

**80. Cycloviolaxanthin (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*,5'*R*,6'*R*)-  
3,6:3',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta,\beta$ -carotin-5,5'-diol), ein neues  
Carotinoid aus Paprika (*Capsicum annuum*)**

von **József Deli, Péter Mólnar\*** und **Gyula Tóth<sup>1)</sup>**

Institute of Chemistry, University Medical School, Szigeti ut 12, H-7643 Pécs

und **Andreas Baumeler** und **Conrad Hans Eugster<sup>2)</sup>\***

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

(3. V. 91)

**Cycloviolaxanthin (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*,5'*R*,6'*R*)-3,6:3',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta,\beta$ -carotene-5,5'-diol), a  
Novel Carotenoid from Red Paprika (*Capsicum annuum*)**

From red paprika (*Capsicum annuum* var. *longum nigrum*) cycloviolaxanthin was isolated as a minor carotenoid and, based on spectral data, assigned the symmetrical structure **8**.

**1. Einleitung.** – Die kultivierten Sorten des Gemüse- und Gewürzpaprika (*Capsicum annuum*) weisen nicht nur einen hohen Gehalt an Carotinoiden auf, sie sind auch gekennzeichnet durch das Vorwiegen von solchen mit cyclopentanoiden Endgruppen, die man heute als  $\kappa$ -Endgruppen bezeichnet. Paprika gehört ausserdem zu den seit langem und eingehend auf Carotinoide untersuchten Früchten. So hat eine vor kurzem ausgeführte Untersuchung der Nebencarotinoide [3] zur Entdeckung und Charakterisierung der folgenden, für Paprika neuen Vertreter geführt: 5,6-Epoxycapsanthin (**1**), (8*S*)-Capsochrome (**2**)<sup>3)</sup>, Karpoxanthin (**3**)<sup>4)</sup>, Cucurbitaxanthin A (**4**)<sup>5)</sup> und 3,6-Epoxycapsanthin (**5**).

Sie alle können als Metaboliten von Antheraxanthin (**6**) bzw. Violaxanthin (**7**) betrachtet werden und stehen im Zusammenhang mit der in Einzelheiten noch nicht geklärten Biosynthese der  $\kappa$ -Endgruppe (vgl. die Strukturen **1**, **2**, und **5**). Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Carotinoide mit der 3,6-Epoxy-Endgruppe in **4** und **5**, da es sich formal um eine intramolekulare, nucleophile Addition der OH–C(3) an C(6) der Epoxy-Gruppe in **6** oder **7** handelt.

Die vorhin erwähnte Untersuchung [3] hatte auch klar gemacht, dass Paprika noch weitere, strukturell noch nicht identifizierte Nebencarotinoide enthält. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Isolierung und Identifizierung eines neuen Carotinoids, welches sich im relativ unpolaren Bereich zwischen den üblichen 3-Hydroxy- und 3,3'-

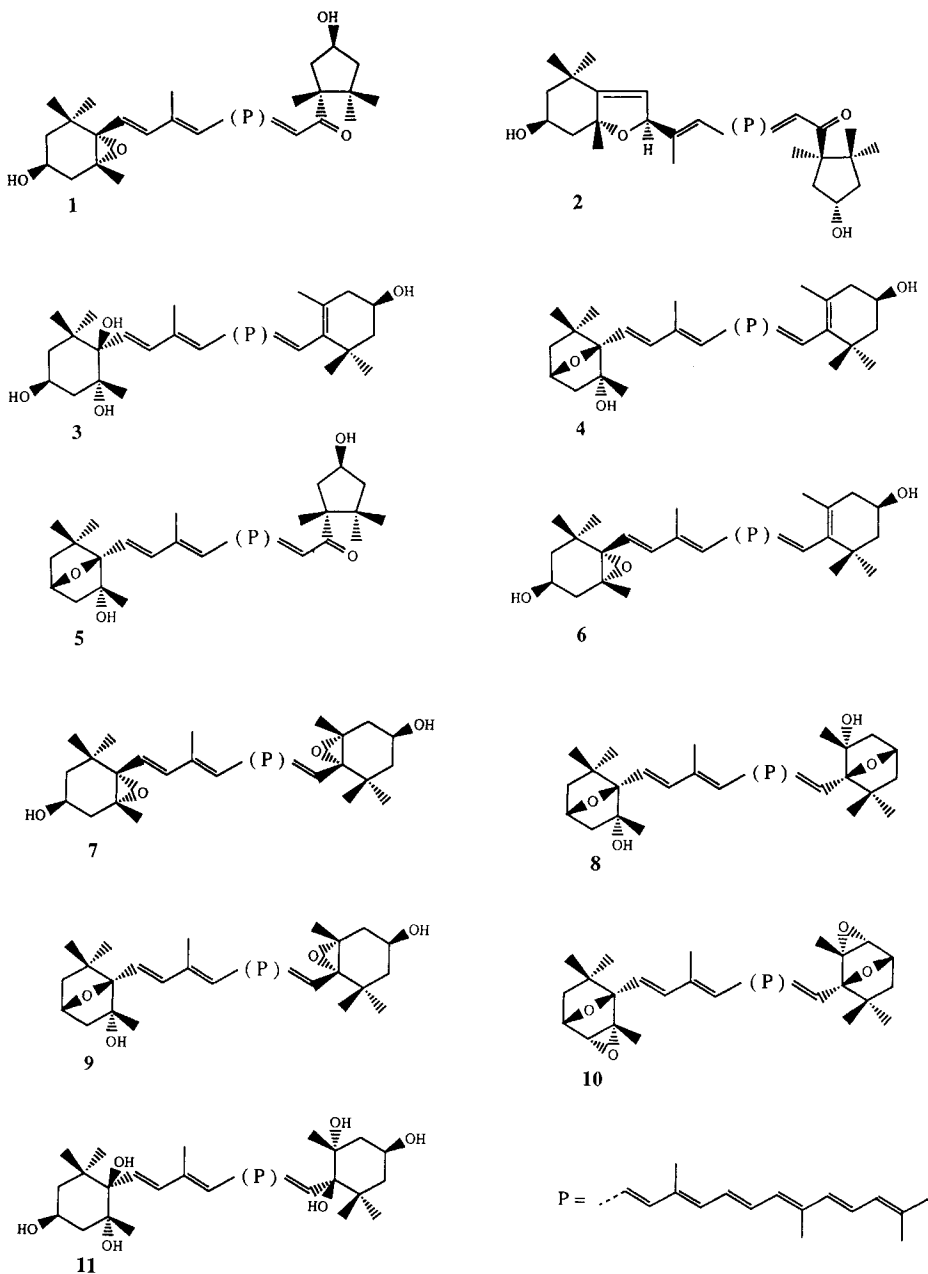
<sup>1)</sup> Vorangehende Mitteilung der Ungarischen Arbeitsgruppe über Carotinoide aus Paprika: [1].

<sup>2)</sup> 3. Mitteilung der Zürcher Autoren über Carotinoide mit 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppen; 1. und 2. Mitteilung: [2].

<sup>3)</sup> Furanoides Umlagerungsprodukt aus **1**; das (8*R*)-Epimer dürfte übersehen worden sein.

<sup>4)</sup> Ein Hydrolyseprodukt von Antheraxanthin (s. [4]); die in [3] angeführte Struktur muss im Sinn von **3** revidiert werden.

<sup>5)</sup> Etwa gleichzeitig aus Kürbis (*Cucurbita maxima*) isoliert [5].



Dihydroxycarotinoiden anreicht. Es handelt sich um Cycloviolaxanthin (**8**), dessen Synthese wir bereits seit einiger Zeit, bisher allerdings erfolglos, angestrebt haben [2].

**2. Isolierung und Charakterisierung von Cycloviolaxanthin (8).** – Ausgehend von 25 kg frischen, reifen, dunkelroten Früchten (ganzen Schoten) des sog. schwarzen Paprika

wurden die Farbstoffe wie üblich extrahiert. Nach der Verseifung der Ester wurde eine Anreicherung von Cycloviolaxanthin wie folgt erreicht (eine direkte Säulenchromatographie erwies sich als nicht zweckmässig): Aufnehmen der Carotinoide in heissem Benzol und Ausfällen der polarsten Anteile durch Versetzen mit Hexan; Eindampfen der Mutterlauge, Aufnehmen des Rückstands in wenig Benzol und Ausfällen von unpolaren Anteilen durch Versetzen mit MeOH. Die in den Mutterlauge verbliebenen Anteile wurden zwischen MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1 und einem gleichen Volumen Hexan verteilt, die Hypophase eingedampft und der Rückstand in möglichst wenig Benzol gelöst. Eine Cycloviolaxanthin-haltige Fraktion wurde durch Ausfällen mit Hexan hergestellt. Ausbeute: 0,3 g mit jetzt im DC gut nachweisbarem **8**. Jetzt erzielten wir mit einer Säulenchromatographie an CaCO<sub>3</sub> eine gute Trennung. Aus den zahlreichen Zonen (s. *Exper. Teil*) erhielten wir zuerst das für Paprika neue Cucurbitaxanthin B (**9**) [5]. Aus der darunterliegenden gelben, etwas weniger polaren Zone 9 konnten wir das gesuchte Cycloviolaxanthin (**8**) isolieren und aus Benzol/Hexan in hellroten Kristallen kristallisieren. Insgesamt wurde **8** in drei aus verschiedenen Säulenchromatogrammen stammenden Fraktionen zu je 0,2–0,3 mg erhalten. Diese wiesen unterschiedliche Schmp. auf, welche wir einerseits auf Solvate mit Benzol und andererseits auf einen unterschiedlichen Gehalt an farblosen Begleitsubstanzen zurückzuführen. Nach <sup>1</sup>H-NMR-Spektren enthielten alle Proben neben **8** höchstens Spuren von anderen Carotinoiden.

Tab. 1. *Maxima im VIS von Cycloviolaxanthin und Isomeren (Benzol, qual.)*<sup>6)</sup>

					<i>E</i> <sub>453</sub> / <i>E</i> <sub>483</sub>
Cycloviolaxanthin ( <b>8</b> )	405 (sh)	427	453	483	1,01
Violaxanthin ( <b>7</b> )	405 (sh)	427,5	453	483	1,03
Cucurbitaxanthin B ( <b>9</b> )	405 (sh)	428	453,5	483	1,03

Nach UV/VIS-Spektren weist Cycloviolaxanthin (**8**) einen ungestörten Nonaen-Chromophor auf (s. *Tab. 1*). Im EI-MS treten neben dem *M*<sup>+</sup>-Pik bei *m/z* 600, der auf die Summenformel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> hinweist, die für 5,6- und 5,8-Epoxide typischen [6] Fragment-Ionen mit *m/z* 80 (Methylcyclopentadien), 181 und 221 auf. Daneben sind die Ionen mit *m/z* 155, 160 und 286 prominent vorhanden. Da sie auch in anderen Carotinoiden mit der 6-Hydroxy-2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppe auftreten (s. *Exper. Teil*), nehmen wir an, dass sie für den MS-Nachweis dieser Endgruppe von diagnostischem Wert sind<sup>7)</sup>.

Schon aus den erwähnten Daten konnte auf die Isomerie von Cycloviolaxanthin mit Violaxanthin (**7**) und Cucurbitaxanthin B (**9**) geschlossen werden. Im Gegensatz zu diesen liess sich Cycloviolaxanthin jedoch weder acetylieren noch mit Säure zu einem furanoiden Produkt umlagern. Damit wurde eine C<sub>2</sub>-symmetrische Struktur wahrscheinlich. Sie wurde durch <sup>1</sup>H-NMR bewiesen, welche ausserdem keine Hinweise auf eine (*E/Z*)-Isomerie erkennen liessen (s. *Tab. 2*)<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> Quantitative Spektraldaten sollen nach Gewinnung ganz reiner Präparate mitgeteilt werden.

<sup>7)</sup> Über Fragmentierungsmechanismen soll später berichtet werden.

<sup>8)</sup> Die Me-Region war wegen der Anwesenheit von Fremdsignalen zur Herleitung des symmetrischen Baus nicht beweiskräftig.

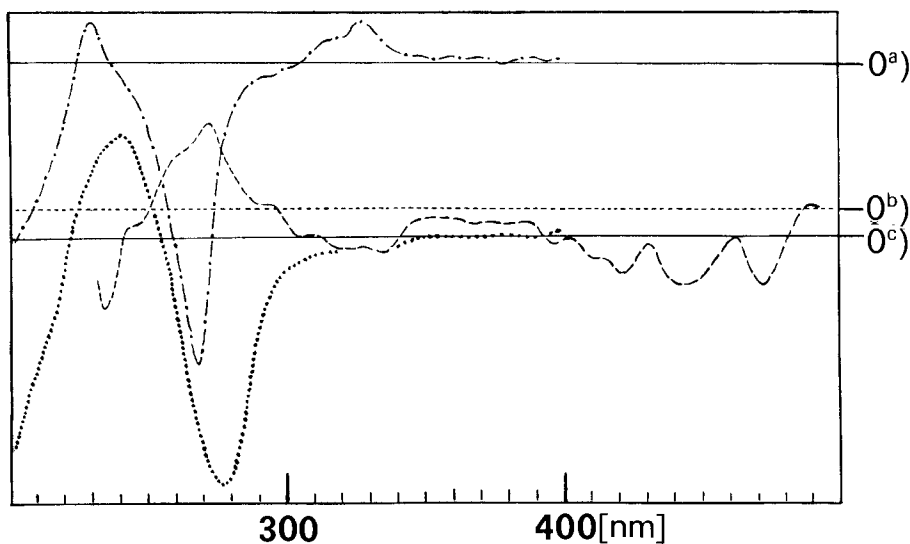
Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Cycloviolaxanthin und verwandten Verbindungen

	8 <sup>a)</sup>	4 [5] <sup>b)</sup>	9 [5] <sup>b)</sup>	7 [7] <sup>c)</sup>	10 [2] <sup>c)</sup>	11 [9] <sup>c)</sup>
CH <sub>3</sub> (16)	1,447	1,434	1,434	0,983	1,42 <sup>d)</sup>	1,18 <sup>d)</sup>
CH <sub>3</sub> (17)	0,897	0,883	0,883	1,155	0,81 <sup>d)</sup>	0,87 <sup>d)</sup>
CH <sub>3</sub> (18)	1,226	1,213	1,213	1,193	1,27	1,26
CH <sub>3</sub> (19)	1,961	1,967	1,967	1,932	1,96	1,97
CH <sub>3</sub> (20)	1,977	1,967	1,967	1,968	1,97	1,97
H–C(3)	4,402	4,4	4,4	3,92	4,44	4,18
H–C(7)	5,750	5,74	5,74	5,884	5,67	6,14
H–C(8)	6,385			6,297	6,43	6,40
H–C(10)	6,207			6,200	6,22	6,22
H–C(11)	6,64			6,610	6,62	6,60
H–C(12)	6,367			6,374	6,38	6,38
H–C(14)	6,268			6,270	7,27	6,25
H–C(15)	6,64			6,636	6,636	6,636

<sup>a)</sup> 600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b)</sup> 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>. <sup>c)</sup> 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>. <sup>d)</sup> Zuordnungen vertauschbar.

Die chemischen Verschiebungen der Me-Resonanzen und von H–C(3,3') stehen in guter Übereinstimmung mit Daten von *Matsuno et al.* [5] sowie von [2]. Besonders charakteristisch für die 6-Hydroxy-2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppe sind die paramagnetische Verschiebung von H–C(3) und das grosse  $\Delta\delta$  zwischen CH<sub>3</sub>(16) und CH<sub>3</sub>(17).

Unerwartet stark ausgeprägt sind, im Vergleich zu den synthetischen Modellsubstanzen z. B. **10** (s. [2]), die Extrema im CD-Spektrum und darunter besonders diejenigen im VIS (s. *Fig.*). Ein Vergleich mit **4** und **9** (vgl. [5] und *Fig.*) zeigt erneut, wie stark der



<sup>a)</sup> Nulllinie für **9**, <sup>b)</sup> für **8**, <sup>c)</sup> für **4**.

*Figur.* CD-Spektren von Cycloviolaxanthin (**8**, ---); Cucurbitaxanthin B (**9**, - · - · -); Cucurbitaxanthin A (**4**, · · · · ·)

Einfluss der Zeaxanthin- bzw. der Violaxanthin-Endgruppe auf den CD ist. Im Vergleich mit **10** [2] fallen aber die stärkeren Banden bei 270 nm sowie ihre Feinstruktur im VIS auf. Signifikant ist ihre Vorzeichenumkehr gegenüber dem CD von Violaxanthin (7, Kurven s. [9] [10]) sowie von (5*R*,6*S*,5'*R*,6'*S*)-Diepoxy- $\beta,\beta$ -carotin [11] und (6*R*,6'*R*)- $\epsilon,\epsilon$ -Carotin [12]. Man darf daraus auf Umkehr der Konfiguration an C(6,6') schliessen. Damit folgt die in Formel **8** angegebene absolute Konfiguration für Cycloviolaxanthin – eine Schlussfolgerung, welche sich natürlich auch aus dem biogenetischen Zusammenhang ergibt<sup>9)</sup>.

**3. Diskussion.** – Der in dieser Arbeit geleistete Nachweis von Cycloviolaxanthin (**8**) und Cucurbitaxanthin B (**9**) in Paprika ergänzt den früheren Fund von **4** und **5** in derselben Pflanze. Er zeigt ausserdem, dass die intramolekulare, nucleophile Substitution an C(6) von 5,6-Epoxy-carotinoiden durch die OH–C(3) am Violaxanthin beidseitig eintreten kann. Somit ist ein weiteres Vorkommen von Cycloviolaxanthin – und seiner Metaboliten – in violaxanthin-haltigen Pflanzen vorauszusehen. Für weitere Nachweise muss seine grosse Labilität in verdünnten, nicht entgasten Lösungen beachtet werden.

Nach bisherigen Erfahrungen lagern sich 5,6-Epoxy-carotinoide mit Säure *in vitro* ausschliesslich in furanoide Epoxide um. Man darf daraus schliessen, dass die andersartige Umlagerung in die 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppe in der Pflanze auf *eine enzymatisch gesteuerte* Reaktion zurückzuführen ist. Voraussetzung ist das Erreichen einer geeigneten Konformation des 3-Hydroxy-5,6-epoxycyclohexan-Ringes, sowie ein sich anschliessender Angriff eines Elektrophils auf das Epoxid-O-Atom, der voraussichtlich synchron mit der nucleophilen Substitution an C(6) durch die OH–C(3) abläuft.

Im Unterschied dazu erfolgt die Umlagerung von 5,6- in 5,8-Epoxide nach unseren Vorstellungen [13] durch eine primäre Protonierung an Polyen mit einem intermediären Kation an C(8), wonach die Umlagerung der Epoxy-O-Bindung von C(6) nach C(8) ausgelöst wird.

Wir danken dem Ungarischen Volkswohlfahrtsministerium für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn dipl. chem. *Zoltán Matus*, Frau *Magdalena Steiler* und Fr. *Esther Stibi* vom Chemischen Institut der Medizinischen Universität Pécs für ihre Mitarbeit bei den Aufarbeitungen und Trennungen, Herrn Chemieingenieur Dr. *Zoltán Décsy* vom Ungarischen Erdöl und Erdgas-Forschungsinstitut, H-8200 Veszprem, für Massenspektren, Herrn Prof. Dr. *M. Kajtár* und Frau Dr. *J. Kántár*, Lehrstuhl für Organische Chemie der Eötvös Lóránd Universität Budapest, H-1117 Budapest, für CD-Spektren von **4** und **9**, Herrn Dr. *R. Hollenstein*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für Aufnahmen von 600-MHz-<sup>1</sup>H-NMR Spektren.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* HPLC: s. [4] [14]. UV/VIS-Spektren: Spektrophotometer *Beckman DU-65*; *Perkin-Elmer-Lambda-9*; CD-Spektren: *Dichrograph-6*, *Jobin-Yvon* und *Jasco J-500A* mit Auswertung durch *Epson QX-10 PC*. MS: *Jeol JMS-01 SG-2*-Spectrometer; <sup>1</sup>H-NMR: *Bruker-AMX-600*.

2. *Isolierung.* Reife, dunkelrote Schoten (25 kg) von *C. annuum car. longum nigrum* wurden mit 30 l MeOH bedeckt und mit 250 g feingepulvertem CaCO<sub>3</sub> versetzt und dann homogenisiert. Nach 24 h Stehen bei RT. wurde vom MeOH abgossen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O erschöpfend extrahiert (der H<sub>2</sub>O-haltige MeOH-Extrakt enthielt nur wenig Farbstoffe). Nach Eindampfen der Et<sub>2</sub>O-Extrakte wurden die Ester mit 30% methanolischer KOH bei RT. während 12 h verseift. Hierauf Zugabe von H<sub>2</sub>O, Extraktion der Carotinoide mit Et<sub>2</sub>O, Eindampfen der Extrakte i.V., Verteilen zwischen 2,5 l MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1 und Hexan 1:1. Hypophasische Anteile wurden nach Eindampfen i. V. in 0,4 l siedendem Benzol gelöst und mit 1,6 l Hexan versetzt; 15 g gefällte, polare Carotinoide

<sup>9)</sup> Sowohl **4** als auch **9** sind durch eine LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion zu (3*S*,3'*S*)-Zeaxanthin konfiguratativ gesichert [5].

(enthalten hauptsächlich Capsanthin, Capsorubin, Capsanthinepoxid, Violaxanthin und (*Z/E*)-Isomere). Der Überstand der Fällung wurde eingedampft und einer zweiten Fällung durch Lösen in heissem Benzol und Zugabe von MeOH unterzogen: 1,6 g Fällung. Der Überstand wurde nach Eindampfen anschliessend zwischen MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1 und Hexan verteilt und die erhaltene Hypophase nach Eindampfen in möglichst wenig Benzol gelöst und mit viel Hexan gefällt: 320 mg Niederschlag, der nach DC jetzt gut nachweisbare Mengen des unbekanntes Carotinoids (Cycloviolaxanthin) enthielt. Die erhaltenen 320 mg wurden an CaCO<sub>3</sub> (*Biogal*, Ungarn), 12 Säulen zu 6 auf 30 cm mit Benzol/Hexan 1:3 chromatographisch getrennt. *Säulenbild nach Entwickeln*: oben 1) 3 mm ziegelrot: unbekannt, 1 mm Zwischenzone; 2) 2 mm ziegelrot: unbekannt, 2 mm Zwischenzone; 3) 4 mm lila: unbekannt, 1 mm gelb: unbekannt; 4) 2 mm ziegelrot: unbekannt; 5) 1 mm gelb: unbekannt, 3 mm Zwischenzone; 6) 10 mm gelb: Cucurbitaxanthin B (9), 3 mm Zwischenzone; 7) 15 mm gelb: unbekannt, 20 mm Zwischenzone; 8) 25 mm gelb: Cucurbitaxanthin A (4), 1 mm Zwischenzone; 9) 5 mm hellgelb: Cycloviolaxanthin (8).

*Cucurbitaxanthin A (4)*: Schmp. 160°. UV/VIS (Benzol): 433, 457, 487. CD (MeOH, RT.): 223 (0), 241,5 (+1,34), 255 (0), 277,5 (–3,29); s. *Figur*; andere Daten: s. [5]. EI-MS: 584 (100, M<sup>+</sup>), 566 (2, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 504 (5, [M – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 492 (15, [M – Toluol]<sup>+</sup>), 286 (22), 221 (24), 181 (17), 160 (24), 155 (9). Im Co-chromatogramm, HPLC und spektralen Eigenschaften identisch mit authentischem Material [3].

*Cucurbitaxanthin B (9)*: Schmp. 156°. UV/VIS: s. *Tab. 1*. CD (MeOH, RT.): 223 (0), 228,8 (+0,87), 235 (0), 266,4 (–6,78), 303 (0), 327,2 (+0,90); s. *Figur*; andere Daten: s. [5]. EI-MS: 600 (100, M<sup>+</sup>), 582 (7, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 544 ([M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 520 (30, [M – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 508 (26), 286 (28), 221 (100), 181 (35), 160 (30), 155 (7).

*Cycloviolaxanthin (8)*: hellrote Kristalle aus Benzol/Hexan. Schmp. (Probe I) 193–194°, Schmp. (Probe II) 150–152°, Schmp. (Probe III) 134–135° (Herkunft der Proben aus verschiedenen Säulenchromatogrammen).

Nach Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden die drei Proben vereinigt, mit AcOEt/Hexan/EtOH 66:33:1 an MgO (*BDH*) chromatographiert und die gelbe Hauptzone eluiert und aus Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) umkristallisiert. DC (Kieselgel-Alufolie *Merck 5554*; mit Benzol/AcOEt/MeOH 7:2:1): R<sub>f</sub> 0,78 (R<sub>f</sub> (7) 0,47; R<sub>f</sub> (9) 0,61); Polarität ähnlich dem (all-*E*)-Rubixanthin, jedoch deutlich polarer als α- und β-Kryptoxanthin. UV/VIS (*Beckman DU-65*, Benzol): s. *Tab. 1*. UV (*Perkin-Elmer-Lambda 9*, Dioxan): 332,2 (0,233), 422,8 (0,676), 446,4 (0,891), 476,8 (0,848). CD (Dioxan, mdeg, qual., RT.): 272 (0,85), 423 (–0,63), 447 (–0,82), 473 (–0,78); s. *Figur*. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,897 (s, CH<sub>3</sub>(17,17')); 1,226 (s, CH<sub>3</sub>(18,18')); 1,447 (s, CH<sub>3</sub>(16,16')); 1,623 (d, ohne weitere Aufspaltung, <sup>3</sup>J = 11,4, H<sub>endo</sub>–C(2,2')\*); 1,685 (d, ohne weitere Aufspaltung, <sup>3</sup>J = 12,1, H<sub>endo</sub>–C(4,4')\*); ca. 1,85 (ddd mit Fremdsignalen, H<sub>exo</sub>–C(2,2')); 1,961 (s, CH<sub>3</sub>(19,19')); 1,977 (s, CH<sub>3</sub>(20,20')); 2,067 (ddd, <sup>2</sup>J = 12,2, <sup>3</sup>J = 6,1, <sup>4</sup>J = 2,5, H<sub>exo</sub>–C(4,4')); 4,402 (t, <sup>3</sup>J = 6,0, H–C(3,3')); 5,750 (d, <sup>3</sup>J = 16,1, H–C(7,7')); 6,207 (d, <sup>3</sup>J = 11,1, H–C(10,10')); 6,268 (br. 'd', A, A' von H–C(14,14')); 6,367 (d, <sup>3</sup>J = 15,0, H–C(12,12')); 6,385 (d, <sup>3</sup>J = 15,8, H–C(8,8')); ca. 6,62 (m, H–C(11,11'), H–C(15,15')). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6,637 (2 aufeinandergeschobene dd von H–C(11,11'), H–C(15,15'), <sup>3</sup>J = 11,2, 15,4).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) M. Baranyai, Z. Matus, J. Szabolcs, *Acta Alimentaria* **1982**, *11*, 309; b) J. Szabolcs, 'Plant Carotenoids', in 'Carotenoids, Chemistry and Biology', Eds. N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth und R. F. Taylor, Plenum Press, New York, 1989, S. 39.
- [2] M. R. Gmünder, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1954, 2190.
- [3] K. E. B. Parkes, G. Pattenden, M. Baranyai, P. Molnár, J. Szabolcs, G. Tóth, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2535.
- [4] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1704.
- [5] T. Matsuno, Y. Tani, T. Maoka, K. Matsuo, T. Komoi, *Phytochemistry* **1986**, *25*, 2837.
- [6] a) M. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwietter, in 'Carotenoids', Eds. O. Isler, H. Gutmann und U. Solms, Birkhäuser, Basel, 1971, S. 264; b) H. Budzikiewicz, in 'Carotenoid Chemistry & Biochemistry', Eds. G. Britton und T. W. Goodwin, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 161.
- [7] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 931.
- [8] a) R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2043; b) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *ibid.* **1990**, *73*, 1637.
- [9] G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth, B. C. L. Weedon, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1975**, *81*, 301.
- [10] P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1983.
- [11] M. Acemoglu, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 184.
- [12] R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 896.
- [13] A. Baumeler, J. H. Bieri, A. Haag, R. Prewo, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 816.
- [14] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1637.