

## Tetrapyrrolpigmente

## Die blaue Lumineszenz reifender Bananen\*\*

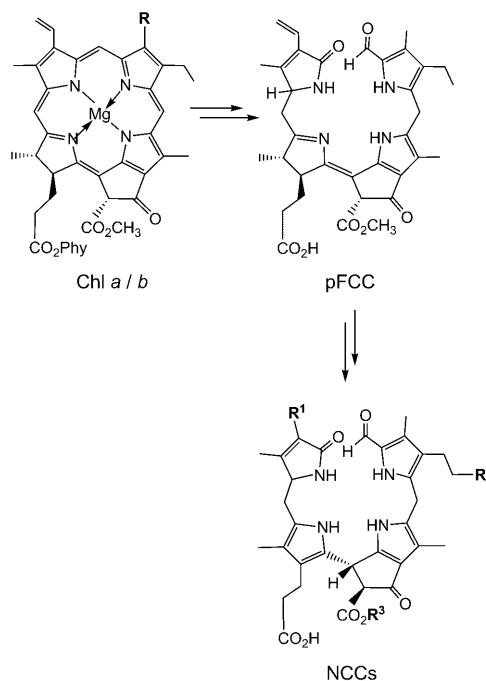
Simone Moser, Thomas Müller, Marc-Olivier Ebert, Steffen Jockusch, Nicholas J. Turro und Bernhard Kräutler\*

Professor Hans Gruber zum 80. Geburtstag gewidmet

Wie in den letzten beiden Jahrzehnten gezeigt werden konnte, verläuft der Abbau von Chlorophyll in seneszenten Blättern über einen gut kontrollierten und weitgehend einheitlichen Abbauweg, dessen „Endprodukte“ nichtfluoreszierende, farblose Chlorophyll-Kataboliten (NCCs) sind.<sup>[1,2]</sup> Vor kurzem wurden in reifen Äpfeln und Birnen die gleichen NCCs gefunden wie in gelben Blättern. Dies wies darauf hin, dass der Chlorophyllabbau in reifenden Früchten gleich abläuft wie bei der Blattseneszenz (Schema 1).<sup>[3,4]</sup>

In den Schalen von reifenden Bananen (*Musa cavendish*) geht das gut sichtbare Verschwinden der Chlorophylle mit der Bildung einer intensiv gelben Farbe einher, die auch im menschlichen Gedächtnis als „die Farbe“ der Bananen gespeichert ist.<sup>[6]</sup> Überraschenderweise erschienen diese markant gelben Bananen blau, wenn sie unter UV-Licht beobachtet wurden und zeigten eine bislang unbemerkte blaue Lumineszenz (Abbildung 1). Wie wir nachweisen konnten, hängt diese blaue Lumineszenz direkt mit dem Chlorophyllabbau in der Bananenschale zusammen. Sie entsteht nämlich durch die Anreicherung „fluoreszierender“ Chlorophyll-Kataboliten,<sup>[1,7]</sup> farbloser Zwischenstufen des Chlorophyllabbaus, die in höheren Pflanzen normalerweise kaum detektierbar sind.<sup>[1,8]</sup>

Die Lumineszenz intakter gelber Bananen glich sowohl der Lumineszenz von Extrakten der gelben Schale als auch der Lumineszenz einer Lösung des isolierten (in den Schalen vorkommenden) *Mc-FCC-56*: Alle drei zeigten ein Maximum bei 450 nm (Abbildung 1). *Mc-FCC-56* ist laut Analyse eines Bananenschalenextrakts mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) jedoch nur eine von ungefähr einem Dutzend lumineszierenden Fraktionen mit Absorptionsspektren, die typisch für FCCs sind (Maxima nahe 317 und



**Schema 1.** Wichtige Stationen des Chlorophyllabbaus in seneszierenden Pflanzen: Die Chlorophylle *a* ( $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{Phy} = \text{Phytol}$ ) und *b* ( $R = \text{CH}=\text{O}$ ,  $\text{Phy} = \text{Phytol}$ ) werden über den primären „fluoreszierenden“ Chlorophyll-Kataboliten (pFCC) zu „nichtfluoreszierenden“ Chlorophyll-Kataboliten (NCCs) abgebaut (in denen die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  üblicherweise variieren).<sup>[4,5]</sup>

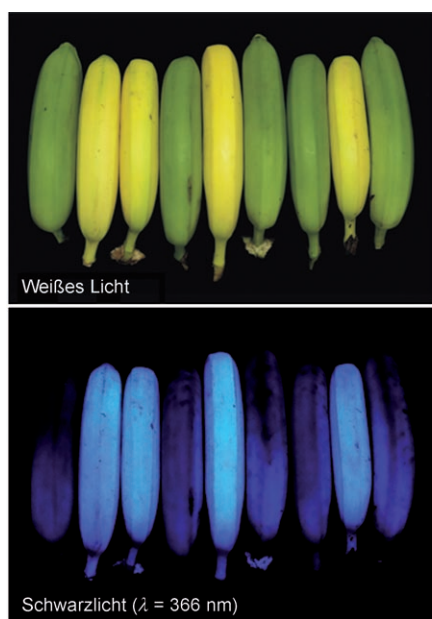
358 nm).<sup>[1]</sup> Der bereits erwähnte *Mc-FCC-56* war dabei die mengenmäßig größte Fraktion und wurde durch spektroskopische Methoden charakterisiert: Mithilfe von hochauflösender Massenspektrometrie konnte der Verbindung die Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_{14}\text{N}_4$  zugewiesen werden (ausgemessen wurde das Pseudomolekülion des Natriumsalzes bei  $m/z$  853.289 ( $m/z_{\text{ber.}}([\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Na}]^+) 853.291$ )). Die Struktur von *Mc-FCC-56* wurde mittels multidimensionaler NMR-Spektroskopie abgeleitet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren ein Dublett und drei Singulets der Methylgruppen bei hohem Feld, ein Singulett bei  $\delta = 3.75$  ppm (Methylester) sowie Signale der Vinyl- und Formylgruppen bei tiefem Feld zu sehen (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Homo- und heteronucleare Korrelationen (von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren)<sup>[9]</sup> ermöglichten die Zuordnung aller nicht austauschbaren H-Atome und von 41 (von 42) Kohlenstoffatomen. Die Konstitution wurde mithilfe von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -NOE-Spektren als 3',3'-Didehydro-8<sup>2</sup>-hydroxy-13<sup>2</sup>-(methoxycarbonyl)-17<sup>3</sup>-[5'-dau-

[\*] S. Moser, Dr. T. Müller, Dr. M.-O. Ebert, Prof. Dr. B. Kräutler  
Institut für Organische Chemie und Zentrum für Molekulare  
Biowissenschaften (CMBI), Universität Innsbruck  
Innrain 52 a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2892  
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

Dr. S. Jockusch, Prof. Dr. N. J. Turro  
Department of Chemistry, Columbia University, New York  
3000 Broadway, MC 3119, New York, NY 10027 (USA)

[\*\*] Wir danken Georg Kontaxis und Robert Konrat (Max Perutz-Laboratorien, Wien) für heteronucleare NMR-Messungen. Unsere Arbeiten wurden von den Wissenschaftsfonds Österreichs (FWF P-19596) und der USA (NSF-CHE-04-15516, NSF-CHE-07-17518) unterstützt.

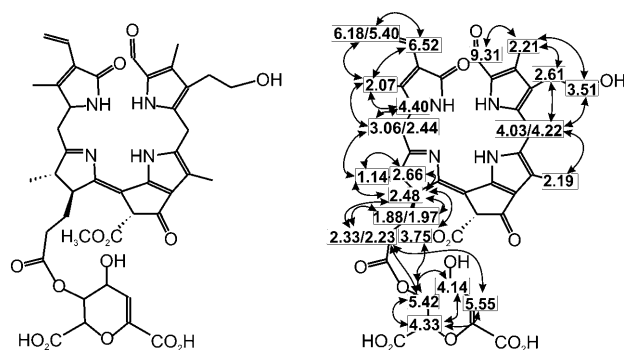
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803189> zu finden.



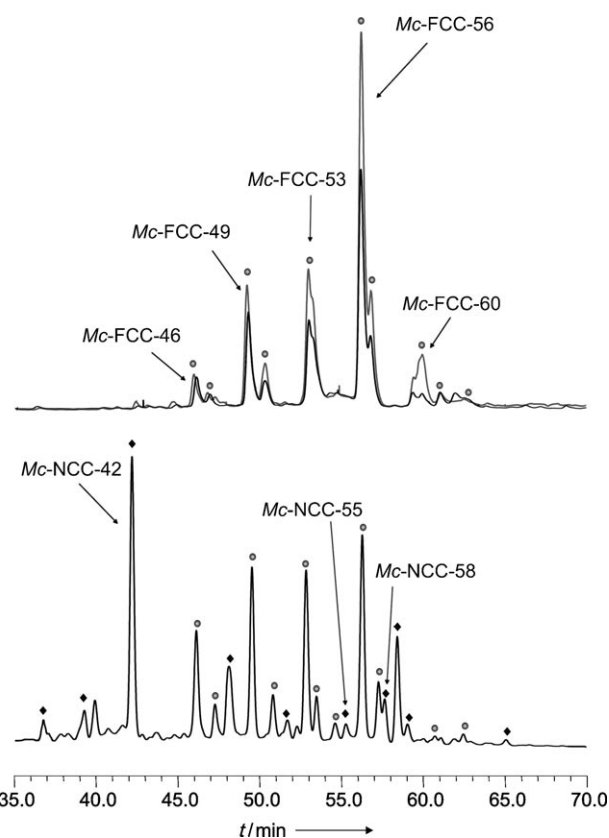
**Abbildung 1.** Gelbe Bananen lumineszieren blau. Oben und Mitte: Gelbe (reife) und grüne (unreife) Bananen unter weißem Licht bzw. unter UV-Licht der Wellenlänge 366 nm. Unten: Lumineszenz von intakten Bananen unter Anregung bei 350 nm (gelbgrüne Banane: grüne Linie, intensiv gelbe Banane: rote Linie, bräunlich-gelbe Banane: schwarze Linie), verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum einer Lösung von *Mc-FCC-56* in Methanol (gestrichelte rote Linie).

cyl]-1,4,5,10,17,18,20,22-octahydro-4,5-dioxo-4,5-*seco*-(22*H*)-phytoporphyrin bestimmt (Abbildung 2).<sup>[10]</sup> Diese Analyse belegte, dass die Propionsäureseitenkette in *Mc-FCC-56* mit einem cyclischen Rest mit der Konstitution der Daucinsäure<sup>[11]</sup> verestert vorliegt und dass der terminale Kohlenstoff (C8<sup>2</sup>) der Seitenkette an der Position 8 eine Hydroxygruppe trägt.

Das Vorliegen eines Propionsäureesters in *Mc-FCC-56* ist außergewöhnlich und stellt eine in Chlorophyll-Kataboliten noch nie festgestellte natürliche Modifikation der Propionsäureseitenkette dar.<sup>[1,5]</sup> Umso erstaunlicher ist es, dass diese Modifikation in mehreren FCC-Fractionen der Bananenschalen zu finden ist. Auch diese wurden isoliert und analysiert (siehe Abbildung 3, Abschnitt Experimentelles und Hintergrundinformationen). Die zusätzliche Esterfunktion hilft, die ungewöhnliche Stabilität der FCCs und deren Analoga in den Bananenschalen zu erklären: Die sonst für natürliche Chlorophyll-Kataboliten typische freie Propion-



**Abbildung 2.** Aufklärung der Struktur von *Mc-FCC-56* durch NMR-Spektroskopie. Konstitutionsformel von *Mc-FCC-56* mit den zugeordneten H-Atomen und den beobachteten homonuclearen Korrelationen (gestrichelte Linien: COSY, durchgezogene Linien: NOESY). Die Spektren wurden bei 600 MHz in CD<sub>3</sub>OD bei 25 °C aufgenommen. Die entsprechende Abbildung mit den <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Korrelationen ist in den Hintergrundinformationen zu finden.



**Abbildung 3.** HPLC-Analyse von Bananenschalenextrakten: FCC- und NCC-Fractionen wurden anhand charakteristischer Lumineszenz oder Absorption identifiziert (und entsprechend markiert). Oben: Chromatogramme mit Lumineszenzdetektion bei 450 nm; schwarz: Extrakt von mit Ethylen gereiften Bananen; grau: Extrakt von natürlich gereiften Bananen. Unten: HPLC-Analyse mit Detektion der Absorption bei 320 nm (siehe Hintergrundinformationen).

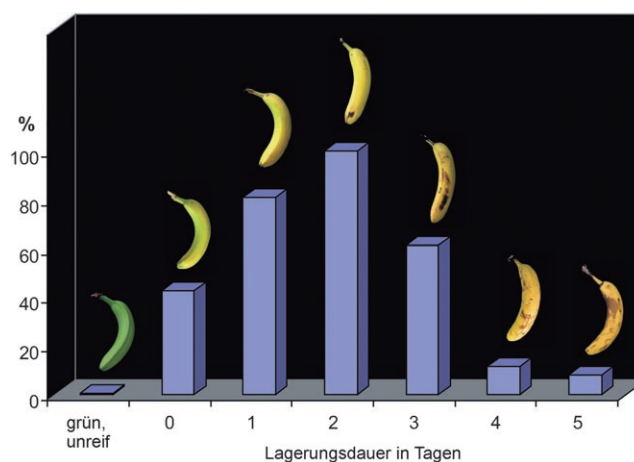
säurefunktion wird nämlich als Ursache dafür gesehen, dass die „letzte“ Stufe des Chlorophyllabbaus in höheren Pflanzen eine schnell und stereospezifisch ablaufende Isomerisierung

der FCCs zu NCCs ist. Diese schnelle Umwandlung der FCCs zu NCCs erklärt, dass FCCs bisher weder in Blättern noch in reifen Früchten in größeren Mengen beobachtet werden konnten.<sup>[4,8,12]</sup> Eine In-vitro-Isomerisierung von *Mc*-FCC-56, die unter vergleichbaren Bedingungen mittels Säurekatalyse durchgeführt wurde, verlief dagegen relativ langsam und ergab hauptsächlich zwei NCCs, *Mc*-NCC-55 und *Mc*-NCC-58. Ihre CD-Spektren wiesen auf eine entgegengesetzte Konfiguration an der C(15)-*meso*-Position hin (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Eine vergleichbar langsame und nicht stereoselektive Isomerisierung wurde auch für partialsynthetisch hergestellte Methylester der FCCs beobachtet.<sup>[12]</sup> Dies verdeutlicht, dass die Estergruppe von *Mc*-FCC-56 (und ähnlicher FCC-Ester) die natürliche Umwandlung in NCCs inhibiert, wodurch der Chlorophyllabbau offenbar von seinem normalen Weg abgelenkt wird.

Kein Unterschied im Auftreten und in der Verteilung von FCC-Fractionen konnte beim Vergleich von kommerziellen, mit Ethylen gereiften Bananen und natürlich gereiften gelben Bananen (*Musa c.*) gefunden werden (Abbildung 3 und Hintergrundinformationen). Daher scheint das einzigartige Muster von FCCs und FCC-Estern, das in den kommerziell erhältlichen Bananen beobachtet wurde, keine Folge der künstlichen Reifung mit Ethylen zu sein. Auch gelbe Bananenblätter enthielten mehrere Fraktionen mit den charakteristischen Lumineszenz- und Absorptionseigenschaften von FCCs. Allerdings konnten erste HPLC-Analysen der Extrakte solcher Blätter zeigen, dass die jeweils markantesten FCC-Fractionen aus Blatt und Schale interessanterweise unterschiedliche Polarität aufweisen (siehe Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Weiterführende Arbeiten sind bereits im Gange, um die Strukturen dieser größtenteils unbekannten fluoreszierenden Kataboliten des Chlorophylls aufzuklären.

Intakte Bananen unterschiedlicher Reifegrade wurden hinsichtlich ihrer Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften untersucht und zeigten eine ähnliche Verteilung und Intensität der blauen Lumineszenz wie Bananenschalenextrakte (Abbildung 1). Unter UV-Licht waren unreife, grüne Bananen tatsächlich kaum sichtbar, während reife gelbe Bananen stark lumineszierten. Das konnte darauf zurückgeführt werden, dass unreife Bananen kaum FCCs enthielten, wogegen während der Ausbildung einer intensiv gelben Farbe in der frühen Reifephase die fluoreszierenden Chlorophyll-Kataboliten parallel mit dem Abbau des Chlorophylls akkumulierten und schließlich ein Maximum erreichten. Im weiteren Reifeprozess, in dem die Banane eine stumpfe gelbe Farbe annahm, verringerte sich die Menge an FCCs, und die Fluoreszenz nahm ab. Sowohl in den ganzen Bananen als auch in deren Extrakten korrelierte die Intensität der blauen Lumineszenz mit dem Abbau des Chlorophylls (Abbildungen 1 und 4).

Die außergewöhnliche biosynthetische Veresterung der Propionsäureseitenkette, die in den polaren FCCs *Mc*-FCC-46, *Mc*-FCC-49, *Mc*-FCC-53 und *Mc*-FCC-56 entdeckt wurde, erklärt die Anreicherung von FCCs in der Bananenschale. Diese modifizierten FCCs machen mehr als 80% der Gesamtmenge an FCCs in den Schalen aus (Abbildung 3 und S4 in den Hintergrundinformationen). Die Veresterung führt zur



**Abbildung 4.** Relative Gesamtmenge an fluoreszierenden Chlorophyll-Kataboliten (FCCs) in Extrakten von Schalen unreifer, grüner Bananen (bzw. mit Ethylen behandelter Bananen) am Tag null und solcher, die während der Lagerung bei Raumtemperatur von Tag eins bis Tag fünf weiter gereift sind.

Hemmung der natürlichen Isomerisierung von FCC zu NCC.<sup>[12]</sup> Tatsächlich wurden in der Schale nur geringe Mengen an zwei epimeren NCCs (*Mc*-NCC-55 und *Mc*-NCC-58) gefunden, die ebenfalls durch In-vitro-Isomerisierung von *Mc*-FCC-56 zugänglich waren. Für die anderen, in größeren Mengen auftretenden NCCs in der Bananenschale wurde mittels spektroskopischer Analysen eine freie Propionsäurefunktion (wie in den bisher bekannten NCCs) nachgewiesen.<sup>[1,13]</sup> Insbesondere der in größeren Mengen vorkommende *Mc*-NCC-49 wurde mittels HPLC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie als *So*-NCC-2 identifiziert, ein NCC aus gelben Spinatblättern.<sup>[13]</sup>

Überraschenderweise wurde die von uns festgestellte, blaue Lumineszenz der Bananen bisher anscheinend gänzlich übersehen. Die meisten Menschen würden die Vorstellung einer blauen Banane sogar als appetithemmend empfinden.<sup>[1]</sup> Den Hauptbeitrag unserer visuellen Wahrnehmung der reifen Banane liefern Carotinoide;<sup>[14]</sup> dadurch erscheint die reife Banane am Tageslicht für das menschliche Auge intensiv gelb. Hier konnte gezeigt werden, dass FCCs eine Quelle der Lumineszenz darstellen, die als optische Aufheller in vivo<sup>[15]</sup> zur hellgelben Farbe von reifenden Bananen beitragen. FCCs sind in Bananenschalen in bemerkenswertem Ausmaß vorhanden. Diese lumineszierenden Produkte des natürlichen Chlorophyllabbaus sind temporäre Indikatoren der Reifung (Abbildung 4), und unter UV-Licht sind reife Bananen blau (Abbildung 1). Anscheinend wurde Lumineszenz noch nie bei der Fruchtreifung und im Zusammenhang mit dem damit einhergehenden Chlorophyllabbau festgestellt. In einer früheren Arbeit über die Bananenschale wurde nur eine wenig charakterisierte Fraktion aufgrund einer UV-Absorption nahe 320 nm als ein NCC beschrieben.<sup>[16]</sup> Schwach bläuliche und grünlige Fluoreszenz in höheren Pflanzen wurden immer Komponenten der Zellwand zugeschrieben.<sup>[17]</sup> Die Chlorophylle in den Pflanzen zeigen in funktionell intakten Proteinkomplexen nur sehr schwache Lumineszenz, und das

Auftreten der roten Chlorophyllfluoreszenz in vivo wird allgemein als Symptom von metabolischem Stress in den Blättern gedeutet.<sup>[18]</sup>

FCCs wurden erstmals ungefähr vor zehn Jahren als kurzlebige Zwischenstufen des Chlorophyllabbaus in höheren Pflanzen beschrieben,<sup>[7,19]</sup> die manchmal auch in kleinen Mengen in Extrakten von künstlich seneszierten Blättern nachgewiesen werden konnten.<sup>[20]</sup> In gelben Bananenschalen und -blättern hingegen sind die FCCs eine Quelle für starke In-vivo-Lumineszenz. Der Abbau des Chlorophylls unterscheidet sich in Bananen von allen bisher analysierten höheren Pflanzen.<sup>[1,5,19]</sup> Außerdem weisen erste Untersuchungen am Bananenblatt darauf hin, dass die Hauptkataboliten aus dem Blatt sich von denen aus der Frucht unterscheiden (siehe Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Für die erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit, eine Stabilisierung der FCCs durch eine biosynthetische Modifikation und die daraus folgende Anreicherung dieser fluoreszierenden Chlorophyll-Kataboliten in der Bananenschale, bieten sich zwei mögliche Erklärungen an:

1. Fluoreszierende Zwischenstufen des Chlorophyllabbaus<sup>[7,19]</sup> sind eine neu entdeckte Farbquelle in Pflanzen. Die Farbe der Früchte ist besonders relevant in Hinsicht auf die spezifische Interaktion mit fruchtfressenden Tieren, die meistens einen größeren visuellen Wahrnehmungsbereich im UV haben (siehe Lit. [21,22]). Die blaue Lumineszenz der Bananenfrucht könnte ihnen ein deutliches Signal geben, dass die Frucht reif ist.
2. Die Anreicherung von FCCs in Bananenschalen könnte auch mit einer möglichen biologischen Funktion innerhalb der Frucht verbunden sein. Das hieße, der Chlorophyllabbau wäre nicht ausschließlich ein wichtiger Entgiftungsprozess, der NCCs als Endprodukte liefert.<sup>[1]</sup> Die Entdeckung der NCCs in Früchten und in seneszenten Blättern und deren antioxidative Eigenschaften weisen auf eine weitere mögliche Bedeutung solcher tetrapyrroli-scher Produkte hin.<sup>[3]</sup> Sie könnten helfen, die Lebensfähigkeit von seneszenten Pflanzenzellen und reifenden Früchten zu verlängern. So übernehmen z.B. strukturell verwandte Produkte aus dem Häm-Abbau, die Phytobiline, wichtige biologische Aufgaben in Pflanzen und anderen photosynthetischen Organismen.<sup>[23,24]</sup> Für Bilirubin wurden erst kürzlich wichtige Schutzfunktionen in Säugertierzellen erkannt.<sup>[25]</sup>

Unsere fortlaufenden Arbeiten über FCCs in Bananen werden einige dieser spannenden Fragestellungen vielleicht bald näher beleuchten lassen.

## Experimentelles

Isolierung und spektroskopische Charakterisierung von Mc-FCC-56: Schalen von gelben, mit Ethylen gereiften Bananen (*Musa cavendish*, aus Supermärkten in Innsbruck) wurden in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und mit kaltem Methanol extrahiert. Durch Reinigung mittels Chromatographie, Trennung mittels semipräparativer HPLC und Entsalzen mittels SepPak-Kartuschen (siehe Hintergrundinformationen) wurde eine analytisch reine Probe an Mc-FCC-56 erhalten, die als blassgelber Feststoff isoliert wurde.

UV-Vis (Methanol/Wasser 9:1,  $c = 5.8 \times 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\lg \epsilon$ ): 237 (4.40), 317 (4.29), 358 (4.10); Fluoreszenz (Methanol,  $c = 4.2 \times 10^{-6}$  M, Anregung bei 350 nm):  $\lambda_{\text{max}} = 447$  nm (siehe Abbildungen 1 und S6). MS (ESI pos):  $m/z$  870.26 (4), 869.23 (7,  $[M+K]^+$ ), 856.33 (6), 855.32 (12), 854.31 (28), 853.24 (43,  $[M+Na]^+$ ), 834.34 (6), 833.36 (22), 832.32 (67), 831.27 (100,  $[M+H]^+$ ), 678.20 (2,  $[M-\text{Ring B}+H]^+$ ), 667.15 (4,  $[M-C_7H_7O_6+Na]^+$ ), 645.25 (9,  $[M-C_7H_7O_6+H]^+$ ); HR-MS (ESI, Methanol):  $m/z$  853.289 ( $m/z_{\text{ber.}}$   $[C_{42}H_{46}O_{14}N_4Na]^+$  853.291).

Eingegangen am 2. Juli 2008

Online veröffentlicht am 10. Oktober 2008

**Stichwörter:** Chlorophyll · Früchte · Lumineszenz · Pigmente · Porphyrinoide

- [1] B. Kräutler, S. Hörtensteiner in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 237–260.
- [2] B. Kräutler, B. Jaun, K. Bortlik, M. Schellenberg, P. Matile, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1354–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1315–1318.
- [3] T. Müller, M. Ulrich, K. H. Ongania, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8854–8857; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8699–8702.
- [4] B. Kräutler, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, DOI: 10.1039/b802356p; Oktoberheft.
- [5] B. Kräutler in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 89 (Hrsg.: W. Herz, H. Falk, G. W. Kirny, R. E. Moore, C. Tann), Springer, Wien, **2008**.
- [6] T. Hansen, M. Olkkonen, S. Walter, K. R. Gegenfurtner, *Nat. Neurosci.* **2006**, *9*, 1367–1368.
- [7] W. Mühlecker, K. H. Ongania, B. Kräutler, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 401–404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 401–404.
- [8] M. Oberhuber, J. Berghold, K. Breuker, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 6910–6915.
- [9] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 490–536.
- [10] Die Nummerierung der Atome basiert auf der Nomenklatur der Chlorophylle, siehe: H. Scheer in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 1–26. Provisorische Kurzbezeichnung der FCCs oder NCCs unter Verwendung eines Zweibuchstabencodes der Pflanzenspezies ( $Mc = Musa cavendish$ ) und der Retentionszeiten (min) eines analytischen Standard-HPLC-Laufs (z.B.  $Mc\text{-FCC-56}$ ).
- [11] F. W. Lichtenthaler, K. Nakamura, J. Klotz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6019–6023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5838–5843.
- [12] M. Oberhuber, J. Berghold, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3100–3104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3057–3061.
- [13] a) M. Oberhuber, J. Berghold, W. Mühlecker, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2615–2627; b) J. Berghold, K. Breuker, M. Oberhuber, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Photosynth. Res.* **2002**, *74*, 109–119.
- [14] G. B. Seymour in *Biochemistry of Fruit Ripening* (Hrsg.: G. B. Seymour, J. E. Taylor, G. A. Tucker), Chapman and Hall, London, **1993**, S. 83–106.
- [15] H. Zollinger in *Color Chemistry. Synthesis Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Aufl., Helvetica Chimica Acta/Wiley-VCH, Zürich/Weinheim, **2003**, S. 366–377.
- [16] R. Drury, S. Hörtensteiner, I. Donnison, C. R. Bird, G. B. Seymour, *Physiol. Plant.* **1999**, *107*, 32–38.
- [17] H. K. Lichtenthaler, J. Schweiger, *J. Plant Physiol.* **1998**, *152*, 272–282.
- [18] H. K. Lichtenthaler, J. A. Miehe, *Trends Plant Sci.* **1997**, *2*, 316–320.



- [19] B. Kräutler, P. Matile, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 35–43.
  - [20] A. Pružinska, G. Tanner, S. Aubry, I. Anders, S. Moser, T. Müller, K.-H. Ogonia, B. Kräutler, J.-Y. Youn, S. J. Liljegren, S. Hörtensteiner, *Plant Physiol.* **2005**, 139, 52–63.
  - [21] H. Zollinger, *Farbe. Eine multidisziplinäre Betrachtung*, Wiley-VCH, Zürich, **2005**.
  - [22] K. E. Arnold, I. P. F. Owens, N. J. Marshall, *Science* **2002**, 295, 92–92.
  - [23] N. Frankenberg, J. C. Lagarias in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 13 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier, Oxford, **2003**, S. 211–235.
  - [24] N. Frankenberg-Dinkel, M. J. Terry in *Tetrapyrroles: Birth, Life and Death* (Hrsg.: M. J. Warren, A. G. Smith), Landes Bioscience, Austin, **2008**, S. 208–219.
  - [25] D. E. Baranano, M. Rao, C. D. Ferris, S. H. Snyder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 16093–16098.
-