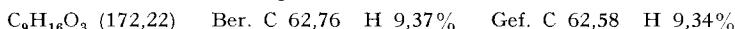


den gelblichen Ölschicht befreit. Man erhielt so 9 mg einer Säure, die konstant bei 212° schmilzt, leicht ab ca. 150° , endgültig bei ca. 250° sublimiert und deren C- und H-Gehalt dem einer Verbindung der Formeln VI bis VIII entspricht:



ZUSAMMENFASSUNG

Durch OPPENAUER-Oxydation wurden aus Capsanthin ein neues Diketon, das Capsanthon, und aus Capsorubin ein neues Tetraketone, das Capsorubon, hergestellt. Die auf diesem Wege neu entstandenen Ketogruppen zeigten in den IR.-Spektren Carbonylfrequenzen von $5,75 \mu$, so dass die grösste Wahrscheinlichkeit besteht, dass diese Carbonylgruppen in Cyclopentanringen angeordnet sind. Auf Grund dieser Tatsache werden für Capsanthin und Capsorubin neue Konstitutionsformeln vorgeschlagen, in denen Kohlenstoff-Fünfringe vorkommen. In Übereinstimmung damit liess sich durch Ozonabbau des Di-O-acetyl capsorubins eine kristallisierte monocyclische Hydroxy-cyclopentan-carbonsäure fassen, in welcher möglicherweise eine 1,2,2-Trimethyl-hydroxy-cyclopentan-1-carbonsäure vorliegt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

12. Synthesen von 4-Hydroxyderivaten von β -Apo-carotinalen und β -Apo-carotinsäuren sowie Darstellung von 3,4-Dehydro- β -apo-carotinalen und 3,4-Dehydro- β -apo-carotinsäuren

XXVIII. Mitteilung über Carotinoidsynthesen¹⁾

von R. ENTSCHEL und P. KARRER

(30. X. 59)

Wir haben vor einiger Zeit²⁾ eine Methode beschrieben, die erlaubt, im β -Carotin und anderen Carotinoiden mit unsubstituiertem β -Carotinring in 4-Stellung OH-Gruppen in guter Ausbeute einzuführen. Das Verfahren besteht darin, dass man auf die genannten Carotinoide in Chloroformlösung Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart von Carbonsäuren, z. B. Eisessig oder Propionsäure, einwirken lässt, wobei die entsprechenden Ester der 4-Hydroxycarotinoide entstehen. Aus letzteren spalten sehr verdünnte Mineralsäuren 1 bzw. 2 Mol. H_2O ab, so dass die 3,4-Dehydro- bzw. 3,4,3',4'-Dehydroderivate des β -Carotins und ähnlicher Carotinoide gebildet werden.

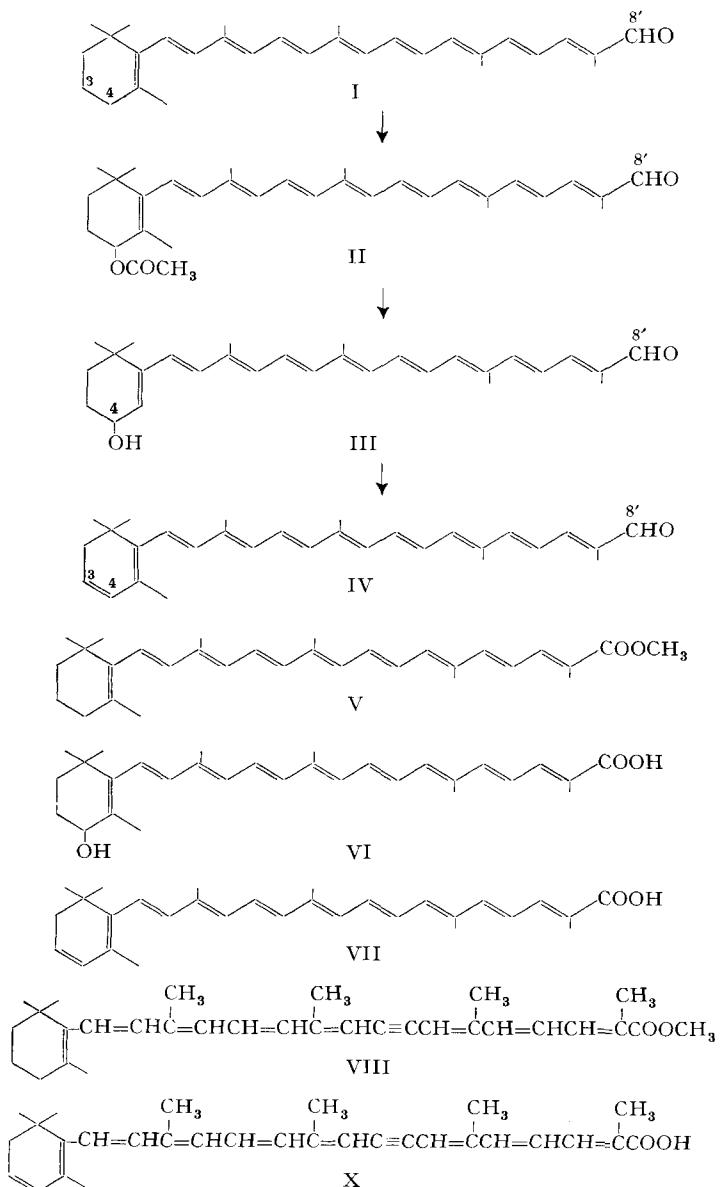
Da durch die Arbeiten von ISLER *et. al.*³⁾ verschiedene β -Apocarotinale und β -Apo-carotinsäuren synthetisch zugänglich wurden, haben wir Versuche unternommen, auch aus diesen die 4-Hydroxyderivate und aus letzteren die 3,4-Dehydroverbin-

¹⁾ XXVII. Mitteilung Helv. 42, 466 (1959).

²⁾ R. ENTSCHEL & P. KARRER, Helv. 41, 402, 983 (1958).

³⁾ R. RÜEGG, M. LINDLAR, M. MONTAVON, G. SAUCY, S. F. SCHÄEREN, U. SCHWIETER & O. ISLER, Helv. 42, 847 (1959); R. RÜEGG, M. MONTAVON, G. RYSER, G. SAUCY, U. SCHWIETER & O. ISLER, Helv. 42, 854 (1959); O. ISLER, W. GUEX, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, U. SCHWIETER, M. WALTER & A. WINTERSTEIN, Helv. 42, 864 (1959).

dungen herzustellen, was mit zufriedenstellenden Ergebnissen gelungen ist. So wurde aus β -Apo-8'-carotinal(C₃₀) (I) 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) (III) und aus letzterem 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) (IV) erhalten.



Aus β -Apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylester (V) liess sich die 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) (VI) und aus letzterer 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) (VII) gewinnen; ferner wird der Methylester der Säure VI beschrieben. Analog

führte die Bromierungsreaktion den 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure-methylester(C_{30}) (VIII) in die entsprechende 4-Hydroxysäure IX bzw. ihren Methylester und in 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) (X) über.

Aus 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) (XI) sind 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) (XII) sowie 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) (XIII) erhalten worden.

Die 3,4-Dehydro- β -apo-x-carotinale und 3,4-Dehydro- β -apo-x-carotinsäuren können aber aus den entsprechenden β -Apo-carotinalen und β -Apo-carotinsäuren bzw. deren Estern auch direkt, ohne vorherige Isolierung ihrer 4-Hydroxyderivate hergestellt werden, wenn man sie in Abwesenheit von Carbonsäuren der Einwirkung von NBS in Chloroform unterwirft.

In dieser Weise haben HENBEST, JONES & OWEN⁴⁾ schon vor einigen Jahren Retinin₁ in Retinin₂ übergeführt, letzteres allerdings nur als Oxim abtrennen können, und FARRAR, HAMLET, HENBEST & JONES⁵⁾ haben Vitamin-A-säure-methylester durch Bromsuccinimid in eine Verbindung mit 2 Kohlenstoffdoppelbindungen im Ring verwandelt.

In den von uns an höheren Homologen durchgeführten Dehydrierungen mit NBS wurden durchwegs schön kristallisierte Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten (IV, VII, X, XIII).

3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal ist isoprenhomolog zu Retinin₂. Es ist vorauszusehen, dass sich auch andere Glieder dieser homologen Reihe in gleicher Art werden herstellen lassen. Auch die 4-Hydroxyderivate anderer β -Apo-carotinale und β -Apo-carotinsäuren werden auf dem hier beschriebenen Wege darstellbar sein.

Der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., AG., Basel, sowie Herrn Dr. O. ISLER sprechen wir für die Überlassung der in unserer Untersuchung verwendeten Ausgangsmaterialien (Apo-carotinale und Apo-carotinsäuren) unsern besten Dank aus.

Experimenteller Teil

1. 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) (III). 500 mg β -Apo-8'-carotinal(C_{30}) werden in 50 ml zusatzfreiem Chloroform gelöst und unter Stickstoff bei -18° mit einer Lösung von 215 mg N-Bromsuccinimid und 1,5 ml Eisessig in 50 ml zusatzfreiem Chloroform versetzt. 30 Sek. später setzt man 4 g N-Äthylmorpholin hinzu und lässt das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Hierauf verdünnt man mit Petroläther, wäscht mit 0,1 N Salzsäure und dann mit Wasser, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Äther auf, vermischt mit 15-proz. methanolischer Kalilauge, lässt 30 Min. bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt die Lösung hierauf mit Äther, wäscht sie mit Wasser neutral und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand, 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C_{30}), kann aus Äther direkt kristallisiert werden. Smp. 154°. Ausbeute ca. 300 mg. Absorptionsspektrum in Hexan (Fig. 1): Maxima bei 454 m μ ($\epsilon = 115800$) und 480 m μ ($\epsilon = 94400$). Leicht löslich in Methylenchlorid, weniger in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol.

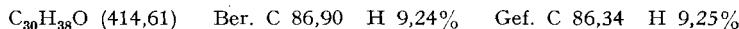
$C_{30}H_{40}O_2$ (432,62) Ber. C 83,28 H 9,32% Gef. C 83,20 H 9,49%

2. 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) (IV). 100 mg 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) werden in 50 ml Chloroform gelöst und mit 6 ml HCl-haltigem Chloroform (0,027 N an HCl) versetzt. Nach 3 Std. wird die Flüssigkeit mit wässriger NaHCO₃-Lösung und hierauf mit Wasser neutral gewaschen, das Chloroform verdampft und der Rückstand an einer kleinen Zinkcarbonatsäule aus Benzol-Petroläther-Gemisch chromatographiert. Aus der dunkelroten Hauptzone wird 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}) isoliert und durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation

⁴⁾ H. B. HENBEST, E. R. H. JONES & T. C. OWEN, J. chem. Soc. 1955, 2765.

⁵⁾ K. FARRAR, J. C. HAMLET, H. B. HENBEST & E. R. H. JONES, J. chem. Soc. 1952, 2657.

gebracht. Nach Umkristallisation aus Äther-Petroläther schmilzt es bei 147–148°. Ausbeute 33 mg. Das Absorptionsspektrum in Hexan (Fig. 2) weist ein Maximum bei 462 m μ auf ($\epsilon = 120\,500$). Leicht löslich in Methylenchlorid, Benzol, gut löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Methanol.



3. 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure (C₃₀) (VI). 500 mg β -Apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylester werden in 50 ml zusatzfreiem Chloroform unter Stickstoff bei –18° mit einer Lösung von 201 mg N-Bromsuccinimid und 1,5 ml Eisessig in 50 ml zusatzfreiem Chloroform vereinigt und nach 30 Sek. mit 4 g Äthylmorpholin versetzt. Die Flüssigkeit wird dann auf Zimmertemperatur gebracht, mit Petroleum verdünnt, mit 0,1 n Salzsäure und hernach mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel verdampft.

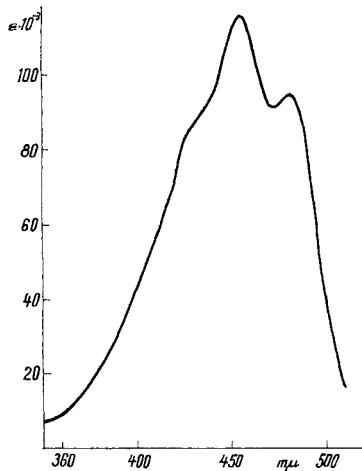
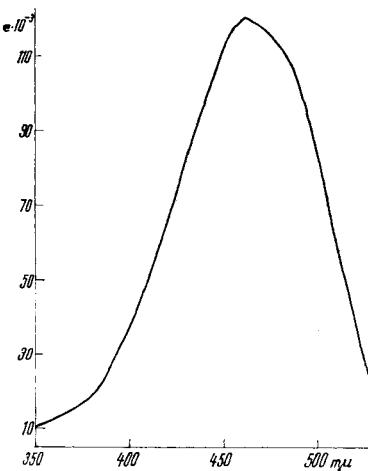


Fig. 1.
4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal (C₃₀) in Hexan Fig. 2.
3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal (C₃₀) in Hexan



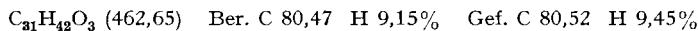
Verseift man den erhaltenen Rückstand A, das Acetat des 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylesters, bei Zimmertemperatur mit alkoholischer Kalilauge während 12 Std., verdünnt hierauf mit Äther, säuert mit Essigsäure an, wäscht die Lösung mit Wasser neutral und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, so lässt sich der Rückstand aus einem Benzol-Methanol-Äther-Gemisch direkt kristallisieren. Die so gewonnene 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) schmilzt bei 190–191°. Ausbeute 290 mg. Das Absorptionsspektrum der Verbindung (Fig. 3) hat λ_{max} 445,5 m μ ($\epsilon = 116\,700$) und 470 m μ ($\epsilon = 97\,200$). Löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwerer löslich in den kalten Lösungsmitteln. Die Natrium- und Kaliumsalze lösen sich in Wasser sehr wenig, können aber aus Alkohol (evtl. mit Ätherzusatz) umkristallisiert werden.



Verseift man den oben erwähnten Rückstand A, das Acetat des 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylesters, bei Zimmertemperatur mit methanolischem KOH während 2 Std. oder kürzer, so lassen sich nebeneinander 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) (VI) und deren Methylester gewinnen. Dazu wird der Verseifungsansatz mit Äther verdünnt, das ausgefallene Kaliumsalz der Säure abfiltriert und die ätherische Lösung (L) mit Wasser alkalifrei gewaschen. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden zusammen mit dem abfiltrierten Niederschlag mit Eisessig angesäuert, die nun darin enthaltene 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) ausgeäthert, der Ätherextrakt im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Äther kristallisiert.

Auch der durch Eindampfen der Ätherlösung (L) erhaltene Rückstand kann aus Äther kristallisiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man schöne Kristalle mit dem Smp. 139°, die sich auf Grund der Bildungsreaktion, ihrer Eigenschaften und der Analyse

als 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester erweisen. λ_{\max} 443 m μ ($\epsilon = 127\,200$) und 469 m μ ($\epsilon = 107\,900$) (Spektrum s. Fig. 4).



4. *3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) (VII)*. 80 mg 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) werden in 40 ml Chloroform gelöst und die Lösung nach Zugabe von 4 ml HCl-haltigem Chloro-

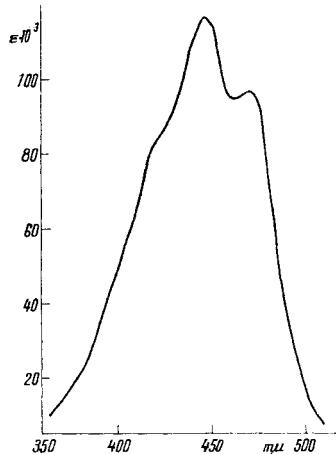


Fig. 3.
4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})

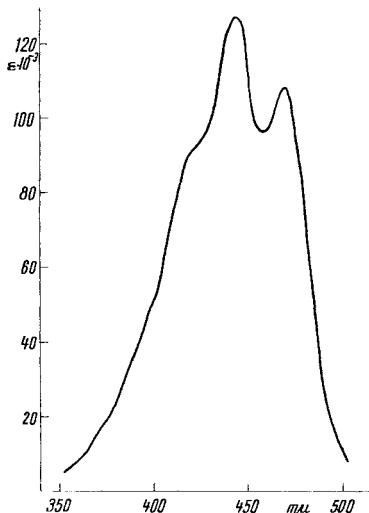


Fig. 4.
4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})-methylester

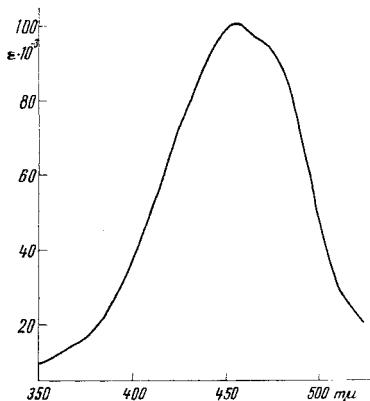


Fig. 5.
3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})

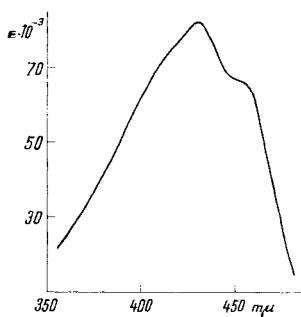
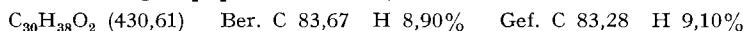


Fig. 6.
4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinal
(C_{30}) in Hexan

form 4 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf wäscht man sie mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, verdampft das Chloroform und kristallisiert den Rückstand aus Methanol bei tiefer Temperatur. Ausbeute 43 mg. Die 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) schmilzt bei 193–194°. Sie löst sich in den meisten üblichen Lösungsmitteln schwer, dagegen ziemlich leicht in einem warmen Gemisch von Benzol-Methanol. Das UV.-

Spektrum (Fig. 5) weist ein Absorptionsmaximum bei ca. 454 m μ auf ($\epsilon = 101\,000$) (Lösungsmittel: sehr wenig CH₂Cl₂ und viel Hexan).



5. 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) (XII). Die Darstellung dieser Verbindung aus 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) erfolgt auf gleiche Weise wie diejenige des 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinals(C₃₀) aus β -Apo-8'-carotinal(C₃₀), die in Versuch 1 beschrieben wurde. Die Verbindung schmilzt bei 161–163°. Ihr Spektrum in Hexan (Fig. 6) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 430 m μ ($\epsilon = 82\,500$). Ausbeute 377 mg aus 500 mg 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀). Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform, in Methanol etwas weniger; in Petroläther wird die Substanz kaum aufgenommen (Spektrum s. Fig. 6).



6. 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) (XIII). Diese Substanz erhält man aus 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀), wenn man in gleicher Weise verfährt, wie dies

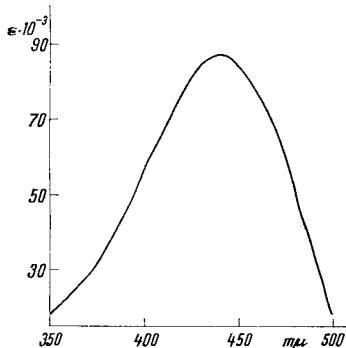


Fig. 7.

3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal
(C₃₀) in Hexan

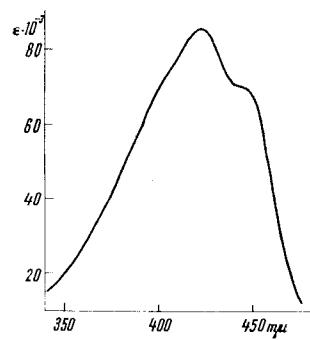


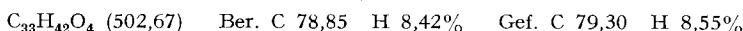
Fig. 8.

4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure
(C₃₀)

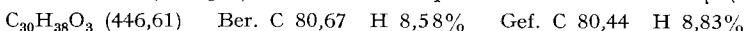
in Versuch 2 bei der Überführung von 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) in 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C₃₀) beschrieben wurde. Die Verbindung schmilzt bei 130–132°. λ_{\max} in Hexan (s. Fig. 7): 440 m μ ($\epsilon = 87\,200$). Ausbeute ca. 40% der Theorie. Leicht löslich in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform, in Methanol wenig löslich.



7. 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀) (IX). 1,5 g 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylester werden mit 606 mg Bromsuccinimid und 4,5 ml Eisessig in Chloroform wie üblich umgesetzt. Das primär entstehende Acetat des 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylesters bleibt nach dem Verdampfen der Lösungsmittel kristallin zurück. Aus Äther-Petroläther umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 124–125°.

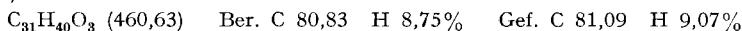


Die Verbindung wird in Ätherlösung mit methanolischer Kalilauge versetzt. Nach 24 Std. wäscht man die ätherische Lösung mit Wasser aus und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand besteht aus der rohen 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀), die man aus einem Gemisch von Benzol-Methanol-Petroläther umkristallisiert. Smp. 199–201°. Das UV-Spektrum der Substanz (s. Fig. 8) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 423 m μ ($\epsilon = 85\,500$).



Wenn man die Verseifung des 4-Acetoxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C₃₀)-methylesters mit methanolischer Kalilauge nur 10 Min. lang vor sich gehen lässt, den Ansatz hierauf sofort aufarbeitet und das Verseifungsprodukt chromatographiert (aus Benzol-Petroläther 3:7 an Zinkcarbonat-Celite 3:1), so wird im wesentlichen nur der Acetylrest abgespalten. Neben

geringen Mengen Ausgangsmaterial (untere, gelbe Zone) wird als Hauptprodukt 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester isoliert. Dieser kristallisiert aus Äther oder Methylenchlorid/Petroläther, besitzt den Smp. 135–136° und verhält sich in Petroläther-Methanol-Gemisch stark hypophasisch. UV.-Spektrum (Fig. 9): λ_{max} 420 m μ (96500) und 445 m μ ($\epsilon = 79400$).



8. 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) (X) wird aus der 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) durch Einwirkung von HCl-haltigem Chloroform erhalten, wo-

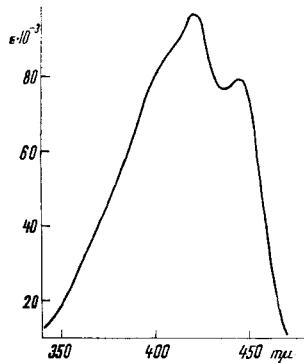


Fig. 9.

4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinsäure 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})-methylester

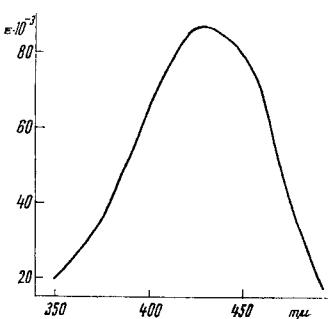


Fig. 10.

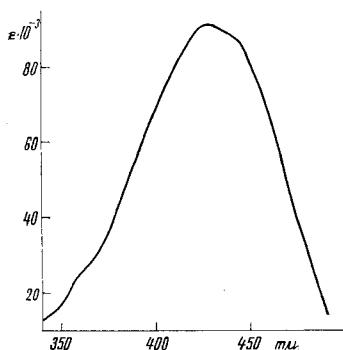


Fig. 11.

3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})-methylester

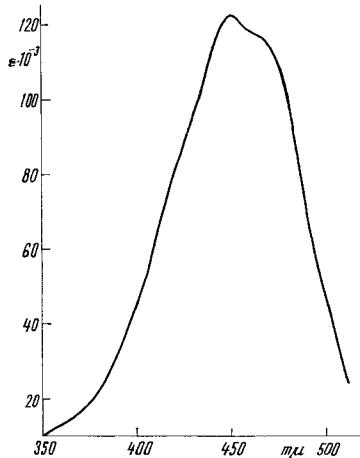


Fig. 12.

3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure (C_{30})-methylester

bei man nach dem unter Versuch 4 beschriebenen Verfahren arbeitet. Die schön kristallisierte Säure schmilzt bei 207° und besitzt ein Absorptionsspektrum (Fig. 10) mit λ_{max} 429 m μ ($\epsilon = 87000$). Ausbeute 66 mg X aus 100 mg IX.



9. 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester. 1 g 15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester wurde in 100 ml zusatzfreiem Chloroform gelöst und mit einer Lösung

von 402 mg Bromsuccinimid in Chloroform umgesetzt. Nach 30 Sek. erfolgte Zugabe von 1 ml Äthylmorpholin. Die weitere Aufarbeitung des Ansatzes geschah in üblicher Weise. Nach chromatographischer Reinigung aus Petroläther hat man die Verbindung aus Petroläther oder Methylchlorid/Petroläther kristallisiert. Man erhielt 280 mg 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester. Smp. 110-111°. Verteilungsprobe rein epiphatisch. Im UV-Spektrum (Fig. 11) findet sich ein Absorptionsmaximum bei 429 m μ ($\epsilon = 91800$).

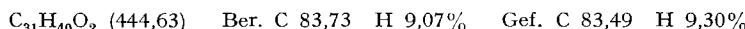


Durch Verseifung dieses Esters mit methanolischer Kalilauge erhält man die unter 8. beschriebene 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}).

Diese freie Säure erhält man in noch besserer Ausbeute, wenn man in der vorbeschriebenen Reaktion auf die Reindarstellung des Esters verzichtet und den rohen Ester direkt der alkalischen Spaltung unterwirft.

10. 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) aus β -Apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester. 1 g β -Apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester wurde in 100 ml zusatzfreiem Chloroform gelöst und in üblicher Weise mit einer Lösung von 402 mg NBS in 100 mg zusatzfreiem Chloroform umgesetzt. Nach der 30 Min. später erfolgten Zugabe von 1 ml Äthylmorpholin haben wir die Mischung aufgearbeitet und das erhaltene Produkt in zwei gleiche Teile (E und S) geteilt.

Teil E wurde aus Benzol-Petroläther (1:9) an Zinkcarbonat/Celite (3:1) chromatographiert; aus der Hauptzone liessen sich 130 mg 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30})-methylester gewinnen (Kristallisation aus Äther/Petroläther). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Methylenchlorid, löslich in Äther, wenig löslich in Petroläther. Bei der Verteilungsprobe verhält sie sich praktisch rein epiphatisch. Smp. 137°. Absorptionsspektrum (Fig. 12) λ_{\max} 451 m μ ($\epsilon = 122600$).



Der Anteil S wurde in Äther aufgenommen, mit methanolischer Kalilauge versetzt, nach 25 Std. mit Äther verdünnt und mit wässriger Essigsäure angesäuert. Nach dem Auswaschen und Eindampfen der Lösung und Kristallisation des Rückstandes aus Äther wurden 225 mg einer Substanz gewonnen, die sich mit der schon weiter oben beschriebenen 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) als identisch erwies.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Synthesen folgender Verbindungen beschrieben: 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinal(C_{30}), 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}), 4-Hydroxy- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) und ihres Methylesters, 3,4-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) und ihres Methylesters, 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}), 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinal(C_{30}), 4-Hydroxy-15,15'-dehydro- β -apo-carotinsäure(C_{30}) und ihres Methylesters, 3,4;15,15'-Dehydro- β -apo-8'-carotinsäure(C_{30}) und ihres Methylesters.

Zürich, Chemisches Institut der Universität