)-isomere 5,6-Epoxide vor mit den typischen Signalen im  $^1\text{H-NMR}$  für die Violaxanthin-Endgruppe (s. *Tab.*). Die Zuordnung einzelner Signale ist durch Doppelresonanz-Experimente und bei **h** zusätzlich durch ein COSY-2D- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gesichert.

Verbindung aus Pik **g**: Die meisten  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zeigen gute Übereinstimmung mit denen von (9*Z*)-Sinensiaxanthin [1] (s. *Tab.*), wenn man die Verkürzung des Chromophors in Betracht zieht. Wie dort sind die grossen Verschiebungsdifferenzen von H–C(7) und H–C(8) sowie von H–C(10) und H–C(11) auf die (9*Z*)-Konfiguration zurückzuführen. Aus dem Rahmen fallen jedoch die Verschiebungen von CH<sub>2</sub>–C(12') und von CH<sub>3</sub>(20'). Wir deuten sie durch das Vorliegen einer weiteren (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung. Wahrscheinlich ist Position C(13'). Wir können aber das Ausbleiben von entsprechenden Verschiebungen von H–C(14), H–C(15), H–C(15') und H–C(14') nicht erklären. Im CD (s. *Fig. 6*) fällt die Umkehr der kurzwelligen Bande um 220 nm auf; die schwache, negative Doppelbande bei ca. 260–270 nm könnte von **6** stammen, das sich

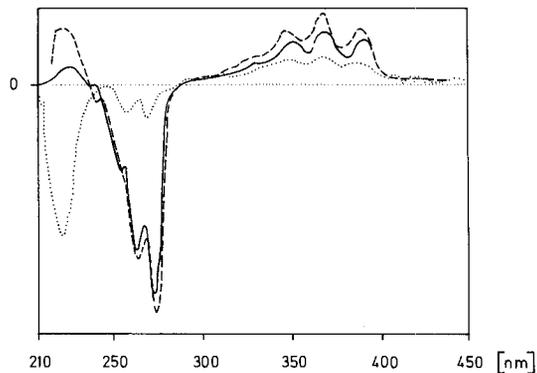


Fig. 6. CD-Kurven (Hexan, RT.) von (9Z,13'Z)-Persicaxanthin (7; ·····), (15Z)-Persicaxanthin (8; —) und (13Z)-Persicaxanthin (9; ----)

durch Isomerisation schnell bildet; s. Kap. 3. Die aufgeführten Gründe machen es wahrscheinlich, dass Verbindung **g** das (9Z,13'Z)-Persicaxanthin (7) darstellt.

Verbindung aus Pik **h**: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fällt die Tieffeld-Verschiebung von H-C(14) und H-C(14') mit  $\Delta\delta(\text{Z-E}) = 0,42$  bzw.  $0,42$  ppm und die Hochfeld-Verschiebung von H-C(15) und H-C(15') mit  $\Delta\delta = -0,26$  bzw.  $0,22$  ppm sofort auf. Chemische Verschiebungen dieser Grössenordnung sind charakteristisch für eine (15Z)-Doppelbindung [9] [15] [16]. Der generelle Verlauf der CD-Kurve (s. Fig. 6), entspricht dem von Verbindung **6**, fällt aber durch viel stärkere Elliptizität auf. Alle Argumente zusammen genommen zeigen, dass diese Verbindung (15Z)-Persicaxanthin (8) ist.

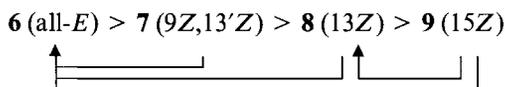
Verbindung aus Pik **i**: Strukturbeweisend sind neben den vorher erwähnten Reaktionen das  $^1\text{H-NMR}$ - und das CD-Spektrum (s. Tab. und Fig. 6). H-C(12) zeigt, verglichen mit der (all-E)-Verbindung **6**, eine Tieffeld-Verschiebung von  $\Delta\delta = 0,51$  ppm und H-C(11) ein  $\Delta\delta = 0,03$  ppm, während H-C(14) ein entsprechendes  $\Delta\delta = -0,13$  ppm aufweist. Somit ist klar, dass (13Z)-Persicaxanthin (9) vorliegt.

**3. Diskussion der Resultate.** – Mit Zucker und in Büchsen konservierte Pfirsiche enthalten nur noch furanoide  $\text{C}_{25}$ -Apocarotinoide (Persicachrome) neben anderen hier nicht untersuchten Carotinoiden. In frischen Früchten ist der Reifegrad für die qualitative und quantitative Verteilung von Persicachrom und Persicaxanthin von Bedeutung. Mit zunehmendem Reifungsprozess steigt der Anteil an furanoiden Epoxiden an. Es finden also auch in intakten Früchten eine Umwandlung von 5,6- in 5,8-Epoxide statt. In den von uns verwendeten frischen Früchten mit mittlerem Reifegrad (Handelsprodukt!) betrug das Verhältnis von Persicachrom zu Persicaxanthin 1:3.

Das 12'-Apozeaxanthinol (3) wird vor allem in Pfirsichkonserven gefunden; frische Früchte enthalten nur Spuren. Die Verbindung ist unseres Wissens ein neues Naturprodukt. Am nächsten kommt ihr das aus *Flavobacterium* R-1560 isolierte 12'-Apo-zeaxanthal [17]. Die Entstehung von **3** aus Zeaxanthin durch eine Spaltung an der 11',12'-Doppelbindung ist offenkundig.

Alle isolierten  $\text{C}_{25}$ -Apocarotinoide sind sehr labile Substanzen. Reproduzierbare Spektren werden nur bei Einhaltung von strikten Vorsichtsmassnahmen erhalten (s. *Exper. Teil*).

Alle (*Z/E*)-isomeren Persicaxanthine isomerisieren sich nach der Isolierung als reine Verbindungen durch HPLC trotz Auffangen in nichtprotischen Lösungsmitteln bei 0° und im Dunkeln innert weniger Minuten in ein Gemisch mit jeweils 20–40% (*all-E*)-Verbindung **6**. Qualitativ wird folgende Reihenfolge (abnehmende Stabilität) festgestellt:



An der reinen (*all-E*)-Verbindung **6** wird diese schnelle Isomerisation nicht beobachtet. Obschon die CD-Messungen innerhalb von 20–25 min nach Beginn der HPLC-Trennung begonnen haben, d.h. sofort nach dem Auffangen der betreffenden Fraktionen, ist deshalb anzunehmen, dass die Messlösung bereits Anteile von **6** enthalten hat. Alle <sup>1</sup>H-NMR-Messungen sind aus dem genannten Grund immer mit Gemischen gemacht worden. Da aber das Spektrum der reinen (*all-E*)-Verbindung bekannt ist und die zugehörigen Signale gut differenziert werden können, gelingt die Zuordnung der anderen Signale zur gemessenen (*Z*)-Verbindung.

Die Tatsache, dass wir unter den 5,8-Epoxiden **4** und **5** keine (*Z/E*)-Isomeren aufgefunden haben, erklärt sich daraus, dass bei der Umlagerung der 5,6-Epoxide gleichzeitig auch eine Isomerisation der (*Z*)-Doppelbindung stattfindet.

Wir nehmen an, dass die (*Z/E*)-isomeren 5,6-Epoxide **6–9** die ursprüngliche Anwesenheit der jeweiligen stereoisomeren Violaxanthine widerspiegeln, welche dann beim Reifungsprozess zu den jeweiligen isomeren Persicaxanthinen abgebaut werden. Die enzymatische Spaltung der 11',12'-Doppelbindung erfolgt demnach ohne Isomerisation. Die postulierten, stereoisomeren Violaxanthine in Pfirsichen sind noch nicht untersucht worden.

In Pfirsichen haben wir nur C<sub>25</sub>- und keine C<sub>27</sub>-Apocarotinoide nachweisen können, wie auch umgekehrt in Rosen bisher keine Persicaxanthine/Persicachrome entdeckt werden konnten.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn dipl. chem. Ugo Piantini für zahlreiche Aufnahmen von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Frau Dr. Annalaura Lorenzi für CI-Massenspektren.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [10] [14]. Bei allen Aufarbeitungsschritten wurde Tageslicht möglichst ausgeschlossen und mit tunlicher Geschwindigkeit gearbeitet.

2. *Extraktionen*. Es wurden 20 kg in Büchsen konservierte Pfirsiche ('Yellow Cling Peaches') nach Abspülen des Zuckersirups unter Zusatz von 5 g gepulvertem CaCO<sub>3</sub>/l in MeOH eingelegt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde im Mixer püriert, der erhaltene Brei bei 4° zentrifugiert und der Rückstand durch Einlegen in Aceton bei 4° bis zur Entfärbung extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingedampft und der Rückstand mit 10% KOH/MeOH wie üblich verseift und aufgearbeitet: 300 mg Rohcarotinoide *a*.

In ähnlicher Weise wurden 5 kg frische, aus dem Handel bezogene Pfirsiche ('Hale', Herkunft Italien) unter Zusatz von CaCO<sub>3</sub> und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. mit MeOH bei 4° entwässert und püriert: 30 mg Rohcarotinoide *b*.

3. *Trennungen*. Grobtrennungen wurden an Kieselgel Merck, 40–63 μ, Säulen 4 × 25 cm mit Hexan/Aceton 9:1 → 1:1 unter Zusatz von 0,05% (*i-Pr*)<sub>2</sub>EtN ausgeführt. Aus der hellblau fluoreszierenden Zone von *a* wurden 15 mg (5%) Persicachrom erhalten. DC an desaktivierten Kieselgel-Fertigplatten (Merck, 0,5 mm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 22:78:4; HPLC an Spherisorb S-5 μ CN (4,6 × 250 mm und 22,5 × 250 mm) mit *A* (= Hexan mit

0,1% (i-Pr)<sub>2</sub>EtN) und *B* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH). Die Alkohole wurden mit *A/B* 3:2 (2% MeOH in *B*) und die acetylierten Verbindungen mit *A/B* 9:1 (mit 0,5% MeOH in *B*) getrennt. Die Rohcarotinoide *b* (4,5 mg (15%)) wurden wie vorstehend beschrieben getrennt. Für die Trennung der (*Z/E*)-isomeren Persicaxanthine wurde *A/B* 17:33 mit 2% MeOH in *B* verwendet.

4. UV- und CD-Daten (qual.; RT.). 3: UV (EPA): 373, 391. CD (EPA): 210 (–), 213 (0), 280 (–), 307 (0), 378 (+), 430 (0). CI-MS: 369 (*M*<sup>+</sup> + 1).  
 c: UV (EPA): 328, 345, 363<sup>3</sup>). CD (EPA): 210 (+), 226 (+), 242 (+), 280 (0), 285–375 (+), 380 (0). CI-MS: 385.  
 d: UV (EPA): 328, 345, 363<sup>3</sup>). CD (EPA): 210 (–), 231 (–), 280 (0), 282–375 (–), 380 (0).  
 6: UV (EPA): 351, 369, 390. CD (EPA): 210 (+), 216 (+), 225 (0), 363 (–), 273 (–), 288 (0), 370 (+), 380 (0).  
 7: UV (Hexan): 347, 366, 387. CD (Hexan): 210 (0), 223 (–), 245 (0), 262 (–), 272 (–), 285 (0), 367 (+), 400 (0).  
 8: UV (Hexan): 276, 348, 367, 388. CD (Hexan): 205 (0), 216 (+), 227 (0), 263 (–), 274 (–), 290 (0), 367 (+), 380 (0).  
 9: UV (Hexan): 273, 347, 368, 387. CD (Hexan): 205 (0), 216 (+), 227 (0), 263 (–), 274 (–), 290 (0), 367 (+), 380 (0).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 24.  
 [2] P. Uebelhart, C. H. Eugster, in Vorbereitung.  
 [3] A. L. Curl, *Food Res.* **1959**, *24*, 413.  
 [4] A. L. Curl, *Food Res.* **1960**, *25*, 190.  
 [5] A. L. Curl, *Food Res.* **1963**, *28*, 623.  
 [6] A. L. Curl, *J. Food Sci.* **1965**, *30*, 13.  
 [7] J. Gross, G. Eckardt, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2267; J. Gross, *Gartenbauwissenschaft* **1984**, *49*, 18.  
 [8] P. Molnár, J. Szabolcs, L. Radics, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 1493.  
 [9] G. Englert, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982; A. Rüttimann, H. Mayer, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1456.  
 [10] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1988.  
 [11] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 783.  
 [12] C. H. Eugster, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 639.  
 [13] C. H. Eugster, in 'Carotenoid Chemistry and Biochemistry', Ed. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982.  
 [14] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2143.  
 [15] M. Vecchi, G. Englert, R. Maurer, V. Meduna, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2746.  
 [16] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 931.  
 [17] F. J. Leuenberger, A. J. Schocher, G. Britton, T. W. Goodwin, *FEBS Lett.* **1973**, *33*, 205.

<sup>3</sup>) Das in [8] abgebildete, qualitative UV-Spektrum von im übrigen nicht näher beschriebenem 'Persicachrom' zeigt eine zusätzliche Absorption im Bereich von 390–510 nm, auf die im Text ausdrücklich hingewiesen wird. Sie fehlt in unseren Präparaten und ist demnach auf eine nicht abgetrennte Verunreinigung zurückzuführen.