

## 217. Friedhelm Korte: Über glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe, VI. Mitteil.\*): Die Bitterstoffe der Gentianaceen

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 14. Juli 1954)

Herrn Prof. Dr. H. H. Schlubach zum 65. Geburtstag gewidmet

Es wird die Identität von Erytaurin, Gentiamarin und Swertiamarin mit Gentiopikrin nachgewiesen. Ferner entspricht das Gentiin dem Gentsin, welches als 1.7-Dioxy-3-methoxy-xanthon charakterisiert ist.

Nach der Ermittlung der Struktur des Gentiopikrins<sup>1)</sup> sollte die Konstitution der anderen in Gentianaceen vorkommenden Bitterstoffe aufgeklärt werden. Zunächst interessierte dabei das Gentiamarin<sup>2)</sup>, das von Tanret als das Umwandlungsprodukt des Gentiopikrins bezeichnet wurde. Er isolierte es als eine amorphe Fraktion aus der Trockendroge der *Gentiana lutea* und sprach es deshalb als ein Umwandlungsprodukt an, weil alle Kristallisationsversuche mißlingen. Die Fraktion ist hygroskopisch, hat einen Drehwert von  $[\alpha]_D$ :  $-80$  bis  $-90^\circ$  und läßt sich nicht durch Konstanten charakterisieren.

Bei der Nacharbeitung tauchte der Verdacht auf, daß besonders nach den Kristallisationsschwierigkeiten bei nicht genügend schnell ausgeführter Aufarbeitung der *Gentiana-lutea*-Wurzeln<sup>1)</sup> das Gentiamarin ein verunreinigtes Gentiopikrin darstellt. Es wurde daher die Tanretsche Gentiamarin-Fraktion mit Acetanhydrid in Pyridin 3 Tage bei Zimmertemperatur acetyliert und anschließend sorgfältig an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei kann man das Tetraacetat des Gentiopikrins rein isolieren. Das Pentaacetat von Tanret läßt sich nicht bestätigen. Ebenso ist das Gentiopikrin in dieser Fraktion mit Hilfe der Papierchromatographie, die bereits beschrieben ist, nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen<sup>3)</sup>.

Hierbei zeigt sich nun, daß die als Gentiamarin angesprochene Fraktion zu etwa 60 % aus Gentiopikrin besteht. Zu dem gleichen Wert kommt man, wenn man die Acetylierung dieser Fraktion und anschließende Reindarstellung des Tetraacetyl-gentiopikrins quantitativ verfolgt. Ebenso läßt sich das Gentiopikrin in einer 2 Jahre gelagerten Wurzel, wie auch in einer 3 Jahre alten Trockendroge papierchromatographisch<sup>1)</sup> oder als krist. Tetraacetat bestimmen. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Kristallisation als Tetraacetat nur dann gelingt, wenn der Acetylierung eine sorgfältige und gründliche Reinigung vorhergeht. Dieser Nachweis, daß die Gentiamarin-Fraktion ein schlecht kristallisierendes, verunreinigtes Gentiopikrin darstellt, wurde im Laufe von 2 Jahren an 11, in ihrer Vorbehandlung, Lagerung usw. verschiedenen Ausgangsprodukten geprüft und konnte immer bestätigt werden.

\*) V. Mitteil.: F. Korte, Chem. Ber. 87, 780 [1954].

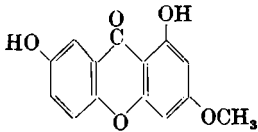
<sup>1)</sup> F. Korte, chem. Ber. 87, 512, 769 [1954].

<sup>2)</sup> G. Tanret, Bull. Soc. chim. France 33, 1071, 1073 [1905].

<sup>3)</sup> F. Korte, Z. Naturforsch. 9b, 354 [1954].

Weder bei der Papierchromatographie, noch bei der Acetylierung des Gentiopikrins, lassen sich stärker bitter schmeckende Fraktionen in der kein Gentiopikrin enthaltenden Fraktion nachweisen. Dadurch ist bewiesen, daß das bisher nicht kristallin erhaltene Gentiamarin eine verunreinigte Gentiopikrinfraktion darstellt.

Ferner sei auf die Konstitution eines Bitterstoffes eingegangen, den Tanret 1905 ebenfalls aus *Gentiana lutea* isolierte<sup>2)</sup>. Er nannte die Substanz Gentiin, und fand sie immer vom Gentiopikrin begleitet. Bei der Nacharbeitung der Tanretschen Versuche wurde die Substanz nun mit den gleichen Kriterien gefunden. Bei der Chromatographie oder bei häufiger Umkristallisation verliert sie ihre Bitterkeit, ohne sich dabei zu zersetzen. Dies bestärkte den

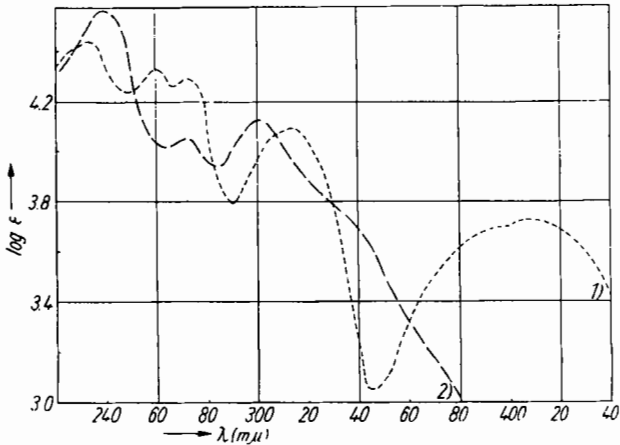


Gentisin I

Verdacht, daß es sich hier ebenso wie beim Gentiamarin um ein nicht einheitliches Produkt handelte. Während das Gentiamarin ein verunreinigtes Gentiopikrin darstellt, ist das Gentiin ein durch Gentiopikrin verunreinigtes Gentsisin. Das Gentsisin (I) ist der Farbstoff der Enzianwurzel und läßt sich chemisch als 1,7-Dioxy-3-methoxy-xanthon identifizieren<sup>4)</sup>. Letzteres gibt alle Farbreaktionen, wie sie Tanret für das Gentiin beschrieben hat. Ferner hat es die gleiche gelbe Farbe, den gleichen Schmelzpunkt und auch die gleichen Löslichkeits-eigenschaften wie das Tanretsche Gentiin.

Mit Hilfe der Papierchromatographie läßt sich zeigen, daß die von Tanret beschriebene Fraktion kleine Mengen Gentiopikrin enthält, die für die Bitterkeit der Substanz verantwortlich sind. Tanret beschreibt das Gentiin als Glykosid, da man nach der Hydrolyse mit Salzsäure reduzierende Substanzen mit Fehlingscher Lösung nachweisen kann. Diese Versuche lassen sich bei Anwendung des nicht genügend gereinigten Gentsisin bestätigen. Als Hydrolysenprodukt findet Tanret eine Substanz, die er Gentiinin nennt und für das Aglykon des Gentiins hält. Er selbst schreibt aber schon, daß durch die Farbreaktion eine auffällige Ähnlichkeit mit dem Gentsisin besteht, und er gibt als einzigen Unterschied bei gleicher Farbe, gleichen Lösungseigenschaften und auch gleichem sonstigen chemischen Verhalten den Schmp. 225° gegenüber 267° des Gentsisins an. Da sich der Schmelzpunkt des Gentsisins durch Anwendung anderer Reinigungsmethoden in den letzten Jahren von 267° auf 274° steigern ließ, schien es möglich, daß Tanret bei der Spaltung des unreinen, von ihm Gentiin genannten Produktes, ein ebenfalls nicht genügend einheitliches Genin erhielt. Acetyliert man das Tanretsche Gentiin, wie auch sein Gentiinin, so erhält man nach der Reindarstellung das Diacetat des Gentsisins. Die Misch-Schmelzpunkte des weiter gereinigten Tanretschen Gentiins und Gentiinins bzw. dessen Diacetate zeigen keine Erniedrigung mit dem synthetischen Produkt. Ebenso sind die UV-Spektren des synthetischen mit denen des natürlichen Produktes identisch (Abbild. 1).

<sup>4)</sup> J. Shinoda, C. 1927 I, 1476; J. chem. Soc. [London] 1927, 1983; N. Anand u. K. Venkataraman, C. A. 42, 6810 [1948].



Abbild. 1. UV-Spektren von 1) Gentiin,  $c = 0.0124$  g/l Methanol,  
2) Gentiindiacetat,  $c = 0.0209$  g/l Methanol

Diese Ergebnisse stimmen mit der Tanretschen Angabe völlig überein, daß das von ihm isolierte Produkt sich bei  $195^{\circ}$  umwandelt, was sich ebenso am Gentisin wie auch am synthetischen 1.7-Dioxy-3-methoxy-xanthon zeigen läßt. Damit ist bewiesen, daß das von Tanret beschriebene Gentiin kein Bitterstoff, sondern mit dem Farbstoff der Gentianaceen, dem Gentisin, identisch ist und chemisch 1.7-Dioxy-3-methoxy-xanthon darstellt.

Nach dem Nachweis des Gentiopikrins als Bitterstoff der *Gentiana-lutea*-Wurzel wurde nun das Erytaurin aus dem Tausendgüldenkraut (*Centaurium umbellatum*, früher *Erythraea centaurium* Persoon) untersucht.

Dieses war bereits von H. Hérisséy und L. Bourdier und später von T. Kariyone<sup>5)</sup> und K. Kalinowski<sup>6)</sup> bearbeitet, wobei Hérisséy und Bourdier einen Bitterstoff isolierten, den sie Erytaurin nannten. Das Erytaurin sollte enzymatisch in Glucose und Erythrocentaurin gespalten werden<sup>7)</sup>, dessen Summenformel von den verschiedenen Bearbeitern nicht einheitlich angegeben wird. So sollte es nach Méhu<sup>7)</sup> die Zusammensetzung  $C_{47}H_{24}O_8$  besitzen und bei  $136^{\circ}$  schmelzen, während es nach T. Kariyone und Y. Matsushima<sup>7)</sup> bei  $141^{\circ}$  schmilzt und der Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_3$  entsprechen soll. Aus den großen Unterschieden der Analysen geht bereits hervor, daß die beschriebenen Substanzen nicht einheitlich waren.

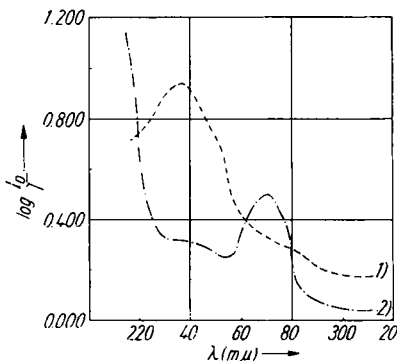
*Centaurium umbellatum* wurde unter Berücksichtigung der bei der Isolierung des Gentiopikrins aus *Gentiana lutea* gemachten Erfahrungen aufgearbeitet. Auffallend war von vornherein, daß die von den verschiedenen Verfassern benutzten Aufarbeitsverfahren zur Darstellung des Erytaurins denen des Gentiopikrins praktisch glichen. Es war lediglich das in *Centaurium umbellatum* enthaltene Chlorophyll durch Ausschütteln mit Chloroform zu entfernen. Bei der Aufarbeitung bekam man zunächst als Rohprodukt eine stark

<sup>5)</sup> T. Kariyone u. K. Kashiwagi, J. pharmac. Soc. Japan 54, 233 [1934].

<sup>6)</sup> K. Kalinowski, Wiadomości farm. 64, 607 [1937]; C. 1938 I, 2215.

<sup>7)</sup> T. Kariyone u. Y. Matsushima, J. pharmac. Soc. Japan 1927, 25–27; C. 1927 I, 2660.

bitter schmeckende Substanz, die aus Essigester als farbloses Pulver anfiel. Das UV-Spektrum dieses rohen Produktes, das in allen Eigenschaften dem Erytaurin entspricht, zeigt im UV ein Maximum bei 238  $m\mu$  und einen Knick in der Absorptionskurve bei 270  $m\mu$ , der durch eine kleinere Menge anwesender absorbierender Substanz hervorgerufen ist. Daraus ergab sich, daß die Substanz, die bei 238  $m\mu$  absorbiert und mengenmäßig überwiegt, nicht mit Gentiopikrin identisch sein konnte. Dagegen lag die Vermutung nahe, daß die Verflachung der Absorptionskurve bei 270  $m\mu$  durch Gentiopikrin hervorgerufen wurde. Alle Versuche zur Kristallisation dieser Fraktion schlugen



Abbild. 2. UV-Spektren 1) der nicht bitteren Acetatfraktion aus Tausendgüldenkraut,  $\lambda_{\max} = 237.5 m\mu$ , 2) der bitteren Acetatfraktion aus Tausendgüldenkraut,  $\lambda_{\max} = 271 m\mu$

fehl; es ließ sich jedoch zeigen, daß nach etwa zehnmalem Umfällen dieses farblosen Pulvers die ausfallende Fraktion nicht mehr bitter war und der Bitterstoff sich vollständig in der Essigesterlösung befand. Die UV-Absorption der nicht bitteren Fraktion zeigte weiterhin ein Maximum bei 238  $m\mu$ , die Verflachung der Kurve bei 270  $m\mu$  fehlte jetzt aber vollständig. Beim Eindampfen der Essigesterlösung wurde eine stark bitter schmeckende Fraktion erhalten, die neben einer kleinen Absorption bei 238  $m\mu$  (Verunreinigung) deutlich bei 271  $m\mu$  ein Maximum zeigte.

Durch diesen Befund war schon wahrscheinlich gemacht, daß das Erytaurin nicht einheitlich ist, und der bitter schmeckende Anteil dieser Fraktion Gentiopikrin darstellt. Dies ließ sich beweisen durch die Acetylierung der rohen, bitter schmeckenden Fraktion. Dabei konnte das Tetraacetyl-gentiopikrin durch seine leichtere Löslichkeit in Methanol von dem nicht bitter schmeckenden Begleitstoff abgetrennt und kristallin erhalten werden. Es zeigte keine Schmelzpunktdifferenz mit dem aus den Gentianaarten erhaltenen Bitterstoff. Zur weiteren Bestätigung wurde nun die Ausgangsdroge wie auch die rohe „Erytaurinfraction“ papierchromatographisch<sup>3)</sup> untersucht, wobei sich ebenso Gentiopikrin nachweisen ließ. Hierdurch war der Beweis erbracht, daß das Erytaurin als Bitterstoff ein nicht einheitliches Gentiopikrin darstellt, und deshalb der Name Erytaurin und der seines Hydrolysenproduktes Erythrozentaurin zu streichen sind. Papierchromatographisch läßt sich der Gehalt der getrockneten *Centaurium umbellatum* an Gentiopikrin mit 0.3% bestimmen.

Über die abgetrennte, nicht bittere Fraktion lassen sich bisher nur die Aussagen machen, daß sich ihr chromophores System bei der Acetylierung nicht ändert. Ihre Konstitutionsaufklärung sei, da sie keinen Bitterstoff darstellt, einer späteren Arbeit vorbehalten.

Für die Anwesenheit des Bitterstoffes Erythramarin<sup>8)</sup>, der der Gentiamarin-Fraktion bei den Gentianaceen entspricht, ließ sich kein Anhaltspunkt finden, so daß der Bitterstoff des *Centaurium umbellatum*, einer Nachbar-gattung der Gattung *Gentiana* ebenso wie bei dieser, chemisch durch Gentiopikrin gekennzeichnet ist.

Die ferner zu den Gentianoideae gehörende Gattung *Swertia* wurde als nächste zur Untersuchung herangezogen. Aus *Swertia japonica*<sup>7)</sup> und *Swertia perennis*<sup>9)</sup> war der Bitterstoff bereits isoliert worden. M. Bridel<sup>6)</sup> sprach 1912 den aus *Swertia perennis* erhaltenen Bitterstoff als Gentiopikrin an, während Kariyone und Matsushima<sup>7)</sup> den 1927 isolierten Bitterstoff aus *Swertia japonica* Makino als Swertiamarin, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (Schmp. 112–114<sup>0</sup>), bezeichneten. Da das Gentiopikrin die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> und den Schmp. 121<sup>0</sup> hat, war zu erwarten, daß Swertiamarin ebenso wie Erytaurin mit dem Gentiopikrin identisch ist. Das wird besonders wahrscheinlich dadurch, daß die Aufarbeitungsmethode des Swertiamarins die gleiche ist wie die des Gentiopikrins. Die japanischen Autoren fanden neben dem Swertiamarin vom Schmp. 112–114<sup>0</sup> ein weiteres Produkt vom Schmp. 205–207<sup>0</sup> nach Sintern bei 190<sup>0</sup>. Dieser Befund stimmt ebenfalls mit den Verhältnissen beim Gentiopikrin gut überein, da dieses auch zwei Schmelzpunkte zeigt, wobei der tiefere dem Produkt mit 1/2 Mol. Kristallwasser entspricht. Bei der Aufarbeitung der *Swertia punctata* ließ sich nun das Gentiopikrin in Reinsubstanz wie auch als Tetraacetat isolieren. Die papierchromatographische Bestimmung entsprach in vollem Umfang diesen Ergebnissen, und es gelang nicht, neben dem Gentiopikrin einen anderen Bitterstoff in dieser Pflanzenart zu finden. Hierdurch ist bewiesen, daß das als Swertiamarin bezeichnete Produkt ein nicht einheitliches Gentiopikrin darstellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

### Beschreibung der Versuche

Isolierung des Gentiopikrin-tetraacetats aus *Gentiana lutea*: 5 kg geschnittene und getrocknete *Gentiana-lutea*-Wurzeln werden in einem Blechgefäß mit soviel siedendem 90-proz. Methanol übergossen, daß die Droge gerade bedeckt ist. Das Gefäß wird dann noch 1/4 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird die Lösung vom Enzian abgepreßt. Diese Extraktion wird noch ein weiteres Mal unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Der Bitterstoff befindet sich jetzt praktisch vollständig in der methanolischen Lösung (etwa 20–25 l), die abzentrifugiert oder filtriert und i. Vak. bei 50<sup>0</sup> Badtemperatur zum dicken Sirup eingengt wird. In der Regel wird man etwa 1 l einer viscosen, braunschwarzen Flüssigkeit haben, die anschließend mit wassergesättigtem Essigester zu extrahieren ist. Um eine bessere Trennung der dabei entstehenden Phasen zu erhalten, empfiehlt es sich jedoch, den Sirup noch einmal zu zentrifugieren oder zu filtrieren. Der 1 l betragende Sirup wird etwa 10–15mal mit je 500 ccm wassergesättigtem Essigester extrahiert. Die Essigesterauszüge sind dann weitgehend farblos, und der Bitterstoff ist praktisch vollständig darin enthalten. Die vereinigten Essigesterlösungen werden anschließend i. Vak. eingedampft, wobei die Bad-

<sup>8)</sup> L. Kroeber, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 69, 807 [1928].

<sup>9)</sup> J. Pharmac. Chim. (7) 6, 481 [1912]; C. 1913 I, 117.

temperatur 50° nicht übersteigen soll. Nach dem Trocknen hinterbleiben etwa 80 g eines gelben Schaums, der sehr stark bitter und hygroskopisch ist;  $[\alpha]_D: -80^\circ$ .

Fällt man diese Fraktion einige Male aus Essigester um, so ist sie nicht mehr hygroskopisch, läßt sich jedoch nicht kristallisieren. Ihr Drehwert liegt zwischen etwa  $[\alpha]_D: -80$  bis  $-90^\circ$ ; sie zeigt die gleichen Farbreaktionen wie das Gentiamarin von Tanret.

Der etwa 80 g betragende Essigesterückstand wird nun in etwa 2 l Aceton und 100 ccm Wasser gelöst und auf eine Chromatographiesäule gegeben, die durch Einschlämmen von 3 kg Aluminiumoxyd neutral (Woelm) mit Aceton in eine Säule von etwa 2 m Länge und 5 cm Durchmesser erhalten wird. Nachdem die gesamte Lösung aufgetragen ist, eluiert man den Bitterstoff mit Aceton + Wasser (1:1). Der Farbstoff Gentisin wird unter diesen Bedingungen im wesentlichen festgehalten und bei einer Wiederholung der Chromatographie nach dem Eindampfen der Aceton-Wasser-Lösung i. Vak. bei 50° Badtemperatur praktisch vollständig von der bitteren Fraktion abgetrennt. Nach dem nochmaligen Eindampfen i. Vak. bei 50° Badtemperatur erhält man etwa 20–25 g einer hellgelben Fraktion, die jetzt nicht mehr hygroskopisch ist. Sie schmilzt jedoch unter 70°;  $[\alpha]_D: -90^\circ$ . Es gelang nicht, diese Fraktion zu kristallisieren. Sie stimmt in allen beschriebenen Eigenschaften mit der Fraktion überein, die von Tanret als Gentiamarin bezeichnet wurde.

Acetylierung: 5 g der oben erhaltenen Fraktion werden in 30 ccm Pyridin gelöst und mit 80 ccm Acetanhydrid drei Tage bei 37° stehengelassen. Die jetzt schwarze Lösung wird in etwa 8 l Wasser gegossen, wobei eine halb feste dunkle Masse ausfällt. Diese setzt sich meist an der Gefäßwandung fest, so daß man nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. die klare wäbr. Lösung ohne Schwierigkeiten abgießen kann. Ist die wäbr. Lösung noch trübe, so empfiehlt es sich, mehr Wasser zuzusetzen und die Lösung zu filtrieren. Die gesammelten Rückstände werden nun in Methanol gelöst, das Methanol i. Vak. bei 50° Badtemperatur abgedampft und in Benzol aufgenommen. Diese schwarze benzolische Lösung wird nun an Aluminiumoxyd neutral (Woelm) chromatographiert, wobei man für die oben angegebene Menge zweckmäßig 500 g in eine Säule mit Benzol einschlämmt. Man chromatographiert nun in der Weise, daß man die benzolische Lösung aufträgt und das Bitterstoffacetat mit Benzol von der Säule ablöst. Die bei jeder Acetylierung entstehenden schwarzen Produkte bleiben am oberen Rande der Säule sitzen. Die vereinigten benzolischen Lösungen werden wieder i. Vak. bei 50° eingedampft. Man erhält so etwa 2 g eines bitter schmeckenden Produktes. Nach mehrfacher Umkristallisation aus wenig Methanol bei  $-10^\circ$  erhält man so 0,2 g eines einheitlichen Produktes vom Schmp. 138,5 bis 139,5° und  $[\alpha]_D: 164^\circ$  (in Chloroform), das mit Gentiopikrin-tetraacetat identisch ist.  $(C_{24}H_{28}O_{13})$  (524,5) Ber. C 54,94 H 5,39  $(CH_3CO)_4$  32,80

Gef. C 55,00 H 5,44  $(CH_3CO)_4$  32,10 sauer verseift, 32,29 alkal.verseift, Mol.-Gew. 507 (Rast)

Papierchromatographie des Gentiopikrins: Man löst 5 mg Gentiopikrin in 1 ccm Methanol und trägt von dieser Lösung einen Tropfen, entspr. etwa 20–50  $\gamma$  auf ein Papier von Schleicher & Schüll, Nr. 2043a, auf. Anschließend entwickelt man mit wassergesättigtem Butanol. Nach dem Laufen über Nacht (Laufstrecke = 30–35 cm) wird an der Luft getrocknet und mit einer Lösung von Triphenyltetrazoliumchlorid besprüht, die man folgendermaßen bereitet: Man mischt gleiche Teile einer 0,2-proz. Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung in wassergesättigtem Butanol und 2 n methanol. KOH. Erhitzt man jetzt das so besprühte Papier in wasserdampfgesättigter Atmosphäre auf 80° konstant, so gibt das Gentiopikrin einen dunkelroten Fleck;  $R_F = 0,39$ . Der Fleck läßt sich nach 10 Min. langer Extraktion mit 3% Salzsäure enthaltendem Pyridin ablösen und dann im Beckman-Spektrophotometer bei 490 m $\mu$  colorimetrieren. Wichtig dabei ist das Konstanthalten der Entwicklungstemperatur und Zeit. Nach 20 Min. langem Erhitzen bei 80° ist aber das Maximum der Farbbildung erreicht und man erhält bei einiger Übung Werte mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$ .

Papierchromatographische Bestimmung des Gentiopikrins in Drogen: 1 g oder bei kleineren Gehalten 10 g der zu untersuchenden Droge werden zerkleinert und 3mal mit Methanol zum Sieden erhitzt. Der Bitterstoff ist nach dem Abfiltrieren voll-

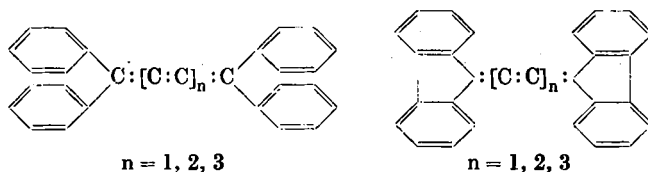
ständig in den Filtraten. Die Filtrate werden i. Vak. bei 50° Badtemperatur zur Trockne eingedampft und mit 5 ccm Wasser aufgenommen. Enthält die zu untersuchende Droge Chlorophyll, so schüttelt man die wäbr. Phase mit Chloroform aus. Die wäbr. Lösung wird nun in steigenden Konzentrationen auf Chromatographiepapier aufgetragen, und zwar in den Konzentrationen, die einer Gentiopikrinkonzentration von etwa 10–80  $\gamma$  je Fleck entsprechen. Nach der Entwicklung mit Butanol-Wasser und dem Besprühen mit Triphenyltetrazoliumchlorid, wie oben beschrieben, lassen sich die bei dem  $R_F$ -Wert 0.33 bis 0.41 erhaltenen Flecke ausschneiden und nach dem Ablösen mit 3% Salzsäure enthaltendem Pyridin bei 490  $\mu$  colorimetrieren. Es ist dabei empfehlenswert, eine Gentiopikrin-Standardlösung unter gleichen Bedingungen mitlaufen zu lassen. Die so erhaltenen Werte lassen sich mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  reproduzieren.

## 218. Ferdinand Bohlmann und Klaus Kieslich: Polyacetylene, VI. Mittel.\*): Umwandlung von Polyinen in Kumulene;

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 17. Juli 1954)

Ausgehend von geeignet substituierten Polyin-Diolen gelang es, aliphatische Kumulene mit 3, 5, 7 und 9 kumulierten Doppelbindungen aufzubauen. Die ersten beiden Glieder sind noch stabil, während die beiden letzten Glieder nur noch in Lösung darstellbar waren. — Die spektralen Verhältnisse werden diskutiert.

In mehreren Arbeiten haben R. Kuhn und Mitarbb.<sup>1)</sup> gezeigt, daß es möglich ist, Polyacetylen-Verbindungen durch geeignete Reaktionen in Kumulene überzuführen. Es wurden hierbei die Tetraphenyl- und Bis-biphenylkumulene mit 3, 5 und 7 kumulierten Doppelbindungen erhalten; letztere waren allerdings nicht mehr in Substanz zu fassen.



Rein aliphatische Kumulene waren bis vor kurzem außer dem Anfangsglied, dem Allen, nicht bekannt. W. Schubert und Mitarbb.<sup>2)</sup> gelang es dann, ausgehend vom Dibrombutin, das Butatrien zu erhalten. Diese Verbindung ist aber schon sehr instabil; bei 0° polymerisiert sie sich unverdünnt vollständig<sup>2a)</sup>. Deshalb schien es zunächst nicht sehr aussichtsreich, höhere aliphatische Kumulene aufzubauen. Nach den Erfahrungen bei den Polyinen

\* ) V. Mittel.: F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 783, 1510 [1938]; 73, 1410 [1940]; Chem. Ber. 84, 566 [1951]; 86, 759 [1953]; 87, 598 [1954].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 569 [1952]; 76, 1929 [1954].

<sup>2a)</sup> Die von J. Salkind u. Mitarbb. (J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 1044 [1926]) beschriebene Verbindung, bei der es sich wohl um das Tetramethyl-butatrien handeln dürfte, scheint bereits etwas stabiler zu sein.