

Die Struktur von Mimulaxanthin

The Structure of Mimulaxanthin

Helfried Nitsche

Botanisches Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen

(Z. Naturforsch. **28 c**, 481–487 [1973]; eingegangen am 18. Juni/11. Juli 1973)

Diallenic carotenoid, allene-acetylene transformation

Mimulaxanthin, a xanthophyll from the petals of *Mimulus guttatus* (Monkey flower), has the structure of a 6,7,6',7'-tetrahydro-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotene-3,5,3',5'-tetrol. This was confirmed by mass, nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared (IR) spectra. The pigment yielded a diacetate, diacetate-di(trimethylsilyl)-ether, and a diether with acidified methanol. The free or acetylated pigment was transformed into the diacetylenic xanthophyll alloxanthin (7,8,7',8'-tetrahydro- β,β -carotene-3,3'-diol) or alloxanthin-diacetate with acidic acetone.

Das erste in seiner Struktur aufgeklärte allenische Carotinoid war Fucoxanthin aus Braunalgen und Diatomeen¹. Ihm folgte Neoxanthin (Folaxanthin), ein bisher in den photosynthetisch aktiven Organen aller höheren Pflanzen, aber auch in vielen Algen und Blüten (hier als Ester), nachgewiesenes Pigment^{2,3}. Ein allenisches Keto-Carotinoid, wahrscheinlich enzymatisches Abbauprodukt mit der Nahrung aufgenommenen Neoxanthins, wurde in *Romalea microptera* gefunden. Das Pigment wird von dem Insekt aus den vorderen Thorax-Stigmen als brauner Saft ausgeschieden, wodurch Beutetiere vertrieben werden⁴. Auch aus Seegurken (*Paracentrotus lividus*) konnte ein Carotinoid-Keton, Paracentron, als im Laufe der Verdauung aus Fucoxanthin entstandenes Produkt isoliert werden. Seine Struktur wurde durch Oppenauer-Oxidation und Alkali-Hydrolyse von Fucoxanthin sichergestellt^{5,6}. Deepoxineoxanthin, das epoxidfreie Derivat von Neoxanthin, ist, in veresterter Form, Bestandteil des Xanthophyllgemisches der Blüten von *Mimulus guttatus*⁷. Zwei weitere allenische Xanthophylle wurden in den Blaualgen *Nostoc*, *Calothrix* und *Anacystis* nachgewiesen, aber nicht näher untersucht⁸. In *Vaucheria*- und *Tribonema*-Arten (Heterokontae) schließlich wird ein Allen-Carotinoid synthetisiert, das, wie Loroxyanthin⁹ und Siphonaxanthin¹⁰, eine primäre alkoholische Gruppe in der Kette trägt¹¹. Für Mimulaxanthin wurde auf Grund des IR-Spektrums, chemischer Reaktionen und chromatographischer Analyse die monoalleniische Struktur eines

6,7'-Didehydro-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotin-3,5,3',5'-tetrols vorgeschlagen¹². Eine erneute Überprüfung mittels Massen- und NMR-Spektren stand nicht in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Über die neuen Ergebnisse soll hier berichtet werden.

Material und Methoden

Pigmentisierung, chemische Reaktionen, Chromatografie und Aufnahme von Massen- und Infrarotspektren sind beschrieben^{12–14}. NMR-Spektren wurden auf einem Varian HR-SC 220 mit Kryomagneten bei 42 °C in Aceton-d₆ mit TMS als internem Standard aufgenommen. *Mimulus guttatus* wurde im Gewächshaus unter Dauerlicht gezogen. Die durch das Abpflücken der Blüten, also mittels Selbstbestäubung, gebildeten Samen wurden sofort wieder ausgesät und so 3 kg Blüten bzw. nach dem Extrahieren 250 g trockenes Blütenmehl erhalten. Aus diesem Material konnten 150 mg Mimulaxanthin, 680 mg Neoxanthin und 485 mg Deepoxineoxanthin gewonnen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das mehrmals aus Äther-Petroläther (40–60 °C) auskristallisierte Pigment hat das in Abb. 1 gezeigte Spektrum, das typisch ist für konjugierte Nonaene. Das IR-Spektrum, Abb. 2, bringt Absorptionen bei 970 (CH=CH *trans*), 1040 (sec-OH), 1070 und 1935 (Allen), 1135 (CHR=CR₂), 2920 (CH₂), 2960 (CH₃) und 3390 cm^{−1} (OH ass.). Durch das Massenspektrum wurde ein Molekulargewicht (MG) von 600 (C₄₀H₅₆O₄) ermittelt, Abb. 3, das damit um 2 Protonen leichter ist, als dem ursprünglichen Strukturvorschlag entsprechen würde. Bemerkens-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Helfried Nitsche, Serva Technik GmbH, D-6900 Heidelberg, Friedrich Schott-Str. 6.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

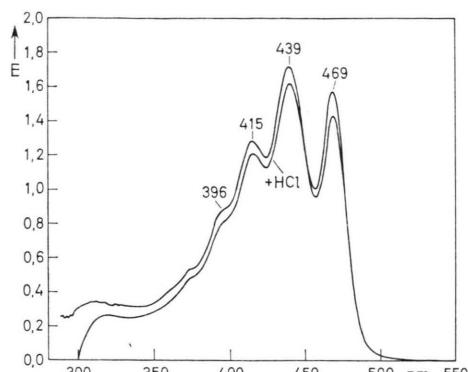


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Mimulaxanthin (oben) und Mimulaxanthin, das mit 0,01 N HCl behandelt wurde (unten) in Aceton.

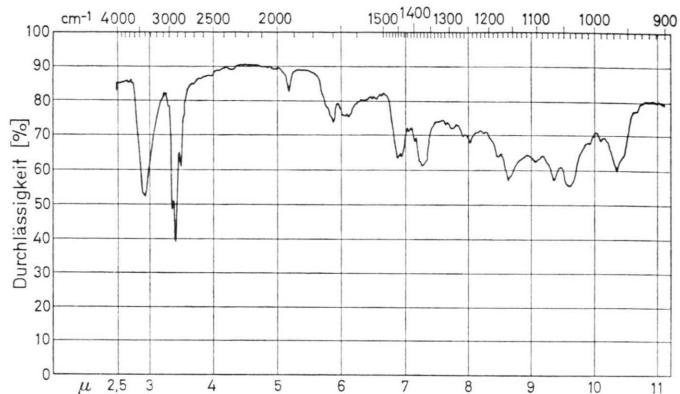


Abb. 2. IR-Spektrum von Mimulaxanthin in KBr.

wert ist das fast völlige Fehlen von Xylol (M-106) und seinem um 18 ärmeren Begleiter (M-124). Dagegen sind Toluol (M-92) und Toluol plus Wasser (M-110) stark ausgebildet. Wie aus massenspektroskopischen Untersuchungen an Carotinoiden hervorgeht, deren Methylgruppen von C₁₃ nach C₁₄ verschoben und substituiert oder deren C_{7,7'} bzw. C_{15,15'} deuteriert waren¹⁵⁻¹⁷, kommen für die Bildung der Toluol-Ionen nur die Bereiche zwischen C₁₉ und C_{19'}, der Xylol-Ionen die Abschnitte C₇ bis C₁₅ bzw. C_{7'} bis C_{15'} in Frage. Bei Mimulaxanthin sind, wie aus der Strukturformel ersichtlich, Abb. 4 A, die Xylol-Bereiche durch die Allen-Bindungen blockiert.

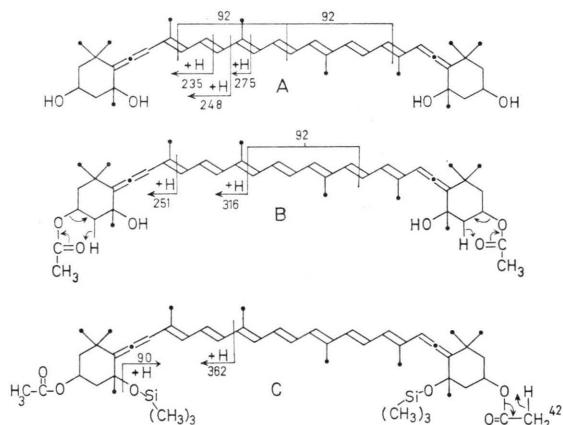


Abb. 4. Zuordnung einiger der in Abb. 3 und Tab. I aufgezeichneten Fragmentionen. A. Mimulaxanthin; B. Mimulaxanthin-diacetat; C. Mimulaxanthin-diacetat-disilanat.

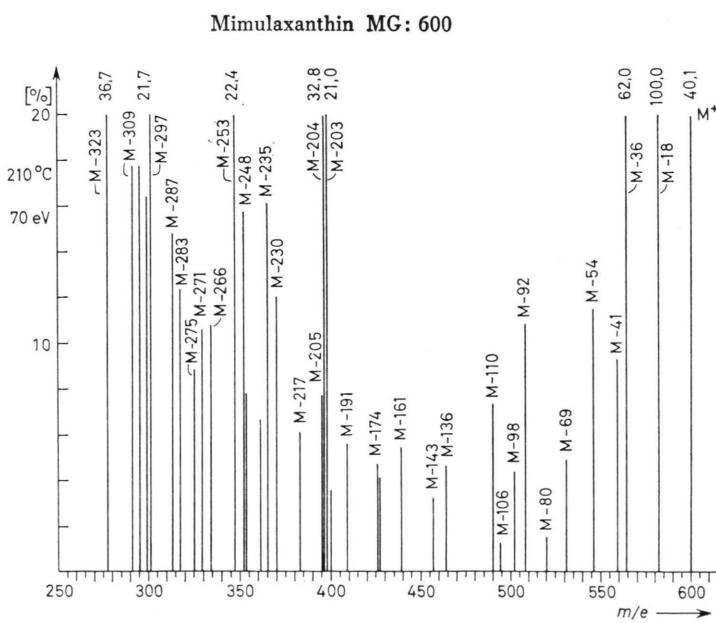


Abb. 3. Massenspektrum von Mimulaxanthin. Basispeak (BP) m/e 582 = 100%.

Tab. I. Massenspektren von Mimulaxanthin-diacetat (A), Mimulaxanthin-diacetat-disilanat (B) und Alloxanthin-diacetat, das aus Mimulaxanthin-diacetat mittels saurem Aceton (0,01 N HCl) gewonnen wurde (C). Die Spektren wurden bei 210 °C und 70 eV aufgenommen.

	M-	0	18	36	60	78	80	92	96
A	Relative Intensität (R.I.)	12,6	22,4	100	10	17,8	12	5	51
A	M- 98	110	111	156	171	287	288	315	316
A	R.I. 8	11	12	13	10	14,2	21	27	49
A	M- 329	353	355	371	385	388	395	407	409
A	R.I. 13	18	21	21,5	22,2	23,2	19,4	26,6	28
A	M- 0	15	60	75	90	92	106	132	156
B	R.I. 59,7	2	3,2	2,3	100	12	2,3	8,8	18,3
B	M- 165	180	222	240	252	282	305	322	361
B	R.I. 4,7	64,7	22,6	16	6,4	9,7	12,9	12	11
B	M- 362	365	377	381	407	417	431	445	457
B	R.I. 13,4	11,7	7,5	9,7	12,1	18,4	15,8	18	14,7
C	M- 0	15	44	59	60	75	92	104	120
C	R.I. 39	4,6	12	53,3	79	17,8	8,8	5	1,7
C	M- 135	150	164	191	212	226	227	241	259
C	R.I. 18,4	5,3	3	8	8,8	12,9	23,2	10	11,1
C	M- 283	293	319	331	332	347	349	363	371
C	R.I. 10	14,3	32,6	13,2	18,5	18,1	18,4	18,2	24
C	R.I. 46,2	100							

Von den 4 Hydroxilen sind 3 durch M-18, M-36 und M-54 erfaßt. Die Entwässerungsprodukte von M-235 (M-253 und M-271) als auch von M-248 (M-266 und M-283) sollen erwähnt werden.

Die beiden sekundären OH lassen sich acetylieren. Das Diacetat hat MG 684 ($C_{44}H_{60}O_6$), Tab. I und Abb. 4 B. Die beiden nicht acetylierten tertiären OH werden als M-18 und M-36, ein Acetat wird als M-60 und mit 2 H_2O als M-96 eliminiert. Das zweite Acetat ist zusammen mit 2 H_2O erfaßt (M-120, M-156 = M-60-60-18-18), wobei auch ein um CH_3 ärmeres Bruchstück auftaucht (M-171). M-92 und M-110 = M-92-18 sind da, dagegen wieder nicht M-106. Die beiden tertiären Hydroxile des Diacetats werden durch Silanieren erfaßt. Das entstandene Produkt hat MG 828 ($C_{50}H_{76}O_6Si_2$), Tab. I und Abb. 4 C. Ein Acetat wird als M-60 abgespalten, ein Silylrest samt Proton als M-90. Dieses Ion ist der Basispeak (BP). Dessen um Acetat ärmerer Begleiter (M-150), und der zweite Silylrest (M-180) samt zweitem Acetat (M-240) sind auch nachweisbar. M-132 ist der um 42 Masseneinheiten (m.u.) schwere Begleiter von M-90, M-222 der entsprechende

von M-180, während M-282 der um 42 m.u. schwere Satellit von M-240 ist. Dieses Keten (42) kann man sich nach dem in Abb. 4 C skizzierten Mechanismus entstanden denken. Auch hier ist M-92 wieder stärker ausgeprägt als M-106.

Die zu den Allen-Bindungen allylständigen *tert*-OH wurden durch saures Methanol veräthert. Der Dimethyläther hat MG 628 ($C_{42}H_{60}O_4$), Abb. 5 und Abb. 8 A. Die unter Abspaltung von Methanol (M-32, M-64), Wasser (M-18, M-36) und kombinierte Eliminierung (M-50 = M-32-18; M-64 = M-32-32; M-82 = M-32-32-18 und M-100 = M-32-32-18-18) gebildeten Ionen sind da. Wiederum sind M-92 bzw. dessen um 32 und 64 m.u. schwereren Begleiter (M-124 und M-156) hervorstechend, während Xylol überhaupt fehlt und ein entsprechendes Derivat (M-138 = M-106-32) kaum in Erscheinung tritt.

Behandelt man schließlich das freie Pigment oder (zur Erhöhung der Ausbeute) besser das Diacetat mit saurem Aceton (0,01 N HCl), so entsteht nach dem in Abb. 6 gezeigten Schema unter anderem das entsprechende Acetylen-Derivat, Alloxanthin bzw.

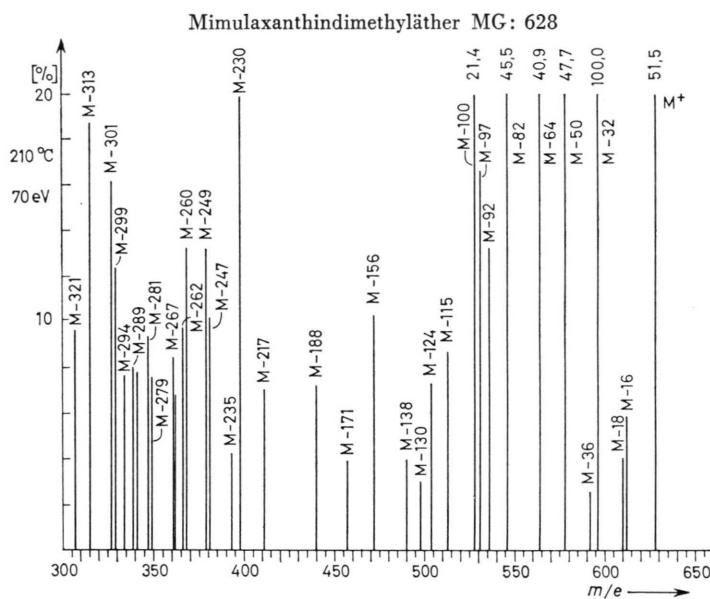


Abb. 5. Massenspektrum von Mimulaxanthin-dimethyläther. BP m/e 596 = 100%.

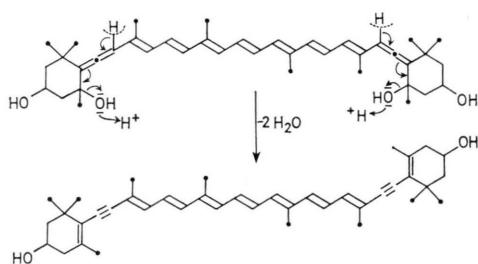


Abb. 6. Reaktionsschema für die Bildung von Alloxanthin aus Mimulaxanthin mittels saurem Aceton (0,01 N HCl).

Alloxanthin-Diacetat. Diese Umwandlung ist schon mehrmals beschrieben worden. So bei der Überführung von Neoxanthin in Diadinochrom¹⁸, von Deoxepineoxanthin in Diatoxanthin⁷, von Fucoxanthol in Diadinochrom und Diatoxanthin¹⁹ und schließlich von Mimulaxanthin in Monadoxanthin¹². Das aus Mimulaxanthin-Diacetat erhaltene Produkt ist auch im Massenspektrum qualitativ völlig identisch mit Alloxanthin-Diacetat, Tab. I und Abb. 7. Seine Reindarstellung gelang allerdings erst mittels wiederholter Dünnschichtchromatografie auf $MgCO_3$ -Platten^{20, 21}, wobei die Produkte der Endo- und Exoeliminationen schließlich entfernt werden konn-

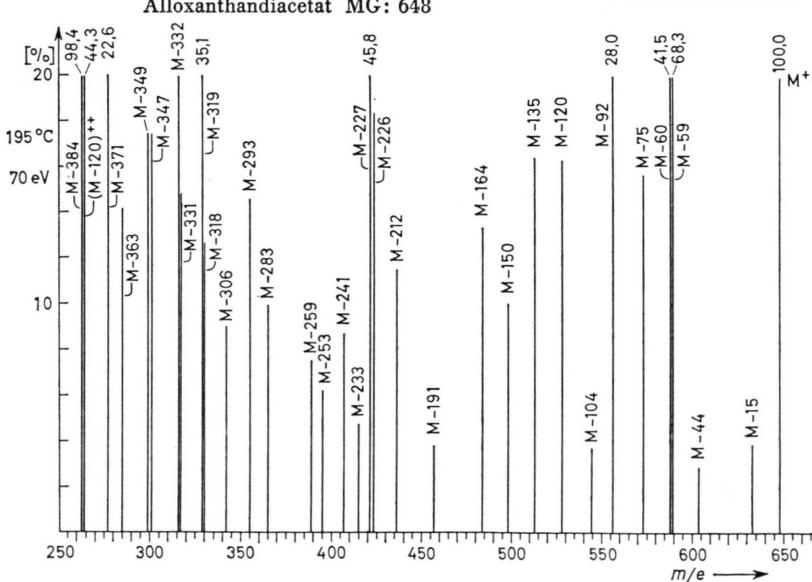


Abb. 7. Massenspektrum von authentlichem Alloxanthin-diacetat. BP m/e 648 = M^+ = 100%.

ten. Wie die Allen-Bindung, so sollte auch die Acetylen-Bindung eine Xylool-Abspaltung weitgehend verhindern. M-92 und seine Begleiter M-212 = M-92-60-60 und M-227 = M-92-60-60-15 sind entsprechend stark vertreten, während M-106 beim authentischen Alloxanthindiacetat überhaupt nicht, beim Mimulaxanthin-Derivat kaum in Erscheinung tritt. Das gilt analog auch für M-226 = M-106-60-60. Nach Abb. 8 B werden CH_3 (M-15), CO_2 bzw.

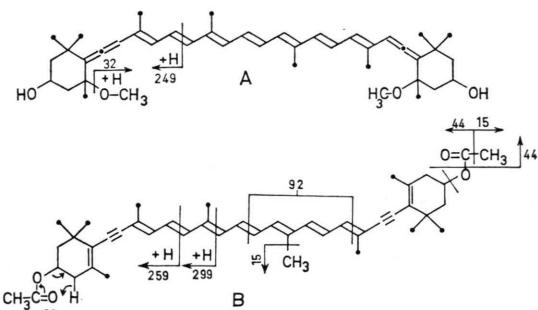


Abb. 8. Zuordnung einiger der in den Abb. 5 und 7 aufgezeichneten Fragmentionen. A. Mimulaxanthin-dimethyläther; B. Alloxanthin-diacetat.

$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$ (M-44) zusammen mit einem bzw. beiden Acetaten als M-60, M-75, M-104, M-120, M-135, M-150 und M-164 abgespalten. Besonders auffallend ist in beiden Spektren ein Ion hoher Intensität zwischen m/e 264 und m/e 265. Es ist bekannt, daß Verbindungen, die leicht abspaltbare π -Elektronen oder Elektronen in p -Bindungen enthalten, durch Elektronenstoß stark angeregt werden können, so daß es zur Abspaltung von 2 Elektronen kommt. Solche doppelt geladenen Ionen werden, da die Ionenanzeige bei m/e erfolgt, bei $m/2e$, also bei ihrer halben Masse registriert²². Dieser Peak kann demnach dem doppelt geladenen Fragmention m/e $528^{2+} = (\text{M}-120)^{2+}$ zugeordnet werden. Ein entsprechendes Ion wurde bei keinem anderen der untersuchten Pigmente gefunden. Es kann demnach durch Elimination von Elektronen aus den Acetylen-Bindungen entstanden sein.

Das NMR-Spektrum von Alloxanthin, das aus Mimulaxanthin erhalten wurde, zeigte Methyl-Resonanzen bei 1,18, 1,23, 1,92, 1,94 und 1,98 ppm, während natürliches Alloxanthin aus *Rhodomonas* entsprechende Peaks bei 1,17, 1,24, 1,90, 1,94 und 1,98 ppm vorwies. Es ist bekannt, daß natürliches wie auch voll-synthetisches Alloxanthin bevorzugt in einer 9,9'-di-cis-Konfiguration vorliegen. Hierfür wurden Werte bei 1,17, 1,24, 1,94, 1,94 und 1,98 ppm gefunden, während *trans*-Alloxanthin 1,14,

1,20, 1,90, 1,94 und 1,98 ppm hatte. Demnach scheint auch das aus Mimulaxanthin zugängliche Derivat in der *cis*-Konfiguration vorzuliegen, was durch völlige Übereinstimmung des partial-synthetisierten Pigments im R_f -Wert auf MgCO_3 -Dünn-schichten, die eine einwandfreie Auftrennung *cis-trans* isomerer Xanthophylle erlauben²¹, mit Alloxanthin aus *Rhodomonas* und synthetischem Alloxanthin erhärtet wird. Überprüfung des Mimulaxanthin-Derivates im IR-Spektrum ließ eine schwache Absorption bei 2165 cm^{-1} erkennen. Diese Acetylen-Bande war jedoch auch bei authentischem Alloxanthin schwach ausgeprägt.

Das aus Mimulaxanthin gewonnene Alloxanthin hatte, auch in der Feinstruktur, das gleiche Spektrum wie Alloxanthin aus *Rhodomonas spec.*: 480, 450 und 428 (s) nm (Aceton). Das galt auch für % III/II = 36.

Ein Oxidationsansatz mit Mimulaxanthin mittels *p*-Chloranil, um primäre oder sekundäre Hydroxile nachzuweisen, ergab ein unpolareres Folgeprodukt, das 20 nm kurzwelliger(!) absorbierte. Behandlung von Neoxanthin unter den gleichen Bedingungen ließ ebenfalls ein unpolareres Pigment, das auch 20 nm kurzwelliger absorbierte. Das Spektrum vom „oxidierten“ Mimulaxanthin blieb unter Säureeinfluß unverändert, während „oxidiertes“ Neoxanthin danach insgesamt um 40 nm kürzer absorbierte, Abb. 9. Hierzu wurden keine weiteren Untersuchungen gemacht.

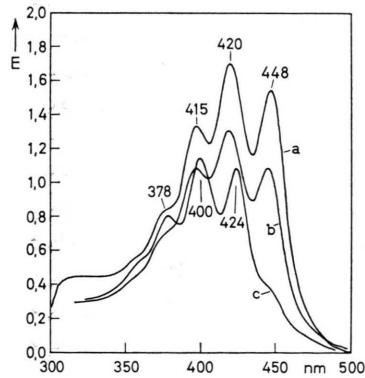


Abb. 9. Spektren von Mimulaxanthin und Neoxanthin, die mit *p*-Chloranil oxidiert wurden. a. „oxidiertes“ Mimulaxanthin; b. „oxidiertes“ Neoxanthin; c. „oxidiertes“ Neoxanthin, das mit Säure behandelt wurde.

Die für Mimulaxanthin vorgeschlagene Struktur wird auch durch das NMR-Spektrum erhärtet, Abb. 10. Wegen des sehr symmetrischen Aufbaues sollten entsprechende Resonanzen, z. B. der Methyl-

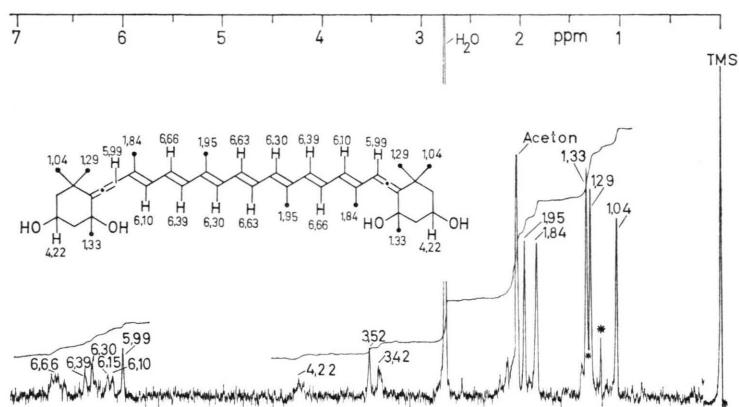


Abb. 10. NMR-Spektrum von Mimulaxanthin in Aceton-d₆ bei 220 MHz.

protonen, nur einmal da sein. Das ist der Fall. Methylbanden sind bei 1,04, 1,29, 1,33, 1,84 und 1,95 ppm zu sehen. Ihr Verhältnis beträgt 1:1:1:1:1. Diese Werte stimmen gut mit denen von Neoxanthin (Allen-Seite): 1,06, 1,33, 1,33, 1,79 und 1,94 ppm und Fucoxanthinol (Allen-Seite): 1,08, 1,35, 1,35, 1,82 und 1,98 ppm (diese Spektren wurden bei 100 bzw. 60 MHz aufgenommen) überein. Auch Mimulaxanthin-Diacetat (in CDCl_3) hatte das gleiche Spektrum mit einer zusätzlichen Bande bei 2,01 ppm (Acetyl-Protonen).

Mit Peridinin wurde kürzlich der 9. Vertreter natürlicher Allen-Carotinoide in seiner Struktur geklärt²³, womit Mimulaxanthin als 10. allenisches Xanthophyll anzusehen ist. Diese Verbindungsklasse steht vielleicht in biosynthetischer Beziehung zu einer Gruppe von Carotinoiden, die sich durch den Besitz von Acetylen-Bindungen auszeichnen. Diese Pigmentklasse, der unter anderen Diatoxanthin, Diadinoxanthin und Alloxanthin angehören^{24, 25}, wurde bisher nur in Algen (Diatomeen, Chrysophyceae, Cryptophyceae, *Euglena*), das diacetylenische Alloxanthin darüber hinaus auch in *Pecten maximus*, *Halocynthia papillosa* und *Mytilus edulis*, wohl als mit der Nahrung aufgenommenes Pigment nachgewiesen²⁶. In allen genannten Algengruppen ist Neoxanthin mehr oder weniger stark vertreten²⁷. Andererseits wird Neoxanthin, wie eingangs erwähnt, auch bei höheren Pflanzen angetroffen, bei denen bisher noch keine Acetylen-Carotinoide nachzuweisen waren. In dunkel gezogener *Euglena*, der Neoxanthin fehlte, wurde dieses Pigment bei Belichtung gebildet und eine Synthese-Abhängigkeit vom Antheraxanthin-Pool (jetzt als Diadinoxanthin identifiziert²⁵) beobachtet²⁸. Wenn man annimmt, daß Xanthophylle ^{18}O , abfangen, so z. B. Chloro-

phyll vor Photooxidation schützen und für diese Schutzwirkung mindestens 9 konjugierte Doppelbindungen erforderlich sind^{29, 30}, so ist bei den allenischen Xanthophyllen beides verwirklicht: Sie haben 9 konjugierte Doppelbindungen und sind höher oxidiert. Tatsächlich konnte man allenische Produkte nach Belichtung und O₂-Begasung mit Bengal-Rosa als Sensibilisator von einfachen β -Jonon-Derivaten erhalten^{31, 32}. Die dabei gebildeten allenischen Hydroperoxide wurden mit NaBH₄ zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Bei den entstandenen Produkten stehen die Sauerstofffunktion und der allenische Wasserstoff an C₈ jedoch *trans* zueinander, während die natürlichen Allene *cis*-konfiguriert sind^{33, 34}. Damit ist ein enzymatischer Prozeß, der zur Allen-Bindung führt, wahrscheinlicher. Ob andererseits *in vivo* die in der vorliegenden Arbeit geschilderte *in vitro* Umwandlung allenischer Bindungen in acetylenische abläuft, ist noch ein völlig offenes Problem.

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Dr. D. J. Chapman (University of Chicago) für authentisches Alloxanthin aus *Rhodomonas* danken, desgleichen Prof. Dr. B. C. L. Weedon (Queen Mary College, England) für eine weitere Probe dieses Pigments. Herrn Dr. D. Wendisch (Bayer A.G., Ingenieur-Bereich Angewandte Physik, Leverkusen) danke ich für die 220 MHz NMR-Spektren und deren Diskussionen. Vielen Dank auch Herrn Dr. R. Maisch und Herrn R. Uhrich (Institut für Anorganische Chemie der RWTH) für die Massenspektren und Frl. U. Sokoll für die IR-Spektren. Bedanken möchte ich mich beim Rechenzentrum der RWTH, das es ermöglichte, die Zeichnungen der Massenspektren zu programmieren und zu skizzieren.

- ¹ R. Bonnett, A. Mallams, A. McCormick, A. Spark u. B. Weedon, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. C **1969**, 429.
- ² A. Mallams, E. Waight, B. Weedon, L. Cholnoky, K. Györgyfy, J. Szabolcs, N. Krinsky, B. Schimmer, C. Chichester, T. Katayama, L. Lowry u. H. Yokoyama, *Chem. Commun.* **1967**, 484.
- ³ L. Cholnoky, K. Györgyfy, A. Ronai, G. Toth, G. Galasko, A. Mallams, E. Waight u. B. Weedon, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. C **1969**, 1256.
- ⁴ J. Meinwald, K. Erickson, M. Hartshorn, Y. Meinwald u. T. Eisner, *Tetrahedron Letters [London]* **34**, 2559 [1968].
- ⁵ G. Galasko, J. Hora, T. Toube, B. Weedon, D. Andre, M. Barbier, E. Lederer u. V. Villanueva, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. C **1969**, 1264.
- ⁶ J. Hora, T. Toube u. B. Weedon, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. C **1970**, 241.
- ⁷ H. Nitsche, K. Egger u. A. Dabbagh, *Tetrahedron Letters [London]* **35**, 2999 [1969].
- ⁸ H. Stransky u. H. Hager, *Arch. Mikrobiol.* **72**, 84 [1970].
- ⁹ K. Aitzetmüller, H. Strain, W. Svec, M. Grandolfo u. J. Katz, *Phytochem.* **8**, 1761 [1969].
- ¹⁰ H. Kleinig, H. Nitsche u. K. Egger, *Tetrahedron Letters [London]* **59**, 5139 [1969].
- ¹¹ H. Nitsche u. K. Egger, *Tetrahedron Letters [London]* **17**, 1435 [1970].
- ¹² H. Nitsche, *Phytochem.* **11**, 401 [1972].
- ¹³ H. Nitsche u. C. Pleugel, *Phytochem.* **11**, 3383 [1972].
- ¹⁴ H. Nitsche, *Arch. Mikrobiol.* **90**, 151 [1973].
- ¹⁵ H. Kjösen, S. Jensen u. C. Enzell, *Acta chem. scand.* **25**, 85 [1971].
- ¹⁶ C. Enzell u. S. Jensen, *Acta chem. scand.* **25**, 271 [1971].
- ¹⁷ U. Schwieter, G. Englert, N. Rigassi u. W. Vetter, *Pure appl. Chem.* **20**, 365 [1969].
- ¹⁸ K. Egger, A. Dabbagh u. H. Nitsche, *Tetrahedron Letters [London]* **35**, 2995 [1969].
- ¹⁹ H. Nitsche, *Tetrahedron Letters [London]* **56**, 4913 [1970].
- ²⁰ K. Egger, *Planta* **80**, 65 [1968].
- ²¹ H. Nitsche u. K. Egger, *Phytochem.* **8**, 1577 [1969].
- ²² H. Kienitz, *Massenspektrometrie*, p. 384, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- ²³ H. Strain, W. Svec, K. Aitzetmüller, M. Grandolfo, J. Katz, H. Kjösen, S. Norgard, S. Jensen, F. Haxo, P. Wegfahrt u. H. Rapoport, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1823 [1971].
- ²⁴ A. Mallams, E. Waight, B. Weedon, D. Chapman, F. Haxo, T. Goodwin u. D. Thomas, *Chem. Commun.* **1967**, 301.
- ²⁵ K. Aitzetmüller, W. Svec, J. Katz u. H. Strain, *Chem. Commun.* **1968**, 32.
- ²⁶ S. Campbell, A. Mallams, E. Waight, B. Weedon, M. Barbier, E. Lederer u. A. Salaque, *Chem. Commun.* **1967**, 941.
- ²⁷ H. Hager u. H. Stransky, *Arch. Mikrobiol.* **73**, 77 [1970].
- ²⁸ N. Krinsky, A. Gordon u. A. Stern, *Plant Physiol.* **39**, 441 [1964].
- ²⁹ H. Claes u. T. Nakayama, *Nature [London]* **183**, 1053 [1959].
- ³⁰ C. Foote, Y. Chang u. R. Denny, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5216 [1970].
- ³¹ M. Canet, J. Dali u. J. Mani, *Tetrahedron Letters [London]* **57**, 6037 [1968].
- ³² C. Foote u. M. Brenner, *Tetrahedron Letters [London]* **57**, 6041 [1968].
- ³³ T. de Ville, M. Hursthous, S. Russell u. B. Weedon, *Chem. Commun.* **1969**, 1311.
- ³⁴ T. de Ville, M. Hursthous, S. Russell u. B. Weedon, *Chem. Commun.* **1969**, 754.