

## **Gemüse, eine Quelle von Spurenbestandteilen für biologische Flüssigkeiten**

**Helmut Spreitzer<sup>1</sup>, \* und Gerhard Spiteller<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Organische Chemie I, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth, Bundesrepublik Deutschland

### **Vegetables, a Source of Trace Components in Biological Fluids**

**Summary.** Most vegetables contain different amounts of iso- and anteiso-fatty acids,  $\alpha$ -methylated acids were detected too, but so far only in tomatoes. Vegetables contain a great variety of hydroxylated acids, especially  $\alpha$ -hydroxy acids. The detected iso- and anteiso-fatty acids and alcohols may be the source of similar branched chain acids identified earlier in rather high amounts in skin and hairs of man and animals. They might also be the source of branched aldehyde components in plasmalogens.

**Keywords.** Vegetables; Fatty acid fraction; Branched fatty acids; Hydroxy-fatty-acids; Cruciferae.

### **Einleitung**

Im Zuge von Untersuchungen über enzymatische Oxidationsprodukte ungesättigter Fettsäuren bei Verletzung von Pflanzenzellen analysierten wir die Fraktion der Fettsäuren auf Nebenbestandteile. Zu diesem Zwecke wurden die Säuren mit Diazomethan in ihre Methylester überführt und diese per GC/MS untersucht.

Es zeigte sich, daß je nach Gemüsesorte unterschiedliche Mengen an Oxidationsprodukten aus immer vorhandenen mehrfach ungesättigten Säuren entstehen, worüber wir kürzlich berichteten [1]. Daneben fanden wir eine Reihe von Nebenbestandteilen, deren Vorkommen in den betreffenden Gemüsesorten bzw. generell in Nahrungsmitteln bisher unbekannt war. Darüber soll hier berichtet werden, da sich bisherige Untersuchungen der Lipidfraktionen von Gemüse meist nur auf die Hauptbestandteile beschränkten [2–7]. Untersucht wurden von uns vor allem Inhaltsstoffe von Cruciferae: Weißkraut, Blumenkohl, Rosenkohl, Wirsingkohl, Kohlrabi sowie von Karotten, Tomaten, Zucchini, Spinat und Roten Rüben.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Es wurde rohes und gekochtes Gemüse untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tab. 1 für Cruciferae und in Tab. 2 für nichtcruciferae Gemüse zusammengestellt. Mengenangaben wurden in Form von Zahlen angeführt, die von 1–7 steigen, wobei in Spalte 1 die Werte für Rohgemüse, in Spalte 2 für gekochtes Gemüse angegeben sind.

Tabelle 1. Cruciferae<sup>a, b</sup>

Substanz	Weißkraut	Blumenkohl	Rosenkohl	Wirsingkohl	Kohlrabi (ungesch.)	Kohlrabi (gesch.)	RI	Lit.
14:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1707	[24]
<i>ai</i> 15:0 <sup>c</sup>	— —	— —	1 1	— —	— —	— —	1781	[24]
15:1 <sup>c</sup>	— —	— —	— —	— —	1 1	1 1	1783	[24]
15:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1809	[24]
16:3 <sup>c</sup>	— —	— 1	2 3	2 3	1 1	1 1	1874	[24]
16:1 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1884	[24]
16:0 <sup>c</sup>	4 4	4 4	5 5	5 5	5 5	5 5	1910	[24]
<i>ai</i> 17:0 <sup>c</sup>	2 1	1 1	3 2	3 3	2 1	— —	1981	[24]
17:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	2010	[24]
18:2 + 18:3 <sup>c, d</sup>	5 7	5 6	5 6	5 6	6 7	7 7	2067	[24]
18:1 <sup>c, d</sup>	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2075	[24]
18:0 <sup>c</sup>	2 2	2 2	3 3	3 3	3 2	2 2	2111	[24]
<i>ai</i> 19:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	3 2	1 1	— —	2181	[24]
19:1 <sup>c</sup>	1 1	1 1	— —	1 1	1 1	1 1	2190	[24]
20:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	2 1	1 1	1 1	2308	[24]
22:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	2511	[24]
<i>ai</i> 23:0 <sup>c</sup>	— —	— —	1 1	— 1	— —	— —	2581	[24]
23:1 <sup>c</sup>	— 1	— 1	— —	— —	1 1	— 1	2582	[24]
23:0 <sup>c</sup>	— —	— 1	1 1	— 1	1 1	— 1	2612	[24]
24:1 <sup>c</sup>	2 2	1 1	2 3	1 2	2 2	1 1	2681	[24]
24:0 <sup>c</sup>	1 1	1 1	1 1	1 1	2 2	1 1	2712	[24]
25:0 <sup>c</sup>	— —	— —	1 1	1 1	— —	— —	2820	[24]
26:0 <sup>c</sup>	— —	1 1	— —	— —	— —	— —	2911	[24]
28:0 <sup>c</sup>	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	3115	[24]
C <sub>18</sub> OH <sup>e</sup>	2 1	— —	— —	— —	1 1	1 1	2162	[25]
C <sub>22</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	— —	— —	1 1	— —	2558	[25]
C <sub>24</sub> OH <sup>e</sup>	1 1	— —	1 1	— —	1 1	— —	2755	[25]
<i>ai</i> C <sub>25</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	1 1	1 1	— —	— —	2828	[25]
<i>i</i> C <sub>26</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	— —	1 1	1 1	— —	2913	[25]
<i>ai</i> C <sub>26</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	1 1	1 —	— —	— —	2926	[25]
C <sub>26</sub> OH <sup>e</sup>	1 1	1 1	1 1	1 —	1 1	— —	2955	[25]
<i>i</i> C <sub>27</sub> OH <sup>e</sup>	1 1	— —	— —	— —	— —	— —	3009	[25]
<i>ai</i> C <sub>27</sub> OH <sup>e</sup>	1 1	1 1	2 2	3 2	2 1	— —	3027	[25]
C <sub>27</sub> OH <sup>e</sup>	1 1	— —	— —	— 1	— —	— —	3054	[25]
<i>i</i> C <sub>28</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	— 1	1 1	1 1	— —	3108	[25]
C <sub>28</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	1 1	1 1	— —	— —	3152	[25]
<i>ai</i> C <sub>29</sub> OH <sup>e</sup>	— —	— —	— —	1 1	1 1	— —	3220	[25]
2-OH-16:0 <sup>c, e</sup>	1 —	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	2123	[26]
2-OH-18:0 <sup>c, e</sup>	1 1	— —	— —	— —	— —	— —	2320	[27]
2-OH-22:0 <sup>c, e</sup>	— —	— —	1 1	1 —	1 1	— —	2712	[28]
2-OH-23:0 <sup>c, e</sup>	— —	— —	— —	— —	— —	2 1	2811	[28]
2-OH-25:0 <sup>c, e</sup>	— —	1 1	1 —	— —	1 1	2 1	3909	[28]
2-OH-26:0 <sup>c, e</sup>	— —	— —	— —	— —	1 —	— —	3100	[28]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Substanz	Weißkraut		Blumenkohl		Rosenkohl		Wirsingkohl		Kohlrabi (ungesch.)		Kohlrabi (gesch.)		RI	Lit.
Campesterin <sup>e</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3200	[29]
β-Sitosterin <sup>e</sup>	5	5	4	5	5	4	5	4	5	5	4	4	3296	[30]
Δ <sup>7</sup> -Stigmasterin <sup>e</sup>	1	1	3	3	—	—	—	—	2	2	2	2	3346	[31]
10-OH-Octadeca-8,12-dien- säuremethylester <sup>f</sup>	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	2242	[32]
CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	1393	[33]
OCH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> <sup>g</sup>	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1568	[34]
OCH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOCH <sub>3</sub> <sup>g</sup>	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1680	[34]
CH <sub>2</sub> (OH)-CH-CH <sub>2</sub> OH <sup>e</sup>	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	2713	[35]
CH <sub>2</sub> (OH)-CH-CH <sub>2</sub> OH <sup>e</sup>	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	2728	[35]
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> -CH <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	2900	[35]
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> CHO <sup>g</sup>	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3068	[34]
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CHO <sup>g</sup>	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3271	[34]

<sup>a</sup> Spalte 1: roh; Spalte 2: gekocht

<sup>b</sup> 0–0.5%: 1, 0.5–1%: 2, 1–5%: 3, 5–10%: 4, 10–25%: 5, 25–50%: 6, > 50%: 7

<sup>c</sup> liegt als Methylester vor

<sup>d</sup> Die Angabe bezieht sich auf die *Summe* der ungesättigten C<sub>18</sub>-Säuren (wurden nicht immer isoliert integriert)

<sup>e</sup> liegt als Trimethylsilylether vor

<sup>f</sup> wurde in der nicht-silylierten Form nachgewiesen

<sup>g</sup> liegt als Dimethylacetal vor

### Cruciferae

Wird rohes oder gekochtes Gemüse in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise aufgearbeitet, so zeigt das Gaschromatogramm der hergestellten Fettsäuremethylester vorwiegend gesättigte und ungesättigte Fettsäuren. Vergleicht man die Gaschromatogramme von gekochtem und roh aufgearbeitetem Gemüse, so fällt insbesondere bei Weißkraut und Blumenkohl, aber auch bei Wirsing, Rosenkohl und ungeschältem Kohlrabi eine Abnahme der Linol- und der Linolensäurekonzentration auf. Diese ist begleitet von einem entsprechenden Anstieg von Oxidationsprodukten der Linol- und Linolensäure. Die Oxidationsprodukte wurden im Gaschromatographen bei Verwendung von OV 17 belegten Säulen im Bereich zwischen C<sub>24</sub> und C<sub>26</sub> eluiert. Damit verhalten sich diese Gemüsesorten ähnlich wie Kartoffeln [1]. Dieser Effekt ist in Nichtcruciferae weniger ausgeprägt.

Die quantitative Zusammensetzung der übrigen Fettsäuren ist praktisch unabhängig von der Aufarbeitung. Neben den bereits bekannten Fettsäuren fanden wir in fast allen Gemüseproben Spuren verzweigter Fettsäuren, insbesondere der

Tabelle 2. Nichtcruciferae<sup>a, b</sup>

Substanz	Karotten	Tomaten	Zucchini	Spinat	Rote Beete	RI	Lit.
14:0 <sup>c</sup>	1	1	1	1	1	1707	[24]
15:0 <sup>c</sup>	2	2	1	1	2	1809	[24]
<i>i</i> 16:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	–	1875	[24]
16:1 <sup>c</sup>	–	–	1	1	1	1884	[24]
16:0 <sup>c</sup>	5	5	5	5	5	1910	[24]
<i>ai</i> 17:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	–	1981	[24]
17:0 <sup>c</sup>	1	1	1	1	1	2010	[24]
18:2 + 18:3 <sup>c, d</sup>	7	7	7	7	6	2067	[24]
18:1 <sup>c, d</sup>	7	7	7	7	6	2067	[24]
18:0 <sup>c</sup>	3	3	3	3	3	2111	[24]
20:1 <sup>c</sup>	–	–	1	1	–	2880	[24]
20:0 <sup>c</sup>	1	1	1	1	1	2308	[24]
22:0 <sup>c</sup>	2	2	1	1	3	2511	[24]
23:0 <sup>c</sup>	1	1	1	1	2	2612	[24]
24:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	3	2712	[24]
25:0 <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2810	[24]
26:0 <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2911	[24]
2-CH <sub>3</sub> -16:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	1	1978	[24]
2-CH <sub>3</sub> -18:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	–	2177	[24]
2-CH <sub>3</sub> -24:0 <sup>c</sup>	–	–	1	1	–	2779	[24]
C <sub>18</sub> OH <sup>e</sup>	–	–	–	1	–	2162	[25]
C <sub>20</sub> OH <sup>e</sup>	–	–	–	1	–	2358	[25]
C <sub>22</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	3	2558	[25]
C <sub>23</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2652	[25]
<i>i</i> C <sub>24</sub> OH <sup>e</sup>	–	–	–	–	1	2710	[25]
<i>ai</i> C <sub>24</sub> OH <sup>e</sup>	–	–	–	–	2	2724	[25]
C <sub>24</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	3	2755	[25]
<i>ai</i> C <sub>25</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2828	[25]
C <sub>25</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2851	[25]
C <sub>26</sub> OH <sup>c</sup>	–	–	–	–	1	2955	[25]
2-OH-16:0 <sup>c, d</sup>	2	1	1	1	3	2123	[26]
2-OH-21:0 <sup>c, d</sup>	1	–	–	–	–	2622	[28]
2-OH-22:0 <sup>c, d</sup>	–	–	–	–	–	2712	[28]
2-OH-23:0 <sup>c, d</sup>	2	–	–	–	–	2811	[28]
2-OH-24:0 <sup>c, d</sup>	2	1	–	–	3	2910	[28]
2-OH-26:0 <sup>c, d</sup>	–	–	–	–	3	3100	[28]
Campesterin <sup>e</sup>	2	2	2	2	2	3200	[29]
Stigmasterin <sup>e</sup>	3	3	3	3	5	3237	[30]
β-Sitosterin <sup>e</sup>	4	4	3	3	–	3296	[30]
α-Spinasterin <sup>e</sup>	–	–	–	–	3	3290	[31]
Δ <sup>7</sup> -Stigmasterin <sup>e</sup>	–	–	–	–	4	3346	[31]

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Substanz	Karotten	Tomaten	Zucchini	Spinat	Rote Beete	RI	Lit.
$\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}^e$	1 1	2 2	- -	- -	- -	2 763	[35]
$\text{OC}_{18:2}$ $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}^e$	- -	2 2	- -	- -	- -	2 770	[35]
$\text{OC}_{18:1}$ $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}^e$	- -	1 1	- -	- -	- -	2 800	[35]
$\text{OC}_{18:0}$ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{29}\text{-CH}_3$	- -	2 2	- -	- -	- -	3 100	
$\text{OC}_{18:0}$							

<sup>a</sup> Spalte 1: roh; Spalte 2: gekocht

<sup>b</sup> 0–0.5%: 1, 0.5–1%: 2, 1–5%: 3, 5–10%: 4, 10–25%: 5, 25–50%: 6, > 50%: 7

<sup>c</sup> liegt als Methylester vor

<sup>d</sup> Summe der ungesättigten  $\text{C}_{18}$ -Säuren

<sup>e</sup> liegt als Trimethylsilylether vor

iso [ $i = (\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ ] und der anteiso [ $ai = \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ ] Reihe, wobei besonders auffallend der relativ hohe Gehalt an  $ai 17:0$ ,  $ai 19:0$  und  $ai 23:0$  war. Auch die geradkettigen Fettsäuren 19:1 und 23:1 waren im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, bei denen Spurenstoffe weniger beachtet wurden, nachweisbar.

Das Auftreten relativ großer Mengen an Anteisofettsäuren erscheint bemerkenswert, denn kürzlich wurde gezeigt [8], daß diese Säuren, insbesondere die Anteisofettsäure mit 23 C-Atomen im menschlichen Haar stark angereichert ist und bis zu 40% der Fettsäurefraktion beträgt. In den Hautlipiden Erwachsener [9] und von Foeten [10] wurden ebenfalls Iso- und Anteisofettsäuren in stark angereicherter Menge nachgewiesen. Solche Säuren kommen auch in der Haut von Tieren, z. B. in Affenhaut [11] oder in der Bürzeldrüse von Wasservögeln [12] vor, wie in einer zusammenfassenden Arbeit dargelegt wird [13]. Es könnte durchaus sein, daß diese verzweigten Fettsäuren entgegen der bisherigen Annahme [13] nicht aus Bakterien stammen, sondern aus Pflanzen. Verzweigte Aldehydkomponenten, die aus Säuren über Alkohole gebildet werden [14], findet man auch in den Plasmalogenen, wo ihre Menge etwa 1/3 der Menge an geradkettigen Komponenten beträgt [15].

Nachgewiesen wurde in den Cruciferen auch eine große Zahl von Fettalkoholen, von denen etliche anteiso Struktur aufwiesen.

Neben den verzweigten Fettsäuren und -alkoholen wurde eine Fülle von  $\alpha$ -hydroxylierten Fettsäuren in polaren Fraktionen entdeckt. Solche Fettsäuren hat man bisher vor allem in Pflanzenölen identifiziert [16].

Daraus können wir schließen, daß im Blut vorhandene Hydroxysäuren [17] wahrscheinlich nicht im Körper gebildet werden, sondern mit der Nahrung in den Körper und somit auch in das Blut gelangen.

Im Vergleich zu anderen Gemüsesorten sind die Cruciferenarten besonders reich an Fettalkoholen, was bereits früher bei Untersuchung von Weißkraut auffiel [18]. Lediglich Spinat weist eine ähnliche Vielfalt von Fettalkoholen auf (Tabellen 1 und 2).

Im Extrakt von rohem Rosenkohl konnte 10-Hydroxy-8,12-octadiensäure entdeckt werden, eine Verbindung, der man fungizide Wirkung zuschreibt und die möglicherweise am Selbstabwehrsystem der Pflanze beteiligt ist [19]. Die gleiche Verbindung fanden wir kürzlich auch in Erdbeerhomogenisaten [20].

### *Nicht-Cruciferae*

Bei der Untersuchung von nicht cruciferen Gemüsesorten wurden eine Reihe von Verbindungen entdeckt, die in früheren Untersuchungen [6, 21, 22] offensichtlich noch nicht aufgefunden worden waren. Interessant ist, daß in Tomaten im Gegensatz zu den anderen Gemüsearten  $\alpha$ -methylierte Fettsäuren nachweisbar sind. Tomaten unterscheiden sich von anderen Gemüsesorten auch durch den Gehalt an Monoglyceriden (Tabelle 2), die in vielen anderen Gemüsesorten nicht gefunden wurden.

## **Experimenteller Teil**

Falls nicht anders vermerkt, stammen sämtliche Reagenzien von Merck, Darmstadt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren technischer Qualität und wurden vor Gebrauch destilliert. *MSTFA* (N-Methyl, N-Trimethylsilyltrifluoacetamid) wurde von Macherey/Nagel, Düren geliefert.

Gaschromatographie: Analytischer Gaschromatograph Packard 438 S mit Network Manager und Integrator Shimadzu Chromatopac CR-3 A; Splitverhältnis 1 : 10; Trägergas Wasserstoff (2 ml/min); Injektionstemp. 270 °C; Detektortemp. 280 °C (FID); Temperaturprogramm 110–280 °C, 5 °C/min; WCOT-Glaskapillarsäule; 30 m Länge, 0,3 mm Innendurchmesser, belegt mit OV 101. Zur Berechnung der Retentionsindices [23] wird mit jeder Probe ein Kohlenwasserstoffgemisch eingespritzt.

### *GC-EI/MS-Kopplung*

Gaschromatograph Varian 3 700; Trägergas Helium (2 ml/min); Injektortemp. 270 °C; Temperaturprogramm 80–280 °C, 2 °C/min; WCOT-Glaskapillarsäule, 25 m Länge, 0,3 mm Innendurchmesser, belegt mit OV 101. Massenspektrometer Varian MAT 312 mit umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie, kombinierte EI/CI-Ionenquelle; Datensystem MAT SS 300; Ionisierungsenergie 70 eV, TIC-Signal bei 20 eV registriert. Homogenisator: Braun, BRD, Modell MX 32. Zentrifuge: Hermle ZK 400.

### *Aufarbeitung der Gemüseproben*

100 g des betreffenden rohen oder gekochten (30 min) Gemüses werden in 150 ml dest. Wasser 5 min homogenisiert. Man versetzt anschließend mit 400 ml dest. Wasser und 150 ml (2/1) Methanol/Dichlormethan und schüttelt die Mischung. Nach Zugabe weiterer 50 ml Dichlormethan wird bei 5 000 U/min 15 min bei –5 °C zentrifugiert. Die abgeschiedenen Dichlormethan-Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit einer Mischung von 66 ml Methanol und 6 ml konz. Salzsäure 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit 100 ml dest. Wasser, extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Methanol

aufgenommen und mit etherischer Diazomethanlösung versetzt. Das überschüssige Diazomethan wird im Stickstoffstrom abgeblasen und die Lösung anschließend abrotiert.

Derivatisierung mit *MSTFA*: Ca. 1 mg der resultierenden Lipidfraktion wird in ein Schmelzpunktröhrchen eingebracht, mit 20 µl *MSTFA* versetzt, das Röhrchen zugeschmolzen und die Lösung ca. 14 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird die Probe direkt mit GC bzw. GC/MS untersucht.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Robert-Pfleger-Stiftung für Sachbeihilfen. Herrn D. Laatsch danken wir für die Herstellung der Glaskapillarsäulen, Herrn Dr. J. Reiner für die Aufnahme von NMR-Spektren, Herrn M. Gläeßner für die Aufnahme von Massenspektren.

## Literatur

- [1] Spreitzer H., Schmidt J., Kratzel U., Spitteller G. (1989) *Monath. Chem.* **120**: 169
- [2] Fricker A. (1973/1974) *Fette und Lipoide in Obst und Gemüse*. In: Zöllner N. (ed.) *Unsichtbare Fette und Lipoide in Lebensmitteln*. Steinkopff, Darmstadt
- [3] Fricker A., Koller M. D. (1974) *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **76**: 466
- [4] Gregor H. D. (1977) *Phytochem.* **16**: 953; Kamanna V. S., Chandrasekhara N. (1980) *J. Am. Oil Chemists Soc.* **57**: 175; Harwood J. L. (1980) In: Stumpf P. K., Conn E. E. (eds.) *The Biochemistry of Plants*, Vol. 4. Academic Press, New York London, p. 24
- [5] Kamanna V. S., Chandrasekhara N. (1980) *J. Am. Oil Chemists Soc.* **57**: 175
- [6] Harwood J. L. (1980) In: Stumpf P. K., Conn E. E. (eds.) *The Biochemistry of Plants*, Vol. 4. Academic Press, New York London, p. 24
- [7] Nasirullah W. G., Seher A. (1984) *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **86**: 264
- [8] Wertz P. W., Dowing D. T. (1988) *Lipids* **23**: 878
- [9] Nicholaides N., Apon J. M. B. (1977) *Biomed. Mass Spectrom.* **4**: 337
- [10] Nicholaides N., Apon J. M. B., Wong D. H. (1976) *Lipids* **11**: 789
- [11] Nishimaki-Mogami T., Minegishi K., Takahashi A., Kawasaki Y., Kurokawa Y., Uchiyama M. (1988) *Lipids* **23**: 869
- [12] Jacobi J. (1976) In: Kolattykudy P. E. (ed.) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, p. 93
- [13] Nuhn P., Gutheil M., Doebner B. (1985) *Fette, Seifen, Arzneimittel* **4**: 135
- [14] Mangold H. K. (1979) *Angew. Chem.* **91**: 550
- [15] Rapport M., Norton W. T. (1962) *Am. Rev. Biochem.* **31**: 103
- [16] Gunstone F. D., Harwood J. L., Padley F. B. (1986) *The Lipid Handbook*. Chapman & Hall, London New York, p. 19
- [17] Scheinkönig J. (1987) *Diplomarbeit*, Bayreuth
- [18] Purdy S. J., Truter E. V. (1963) *Proc. Roy. Soc. Ser. B* **158**: 536
- [19] Koshino H., Togiya S., Yoshihara T., Sakamura S., Shimanuki T., Sato T., Tajimi A. (1987) *Tetrahedron Lett.* **28**: 73
- [20] Gorst-Allman Ch. P., Spitteller G. (1988) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **187**: 330
- [21] Herrman K. (1978) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **167**: 262
- [22] Karla S., Brooks J. L. (1972) *Phytochem.* **12**: 487
- [23] Kovats E. (1958) *Helv. Chim. Acta* **41**: 1915
- [24] Ryhage R., Stenhagen E. (1963) In: McLafferty F. W. (ed.) *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, New York, p. 399
- [25] Reiter-Reimers M., Baltes W. (1986) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **183**: 186; Velcheva M. (1986) *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **63**: 213
- [26] Eglington G., Hunneman D. H., McCormick A. (1986) *Org. Mass Spectrom.* **1**: 593

- [27] Ryhage R., Stenhagen E. (1960) Arkiv Kemi **15**: 545
- [28] Abe K., Tamai Y. (1982) J. Chromatogr. **232**: 400; Matsumoto G. I., Shioya M., Nagashima H. (1984) Phytochem. **23**: 1421
- [29] Schuette H. A., Link W. E. (1954) J. Am. Chem. Soc.: 4192
- [30] Jain T. C., Banks C. E. (1968) Can. J. Chem.: 2325
- [31] Eichenberger W., Menke W. (1966) Z. Naturforsch. **21 b**: 1966
- [32] Thomas M. J., Pryor W. A. (1980) Lipids **15**: 544
- [33] Rosini G., Ballini R., Petrini M. (1985) Synthesis: 269
- [34] Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H. (1967) Mass Spectrometry of Organic Compounds. Holden-Day, San Francisco; Christiansen K., Mahadevan V., Viswanatan C. V., Holman R. T. (1969) Lipids **4**: 421
- [35] Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W. (1974) Registry of Mass Spectral Data. Wiley, New York

*Eingegangen 17. April 1989, Angenommen 18. Mai 1989*