

## 56. Epoxidierung von Cucurbitaxanthin A: Herstellung von Cucurbitaxanthin B und seines 5',6'-Epimeren

von József Deli, Zoltán Matus, Péter Molnár und Gyula Tóth

Institute of Medical Chemistry, University Medical School, H-7643 Pécs

und Zoltán Décsy

Hungarian Oil and Gas Research Institute, H-8200 Veszprém

und Conrad Hans Eugster\*

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

(28.XII.92)

### Epoxidation of Cucurbitaxanthin A: Preparation of Cucurbitaxanthin B and of Its 5',6'-Epimer

Cucurbitaxanthin A (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*')-3,6-epoxy-5,6-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-5,3'-diol; **1**) isolated from red pepper (*Capsicum annuum* var. *longum nigrum*) was trimethylsilylated and then epoxidized with monopero-phthalic acid. After deprotection and chromatographic separation, cucurbitaxanthin B (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*',5'*R*,6'*S*')-3,6:5',6'-diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-5,3'-diol; **2**) and 5',6'-diepicucurbitaxanthin B (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*',5'*S*,6'*R*')-3,6:5',6'-diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene-5,3'-diol; **5**) were obtained and carefully characterized. They show mirror-like CD spectra and, therefore, emphasize the importance of the torsion angle of C(6)–C(7) on the electronic interaction between the polyene chain and the chiral end group.

Die substituierte 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppe ist erst in neuerer Zeit sowohl unter Apocarotinoiden<sup>1)</sup> als auch Carotinoiden<sup>2)</sup> entdeckt worden<sup>3)</sup>. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessierten uns Reaktionen an den Cucurbitaxanthinen A (**1a**) und B (**2a**) unter anderem auch deshalb, weil sie aus biogenetischen Überlegungen als Folgeprodukte von Antheraxanthin (**3**) bzw. Violaxanthin (**4**) aufgefasst werden können (s. *Schema*). Nach unserer Meinung kommt ihnen eine weitere Verbreitung zu, als aus den bisher entdeckten Funden zu schliessen ist.

Im folgenden berichten wir über die Epoxydierung von Cucurbitaxanthin A (**1a**) aus Paprika. Dazu wurde der Trimethylsilylether **1c**, welcher sich langsam *via* **1b** bildete, mit Monoperphthalsäure umgesetzt. Nach chromatographischer Trennung der gebildeten Diastereoisomeren **2b** und **5b** (Verhältnis *ca.* 5:4)<sup>4)</sup> und Methanolyse wurden die kristallinen Cucurbitaxanthin B (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*',5'*R*,6'*S*')-3,6:5',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin-5,3'-diol; **2a**) und 5',6'-Diepicucurbitaxanthin B (= (3*S*,5*R*,6*R*,3'*S*',5'*S*,6'*R*')-3,6:5',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin-5,3'-diol; **5a**) erhalten.

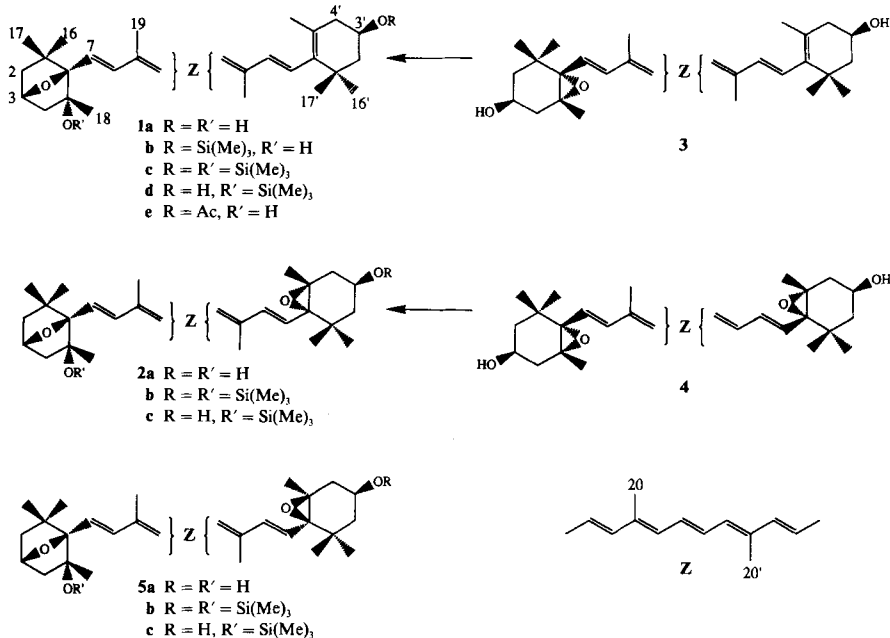
<sup>1)</sup> In den Aromastoffen von fermentiertem Tabak [1] [2], aus *Osmanthus fragrans* [3].

<sup>2)</sup> Aus Algen [4], aus Kürbis [5] und Paprika [6].

<sup>3)</sup> Über Synthesen von enantiomerenreinen Verbindungen, s. [7] und darin zit. weitere Lit.

<sup>4)</sup> Dieses unerwartet gute Verhältnis zugunsten des *trans*-Isomeren **2a** ist wohl auf die Verwendung der Me<sub>3</sub>Si-Schutzgruppe zurückzuführen, vgl. z.B. die Epoxydierung von Di-*O*-acetylzeaxanthin [8].

## Schema



Weitere Derivate sind im *Exper. Teil* beschrieben. Der Vergleich der Daten von partial-synthetischem **2a** mit denen von **2a** aus Paprika ergab vollständige Übereinstimmung.

Zur Unterscheidung der Verbindungen **2a**, **4** und **5a** eignen sich, wie aus *Tab. 1* und *2* ersichtlich ist, vor allem <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. In Übereinstimmung mit früheren Messungen [8–10] hat die β-ständige (5*S*,6*R*)-Epoxygruppe gegenüber der α-ständigen eine markante Hochfeldverschiebung der benachbarten Me(16), H–C(3) und H–C(7) sowie eine Tieffeldverschiebung von Me(17) zur Folge. Damit lassen sich epimere 5,6-Epoxide leicht unterscheiden.

Ähnliches gilt für ihre chiroptischen Daten (s. *Fig.*). In Übereinstimmung mit früheren Messungen an diastereoisomeren Antheraxanthinen (**3**; [10]) und Violaxanthinen (**4**; [8], [11–15]) tritt nahezu spiegelbildlicher Verlauf der CD-Kurven ein. Somit beeinflusst die α- oder β-Position der Epoxy-Gruppe den Torsionswinkel von C(6)–C(7) bzw. C(6')–C(7') und damit die Interaktion zwischen der Polyen-Kette und der chiralen Endgruppe in entscheidender Weise.

Tab. 1. *Maxima im VIS-Spektrum von Cucurbitaxanthinen B und Isomeren (qual. in Benzol)*

	<i>E</i> <sub>453</sub> / <i>E</i> <sub>483</sub>			
Cucurbitaxanthin B ( <b>2a</b> , ex Paprika)	428	453,5	483	1,03
Cucurbitaxanthin B ( <b>2a</b> , partialsynth.)	427,5	453,5	483,5	1,02
5',6'-Diepicucurbitaxanthin B ( <b>5a</b> )	427,5	453,5	483,5	1,02
Cycloviolaxanthin [6b]	427	453	483	1,01
Violaxanthin ([8] <b>4</b> )	427,5	453	483	1,03

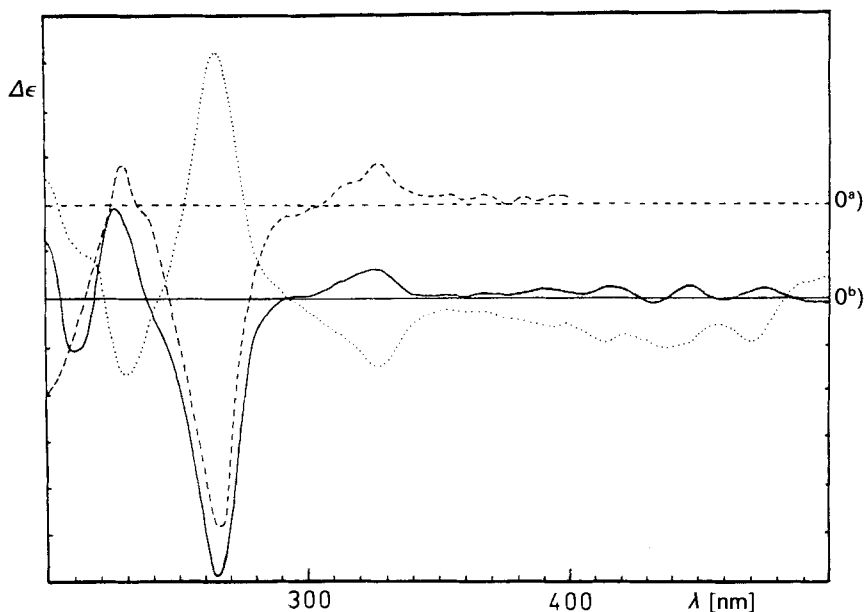
Tab. 2. Verschiebungsdifferenzen von epimeren 5,6(5',6')-Epoxyden. 400 MHz,  $\Delta\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ .

	$\Delta\delta$ (2a–5a) <sup>a)</sup>	$\Delta\delta$ (4–5,6:5',6'-Tetraepi-4) <sup>b)</sup>	$\Delta\delta$ (3–5,6-Diepi-3) <sup>c)</sup>
Me(16')	+ 0,139	+ 0,138	+ 0,138
Me(17')	– 0,177	– 0,178	– 0,177
Me(18')	ca. 0	ca. 0	ca. 0
Me(19')	ca. 0	ca. 0	ca. 0
Me(20')	ca. 0	ca. 0	ca. 0
H–C(3')	+ 0,04	+ 0,04	0
H–C(7')	+ 0,06	+ 0,06	+ 0,06
H–C(8')	ca. 0	ca. 0	ca. 0

<sup>a)</sup> Diese Arbeit.

<sup>b)</sup> Werte von **4** [8] und 5,6:5,6'-Tetraepi-4 [9].

<sup>c)</sup> Werte von [10].



Figur. CD-Spektren von (3S,5R,6R,3'S,5'R,6'S)-Cucurbitaxanthin B (**2a** —), (3S,5R,6R,3'S,5'S,6'R)-5',6'-Diepicucurbitaxanthin B (**5a** ·····) und Cucurbitaxanthin B (aus Paprika - - - -). a) Nulllinie für Cucurbitaxanthin B (aus Paprika); b) Nulllinie für **2a** und für **5a**, EPA für **2a** und **5a**, MeOH für ———.

Wir danken dem Ungarischen Volkswirtschaftsministerium für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. József Szabolcs für seine Hilfe und Ratschläge bei der Isolierung von Cucurbitaxanthin B aus Paprika, Frau Magdalena Steiler und Fr. Esther Stibi vom Chemischen Institut der Medizinischen Universität Pécs für ihre Mitarbeit, Herrn Prof. Dr. M. Kajtár † und Frau Dr. J. Kajtár, Lehrstuhl für Organische Chemie der Eötvös-Lóránd-Universität Budapest, für CD-Spektren und Herrn Dr. Roger Hollenstein †, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für Aufnahmen von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Lsgm. waren *puriss.* oder *pro anal.*, aber wurden vor Gebrauch frischen Chargen wurden mit AcCl/Pyridin/Benzol, Furanoid-Oxyd-Umlagerungen mit HCl/AcOH 1:9 durchgeführt. HPLC: *Gynkotek*-Pumpe mit *Gynkotek*-Gradientformer, *Waters-991*-Diodenarrangements, *Chromsyl C<sub>18</sub>* 6 µm; Eluent A, 12% H<sub>2</sub>O/MeOH, Eluent B; MeOH; Gradient-Programm; 18 min A/B 1:1, in 7 min 100% B, in 2 min 100% B. TLC: Kieselgel-Alufolie *Merck 5554*. Spektrophotometer *Beckmann DU-65* und *Perkin-Elmer Lambda-9*;  $\lambda_{\max}$  in nm. CD-Spektren: *Jobin-Yvon J-15*, Auswertung durch *Epson QX-10 PC*, in EPA (Et<sub>2</sub>O/Isopentan/EtOH 5:5:2), und *raph-6* in MeOH bei RT. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: in CDCl<sub>3</sub> bei ca. 24° bei 400 MHz; *WM-400-FT-IR (Spectrospin)* mit *Aspect-2000*-Computer (80 K) und Disk-Einheit. MS: *Jeol-JMS-01-SG-2*

**Herstellung von 1a.** Die Lsg. von 50 mg **1a** (*ex* Paprika) in 5 ml abs. Pyridin wurde bei –30° mit 1 ml Pyridin, 1 ml Hexamethyldisilazan und 0,5 ml Me<sub>3</sub>SiCl vermischt und darauf bei –30° in 10 min wurde laut TLC kein **1a** mehr gefunden, sondern viel **1b** und sehr wenig **1c**. Nach 2 h wurden 1 ml Hexamethyldisilazan und 0,3 ml Me<sub>3</sub>SiCl zugetropft, und nach 4 h wurde die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde mit Benzol/Hexan, Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Eindampfen ergaben **1a**. **1a** löst sich in Hexan, über CaCO<sub>3</sub> (*Biogal*, Ungarn; 4 Säulen zu 6 × 30 cm) mit Hexan chromatographiert. Säulenbild nach Entwickeln, von oben: 5 mm gelb (unidentifiziert), 10 mm Zwischenzone, 45 mm Zwischenzone, 30 mm gelb (**1c**). Das Monosilyl-Derivat **1b** wurde erneut silyliert.

**Herstellung von 1c.** Die Lsg. von 30 mg **1c** in 300 ml Et<sub>2</sub>O wurde mit 5 ml 4,7 · 10<sup>-2</sup> (ca. 0,05) M Me<sub>3</sub>SiCl in Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach 24 h wurden noch 2 ml Phthalmonopropionsäure-Lsg. zugegeben und 2 h im Dunkeln bei RT. stehen gelassen. Dann wurde mit verdünnter wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Der Rückstand, gelöst in Hexan, wurde an CaCO<sub>3</sub> (*Biogal*, Ungarn; 4 Säulen zu 6 × 30 cm) mit Hexan chromatographiert. Säulenbild nach Entwickeln, von oben: 6 mm Zwischenzone, 10 mm Zwischenzone, 2 mm hellgelb (unidentifiziert), 5 mm Zwischenzone, 3 mm hellgelb (unidentifiziert), 25 mm Zwischenzone (**5b**), 10 mm Zwischenzone, 30 mm gelb (**2b**), 3 mm Zwischenzone (**5c**). Zurückgewonnenes **1c** wurde erneut epoxydiert und dann wie vorhin chromatographiert. Zur Reinigung eine wiederholte SC notwendig.

**Herstellung von 2b und 5b.** Die Farbstoffe wurden in Et<sub>2</sub>O/30% KOH in MeOH während 7 Tagen in EtOH hydrolysiert und dann wie üblich isoliert und chromatographiert (Säule 6 × 30 cm, CaCO<sub>3</sub> in Hexan und Hexan/Aceton 97:3). Säulenbild nach Entwickeln, von oben: 10 mm Zwischenzone (**5a**), 10 mm Zwischenzone, 7 mm hellgelb (**5c**). Nach Aufarbeitung wurde **5a** aus Benzol/Hexan in EtOH in 0,3–0,5 mg.

**Herstellung von 2a.** **2a** analog hydrolysiert, das Rohprodukt getrennt und der Farbstoff **2a** aus Benzol/Hexan in EtOH in 0,3 mg.

**Trimethylsilyl)cucurbitaxanthin A (1b):** *R<sub>f</sub>* 0,78 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 434, 456 (100, *M*<sup>+</sup>), 638 (6, [*M* – H<sub>2</sub>O]), 576 (16, [*M*<sup>+</sup> – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 564 (26, 30), 221 (48), 181 (35), 160 (37), 155 (29).

**Methylsilyl)cucurbitaxanthin A (1c):** Schmp. 146°. *R<sub>f</sub>* 0,92 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 428, 456 (100, *M*<sup>+</sup>), 636 (6, [*M* – Toluol]<sup>+</sup>), 598 (28), 572 (11), 358 (8).

**Silyl)cucurbitaxanthin A (1d):** *R<sub>f</sub>* 0,47 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 433, 457, 487, 576 (6, [*M* – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 564 (12, [*M* – Toluol]<sup>+</sup>), 286 (17), 221 (39), 181 (7).

**Cucurbitaxanthin A (1e):** Schmp. 124°. *R<sub>f</sub>* 0,86 (Benzol/AcOEt/MeOH 7:2:1). UV/VIS (Benzol): 428, 456 (100, *M*<sup>+</sup>), 546 (10, [*M* – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 534 (12, [*M* – Toluol]<sup>+</sup>), 286 (27), 200 (31), 155 (12).

**Methylsilyl)cucurbitaxanthin B (2b):** *R<sub>f</sub>* 0,92 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 428, 453, 5,

**Silyl)cucurbitaxanthin B (2c):** *R<sub>f</sub>* 0,47 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 427,5, 453, 483, 576 (100, *M*<sup>+</sup>), 592 (19, [*M* – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 580, (31, [*M* – Toluol]<sup>+</sup>), 287 (56), 286 (5), 221 (39), 155 (1).

**Methylsilyl)-5',6'-diepicucurbitaxanthin B (5b):** *R<sub>f</sub>* 0,92 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol):

**Silyl)-5',6'-diepicucurbitaxanthin B (5c):** *R<sub>f</sub>* 0,46 (Benzol/AcOEt 7:3). UV/VIS (Benzol): 427,5, 453, 483, 572 (100, *M*<sup>+</sup>), 654 (6, [*M* – H<sub>2</sub>O]), 592 (15, [*M* – Methylcyclopentadien]<sup>+</sup>), 580 (82), 286 (8), 221 (50), 181 (23), 155 (7).

*Cucurbitaxanthin B (2a)*, partialsynthetisch; in Klammern Daten von Isolat aus Paprika): Schmp. 164–166° (156°).  $R_f$  0,32 (Benzol/AcOEt 7:3),  $R_f$  0,61 (Benzol/AcOEt/MeOH 7:2:1); 0,61. UV/VIS: Tab. 1. CD (EPA, mdeg, semi-qual. RT.): 210,4 (–1,61), 218 (0), 225,2 (+1,93), 238 (0), 264,4 (–5,91), 290–300 (0), 325 (+0,57), 342 (0), 390 (+0,19), 406 (0), 418 (+0,19), 428 (0), 434 (–0,20), 440 (0), 446 (+0,23), 458 (0), 476 (+0,14), 486 (0). CD (MeOH, qual., RT.): 228,8 (+0,87), 266,4 (–6,78), 327,2 (+0,10).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,890 (s, Me(17)); 0,985 (s, Me(17')); 1,157 (s, Me(16')); 1,194 (s, Me(18')); 1,219 (s, Me(18)); ca. 1,25 (dd mit Fremdsignalen,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$ ); 1,440 (s, Me(16)); 1,617 (d, ohne weitere Aufspaltung,  $J = 11,1$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$ ); ca. 1,64 (ddd mit Fremdsignalen,  $\text{H}_\beta\text{-C}(2')$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(4')$ ); 1,677 (d, ohne weitere Aufspaltung,  $J = 12,4$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(4)$ ); 1,849 (ddd,  $J = 11,1, 5,7, 2,3$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$ ); 1,933 (s, Me(19')); 1,955 (s, Me(20')); 1,969 (s, Me(19), Me(20)); 2,061 (ddd,  $J = 12,3, 5,3, 2,2$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(4)$ ); 2,389 (ddd,  $J = 15,0, 5,0, 1,7$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(4')$ ); 3,915 (m, H–C(3')); 4,397 (t,  $J = 6,0$ , H–C(3)); 5,747 (d,  $J = 16,0$ , H–C(7)); 5,883 (d,  $J = 15,5$ , H–C(7)); 6,201 (d,  $J = 11,4$ , H–C(10,10')); ca. 6,25 (br., H–C(14,14')); 6,299 (d,  $J = 15,6$ , H–C(8)); 6,361 (d,  $J = 14,9$ , H–C(12)); 6,377 (d,  $J = 14,0$ , H–C(12)); ca. 6,61 (m, H–C(11,11'), H–C(15,15')). EI-MS: 600 (100,  $M^+$ ), 582 (6, [ $M - \text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 564 (2, [ $M - 2\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 520 (28, [ $M - \text{Methylcyclopentadien}$ ] $^+$ ), 508 (39, [ $M - \text{Toluol}$ ] $^+$ ), 287 (31), 286 (29), 221 (60), 181 (31), 160 (19), 155 (13) (600 (100,  $M^+$ ), 582 (7, [ $M - \text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 564 (3, [ $M - 2\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 520 (30, [ $M - \text{Methylcyclopentadien}$ ] $^+$ ), 508 (26, [ $M - \text{Toluol}$ ] $^+$ ), 287 (34), 286 (28), 221 (100), 181 (35), 160 (30), 155 (7)).

*5',6'-Diepicucurbitaxanthin B (5a)*: Schmp. 136–138°.  $R_f$  0,32 (Benzol/AcOEt 7:3),  $R_f$  0,60 (Benzol/AcOEt/MeOH 7:2:1). UV/VIS: Tab. 1. CD (EPA, mdeg, qual., RT.): 207,8 (+2,81), 221 (0), 229,8 (–1,78), 243 (0), 264,6 (+5,25), 293 (0), 327 (–1,45), 355 (–0,28), 393 (–0,62), 415 (–0,94), 441 (–1,01), 471 (–0,88), 483 (0), 531 (+0,50).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,890 (s, Me(17)); 1,018 (s, Me(16')); 1,162 (s, Me(17')); 1,195 (s, Me(18')); 1,219 (s, Me(18)); 1,361 (ddd,  $J = 13,4, 2,6, 1,5$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(2')$ ); 1,440 (s, Me(16)); 1,601 (dd mit Fremd-Signalen,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(2')$ ); 1,617 (d, ohne weitere Aufspaltung,  $J = 11,5$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(2)$ ); 1,677 (d, ohne weitere Aufspaltung,  $J = 12,1$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(4)$ ); 1,844 (ddd,  $J = 11,0, 5,9, 2,3$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$ ); 1,895 (d, ohne weitere Aufspaltung,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(4')$ ); 1,930 (s, Me(19')); 1,954 (s, Me(20')); 1,969 (s, Me(19), Me(20)); 2,061 (ddd,  $J = 11,9, 6,2, 2,2$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(4)$ ); 2,203 (ddd,  $J = 14,7, 6,4, 1,2$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(4')$ ); 3,875 (m, H–C(3')); 4,397 (t,  $J = 6,0$ , H–C(3)); 5,747 (d,  $J = 16,0$ , H–C(7)); 5,824 (d,  $J = 15,6$ , H–C(7)); 6,202 (d,  $J = 15,6$ , H–C(10,10')); ca. 6,2 (br., H–C(14,14')); 6,304 (d,  $J = 15,6$ , H–C(8)); 6,376 (d,  $J = 14,8$ , H–C(12)); 6,380 (d,  $J = 15,8$ , H–C(8), H–C(12)); ca. 6,61 (m, H–C(11,11'), H–C(15,15')). EI-MS: 600 (100,  $M^+$ ), 582 (15, [ $M - \text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 564 (12, [ $M - 2\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ ), 520 (24, [ $M - \text{Methylcyclopentadien}$ ] $^+$ ), 508 (23, [ $M - \text{Toluol}$ ] $^+$ ), 368 (69), 287 (31), 286 (31), 221 (38), 181 (44), 160 (23), 155 (17).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Wahlberg, A. Eklund, C. R. Enzell, J. Berg, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1987**, *41*, 455.
- [2] Y. Takagi, T. Fujimori, T. Hata, H. Kaneko, T. Kato, *Agric. Biol. Chem.* **1980**, *44*, 705.
- [3] R. Kaiser, D. Lamparsky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 373.
- [4] T. Bjørnland, G. Borch, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1986**, *25*, 201; A. Fiksdahl, T. Bjørnland, S. Liaaen-Jensen, *ibid.* **1984**, *23*, 649.
- [5] T. Matsuno, Y. Tani, T. Maoka, K. Matsuno, T. Komori, *Phytochemistry* **1986**, *25*, 2837.
- [6] a) K. E. B. Parkes, G. Pattenden, M. Baranyai, P. Molnár, J. Szabolcs, Gy. Tóth, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2535; b) J. Deli, P. Molnár, Gy. Tóth, A. Baumeler, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 819; c) J. Deli, Z. Matus, J. Szabolcs, *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 2072.
- [7] a) M. R. Gmünder, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1954, 2190; b) G. P. Moss, C. K. Ooi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 342.
- [8] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 931.
- [9] J. Szabolcs, in 'Carotenoids, Chemistry and Biology', Eds. N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth und R. F. Taylor, Plenum Press, New York, 1989, S. 39.
- [10] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, G. Englert, K. Noack, M. Vecchi, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2198.
- [11] G. P. Moss, J. Szabolcs, Gy. Tóth, B. C. L. Weedon, *Acta Chim. Hung.* **1975**, *81*, 301.
- [12] P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1983.
- [13] P. Molnár, J. Szabolcs, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 633.
- [14] P. Molnár, J. Szabolcs, L. Radics, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 1493.
- [15] L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs, Gy. Tóth, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2527.