

Hans Brockmann, Hans-Ulrich May, Werner Lenk und Hans Brockmann jr.

Actinomycetenfarbstoffe, X<sup>1)</sup>

## Die Konstitution des Limocrocins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 1. April 1969)

Die Perhydroverbindung des gelbroten, von *Streptomyces limosus* produzierten Descrocetin-Derivates Limocrocin liefert mit Acetanhydrid bei 150° insgesamt 1.0 Mol **2** und **7** sowie 1.4 Mol einer kristallisierten Verbindung, für die Struktur **16a** bewiesen wird. Perhydrolimocrocin ist daher nach **19** zu formulieren und Limocrocin nach **20**.

Das aus Kulturlösung von *Streptomyces limosus*<sup>2)</sup> isolierte gelbrote, optisch inaktive Limocrocin C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>3)</sup> ist ein Descrocetin (**1a**)-Derivat<sup>4)</sup>, das weder C-Methyl- noch Methoxyl- oder Methylimidgruppen enthält. Hydrierung mit 7 Mol Wasserstoff überführt es in farbloses Perhydro-limocrocin C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>3, 5)</sup>, das wie Limocrocin zwei saure Hydroxyle besitzt und mit Diazomethan ein kristallisiertes Methylierungsprodukt C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt. Hydrolyse des Perhydro-limocrocins mit 1.3 n Natriumhydroxid oder 24proz. Bromwasserstoffsäure lieferte Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14) (**2**) (Thapsiasäure) und wasserlösliche, an der Luft schnell braun werdende, nicht identifizierte Abbauprodukte<sup>4)</sup>.

Säureamidbindung zwischen Thapsiasäure (**2**) und N-haltigem Molekülrest vorausgesetzt, kamen für Perhydro-limocrocin — je nachdem, ob dieser Rest als Ganzes oder in zwei Teilen gleicher Zusammensetzung an **2** gebunden ist — die Formeln **3** und **4** in Betracht. Bei **3** blieb offen, ob das zweite saure Hydroxyl des Perhydro-limocrocins enolisch oder Teil einer Carboxygruppe ist. In einem Perhydro-limocrocin **4** dagegen müßten beide sauren Hydroxyle zu Enolgruppen gehören. Denn bei Vorliegen von zwei Carboxylen wären die beiden N-haltigen Gruppen nach **5** zu formulieren und könnten dann nur Pyrrolincarbonsäure-Reste der Teilformel **6** sein, was weder mit dem chemischen Verhalten des Perhydro-limocrocins noch mit seinem IR-Spektrum vereinbar ist.

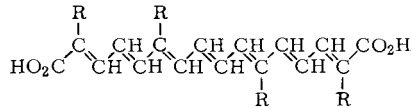
<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: A. Zeck und P. Christiansen, Liebigs Ann. Chem. **724**, 172 (1969).

<sup>2)</sup> W. Lindenbein, Arch. Mikrobiol. **17**, 361 (1952).

<sup>3)</sup> H. Brockmann und H. Grothe, Chem. Ber. **86**, 1110 (1953).

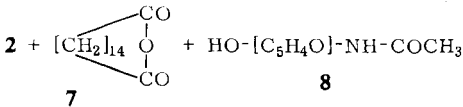
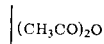
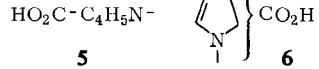
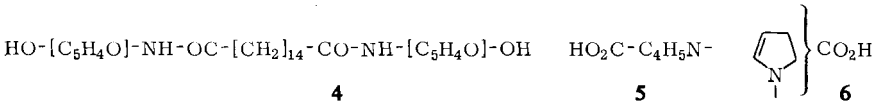
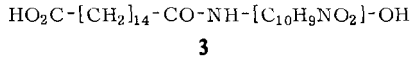
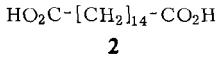
<sup>4)</sup> H. Brockmann und H.-U. May, Chem. Ber. **88**, 419 (1955).

<sup>5)</sup> In der vorhergehenden Mitteil. (Zitat 4) wurde die mit den damaligen Analysenzahlen besser in Einklang stehende Formel C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bevorzugt. Die C-26-Formel und damit auch die Summenformel des Limocrocins wurde im Laufe unserer Arbeit durch das Massenspektrum des Perhydro-limocrocins gesichert.



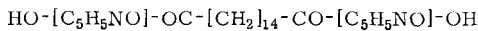
1a: R = H

b: R = CH<sub>3</sub>



$\mathbf{7}$

$\mathbf{8}$



$\mathbf{9}$

### Acetolyse des Perhydro-limocrocins<sup>6)</sup>

Der im Molekülverband recht beständige N-haltige Teil des Perhydro-limocrocins wird nach Ablösung von der Thapsiasäure (2) zu einem instabilen, sich in wäßriger Lösung schnell bräunenden Abbauprodukt, um dessen Isolierung wir uns zu Beginn der vorliegenden Arbeit ebenso vergeblich bemüht haben wie früher. Da seine Stabilisierung in einem Perhydro-limocrocin der Formel 3 oder 4 durch N-Acylierung mit der Thapsiasäure (2) bedingt wäre und bei Acetolyse der Säureamidbindung demnach der N-haltige Rest als stabiles Acetylderivat anfallen sollte, haben wir Perhydro-limocrocin mit Acetanhydrid auf 150° erhitzt und fanden unsere Erwartung bestätigt. Denn neben 2 und Thapsiasäure-anhydrid (7) isolierten wir ein kristallisiertes Abbauprodukt C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> vom Schmp. 166–168<sup>6,7)</sup>. Es enthält eine Acetylgruppe, gab dementsprechend bei der Kuhn-Roth-Oxydation 0.9 Mol Essigsäure und war damit als Acetylderivat eines Limocin genannten<sup>6)</sup> Abbauproduktes C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> charakterisiert.

In Reihenversuchen als optimal ermittelte Acetolysebedingungen (5 Stdn., 150°) erlaubten die Isolierung von 1.4 Mol Acetyl-limocin und insgesamt 1.0 Mol 2 und 7. Damit hatte man alle 26 C-Atome des Perhydro-limocrocins in Form von 2, 7 und Acetyl-limocin gefaßt und bewiesen, daß: 1. Perhydro-limocrocin bei Säureamidbindung zwischen 2 und Limocin nach 4 und bei C—C-Verknüpfung von 2 und Limocin nach 9 zu formulieren ist; 2. die beiden N-haltigen Reste in 4 bzw. 9 die gleiche Struktur haben und 3. wenn 4 gilt, Acetyl-limocin nach 8 zu formulieren ist.

<sup>6)</sup> H.-U. May, Dissertat., Univ. Göttingen 1958.

<sup>7)</sup> Das Massenspektrum, das die aus Analysenzahlen und ebullioskopischer Mol.-Gew.-Bestimmung erschlossene Summenformel bestätigte, verdanken wir Herrn Prof. Dr. H.-F. Grützmacher, Hamburg.

Acetyl-limocin sublimiert i. Hochvak. ab 110°, entwickelt bei der Zerewitinoff-Bestimmung 1.4 Mol Methan und entfärbt Bromlösung. Mit Eisen(III)-chlorid gibt es in Methanol Grün- und in Wasser Violettfärbung. Es läßt sich nicht diazotieren, reagiert nicht mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (Ehrlichs Reagenz) und ist demnach kein Pyrrol. Im Gegensatz dazu geben die bei trockenem Erhitzen von Acetyl-limocin entstehenden Dämpfe positive Ehrlich-Reaktion und färben Fichtenspan rot. Das gleiche beobachtet man beim trockenem Erhitzen von Perhydro-limocrocine.

Acetyl-limocin läßt sich als einbasische Säure mit *pK*-Wert 3.7 titrieren und zeigt in Eisessig gegen Perchlorsäure keine Basizität. Mit Diazomethan liefert es ein kristallisiertes, wasserlösliches Monomethylderivat vom Schmp. 133–134°, das mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion gibt.

Das IR-Spektrum (KBr) des Acetyl-limocins hat zwischen 3500 und 1350/cm Banden bei: 3247 (NH, OH cheliert), 1690 (CO konjugiert), 1600 (Amid I), 1540/cm (Amid II).

Die Banden des methylierten Acetyl-limocins liegen bei 3400 (NH), 1680 (CO konjugiert), 1625 (Amid I), 1550/cm (Amid II). Die Carbonylbande hat praktisch die gleiche Lage wie im Acetyl-limocin, was beweist, daß Limocin keine Carboxygruppe enthält, sondern seine Acidität einer Enolgruppe verdankt, die auch für die positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion und die Bromaddition verantwortlich ist.

Daß Acetyl-limocin als Enol den *pK*-Wert 3.7 hat, ist nicht ungewöhnlich; für Tenuazonsäure (**10**) z. B. hat man *pK* 3.35 gefunden<sup>8)</sup>. Das Methylierungsprodukt des Acetyl-limocins ist demnach ein Enolmethyläther und Perhydro-limocrocine sowie Limocrocine sind nicht, wie früher angenommen<sup>3,4)</sup>, Dicarbonsäuren, sondern zwei-basische bis-Enole.

Die UV-Absorption des Acetyl-limocins beschränkt sich auf eine Bande mit  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 245 m $\mu$  (13500) in Methanol und 246 m $\mu$  (14800) in *n* HCl. In *n* Alkalihydroxid ist sie bathochrom nach 258 m $\mu$  verschoben und im  $\epsilon$ -Wert auf 25700 erhöht.

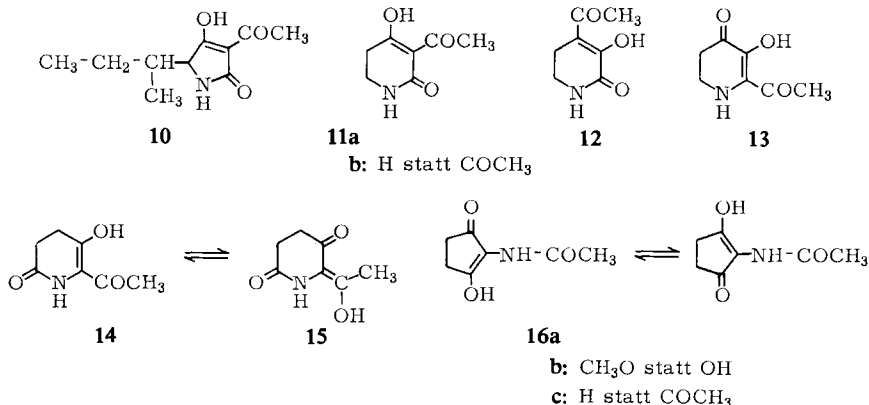
### Die Konstitution des Acetyl-limocins und Limocrocins

Die Konstitutionsaufklärung des Acetyl-limocins gelang durch Kombination der vorstehenden Befunde mit den Aussagen des NMR-Spektrums (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>), dessen Signale sich folgendermaßen zuordnen lassen: Singulett bei  $\delta = 2.26$  ppm (3): CH<sub>3</sub>CO; Singulett  $\delta = 2.52$  ppm (4): –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–, magnetisch äquivalent, flankiert von protonenfreien C-Atomen; breites Singulett bei  $\delta = 8.17$  ppm (1): Amid-NH; Singulett bei  $\delta = 13.15$  ppm (1): OH, phenolisch oder enolisch und cheliert. Zusammen mit dem durch IR-Spektrum nachgewiesenen konjugierten Carbonyl waren damit alle Bauelemente des Acetyl-limocins C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> bekannt. Sie lassen sich zu den Formeln **11a**–**16a** kombinieren, die alle mit dem IR-Spektrum und der Säurefunktion des Acetyl-limocins in Einklang stehen. Von ihnen entfiel **11a**, weil eine Verbindung dieser Konstitution beschrieben und in UV-Spektrum, Löslichkeit und Schmp. (192°) von Acetyl-limocin verschieden ist<sup>9)</sup>. Hätte Acetyl-limocin die Konstitution **12**, **13** oder **14/15**, so wäre Perhydro-limocrocine nach **9** zu formulieren, mit C–C-Bindung

<sup>8)</sup> C. E. Stickings, Biochem. J. **72**, 232 (1959).

<sup>9)</sup> R. N. Lacey, J. chem. Soc. [London] **1954**, 850.

zwischen Limocin und Thapsiasäure-Rest, und diese Bindung müßte mit Alkali wie Säure hydrolysierbar und mit Acetanhydrid acetolysierbar sein.



Ob das möglich ist, blieb offen, weil Verbindungen vom Typ **12**, **13** oder **14/15** noch nicht beschrieben sind. Bekannt war lediglich, daß der Acylrest der Tenuazon-säure (**10**)<sup>8)</sup> durch siedende 0.1 *n* Salzsäure abgespalten wird, gegen mehrstdg. Kochen mit 10proz. wäbr. Natriumhydroxid jedoch resistent ist; ein Befund, der auch ohne Kenntnis der Verbindung **11a** gezeigt hätte, daß der Limocinrest in einem Perhydro-limocrocine der Formel **4** oder **9** nicht die Konstitution **11b** hat.

Eine Auswahl unter den für Acetyl-limocin noch zur Diskussion stehenden Formeln **12**–**16a** war aus Mangel an strukturähnlichen Modellverbindungen weder aufgrund des UV-Spektrums noch des Massenspektrums möglich; wohl aber dadurch, daß Acetyl-limocin laut NMR-Spektrum zwei benachbarte Methylengruppen enthält, die magnetisch äquivalent sind. Denn dies setzt in unserem Fall eine Struktur voraus, in der durch schnelle wechselseitige Umlagerung von Tautomeren die Umgebung der Methylengruppen chemisch gleichwertig wird. Damit entfielen **12** und **13**, während diese Forderung von **14/15** und **16a** erfüllt wird; von **14/15** für die unmittelbar benachbarten C-Atome, von **16a** dagegen uneingeschränkt, weil hier die Tautomeren strukturgleich sind.

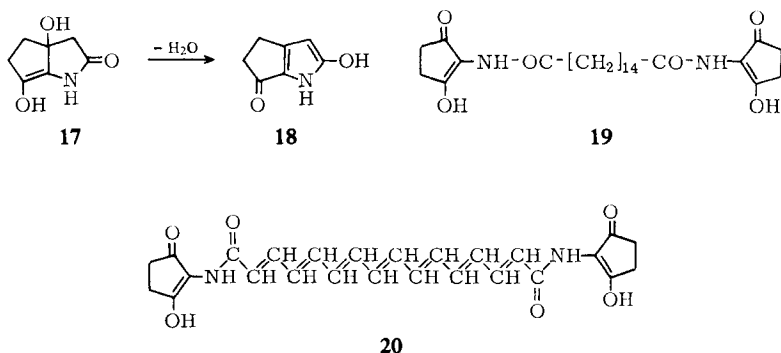
Da Methylierung die Tautomerie aufhebt, ist im Acetyl-limocin-methyläther (**16b**) die Umgebung der benachbarten Methylengruppen chemisch ungleichwertig. In Übereinstimmung damit findet man im NMR-Spektrum als Signal der Methylene ein Multiplett bei  $\delta = 2.6$  ppm.

Gegen **14/15** sprachen spektroskopische Befunde. Denn, wenn Limocin diese Struktur hätte, enthielte Limocrocine insgesamt neun konjugierte Doppelbindungen und seine Absorptionskurve müßte etwa die gleiche Lage haben wie die von Bixin<sup>10)</sup>. Das ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr liegt das langwellige Maximum des Limocrocins in Eisessig bei 441  $m\mu$  ( $\epsilon = 5.1$ ) mit Schulter bei 460  $m\mu$ , während man das Hauptmaximum des Bixins bei 467  $m\mu$  ( $\epsilon = 5.0$ ) findet, und das der 460  $m\mu$ -Schulter des Limocrocins entsprechende längstwellige Bixin-Maximum bei 497  $m\mu$  liegt.

<sup>10)</sup> H.-U. May, Diplomarb., Univ. Göttingen 1954.

Gegen die Formeln **14/15** sprach ferner, daß sie die Entstehung von Pyrrolderivaten bei trockenem Erhitzen von Acetyl-limocin nicht erklären, während intramolekulare Kondensation von **16a** zu **17** und dessen Dehydratisierung zu **18** führen würde.

Berücksichtigte man ferner, daß bei einer Acetyl-limocin-Struktur **16a** das Perhydro-limocrocin die Konstitution **19** hätte und dessen Abbau zu **2**, **7** und **16a** als Hydrolyse bzw. Acetolyse einer Säureamidbindung plausibler ist als der Abbau eines Perhydro-limocrocins **9** zu **2**, **7** und **16a** durch Hydrolyse bzw. Acetolyse einer C—C-Bindung, so konnte die Entscheidung zwischen **14/15** und **16a** nur zugunsten von **16a** ausfallen. Endgültig bestätigt wurde **16a** durch Synthese. *Tschesche, Lenoir* und *Weidenmüller*<sup>11)</sup> haben vor kurzem den sehr instabilen „Chromophor“ des Antibioticums Moenomycin isoliert, in ein kristallisiertes Acetylderivat übergeführt und für dieses durch Synthese die Struktur **16a** bewiesen. Schmp., UV- und NMR-Spektrum, die Lage der CO- und NH-Banden im IR-Spektrum sowie die *e/m*-Werte 155, 137, 113, 96, 85 des Massenspektrums stimmen mit denen des Acetyl-limocins überein und dieser Identitätsbeweis konnte bei unmittelbarem Vergleich der beiden Präparate noch durch Misch-Schmp. und Übereinstimmung im finger print-Gebiet des IR-Spektrums ergänzt werden<sup>12,13)</sup>.



Aus **16a** und **4** folgt für Perhydro-limocrocin die Konstitution **19**. Die beiden Limocinreste geben sich dadurch zu erkennen, daß Perhydro-limocrocin in Dimethylformamid mit Eisen(III)-chlorid eine grüne Komplexverbindung bildet, in Chloroform Brom addiert, sein UV-Maximum in  $2n$  Alkalihydroxid wie das von **16a** bei 258 m $\mu$  liegt und die molare Extinktion (55200) doppelt so groß ist wie die von **16a**.

Die Perhydro-limocrocin-Formel **19**, der Alkalihydroxid-Abbau des Limocrocins zu Descroctin (**1a**)<sup>4)</sup> und die von uns durchgeführte Acetolyse des Limocrocins zu **16a** beweisen für dieses die Konstitution **20**. Da Limocrocin unter Bedingungen aufgearbeitet und umkristallisiert wurde, unter denen *cis-trans*-Umlagerungen möglich sind, ist für unsere Präparate die *all-trans*-Konfiguration **20** gesichert. Da sich natürliches *mono-cis*-Crocetin in Lösung bei Lichtzutritt schnell in das aus

<sup>11)</sup> R. Tschesche, D. Lenoir und H. L. Weidenmüller, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 141.

<sup>12)</sup> Herrn Prof. Dr. Tschesche sind wir für Überlassung einer **16a**-Probe zu Dank verpflichtet.

<sup>13)</sup> Das erste als Naturstoff aufgefundene **16a**-Derivat ist die Flavensomycinsäure, in der die Aminogruppe von **16a** mit Fumarsäure-monomethylester acyliert ist; vgl. L. Canonica, A. Corbella, G. Jommi, F. Pelizzoni und C. Scolastico, Tetrahedron Letters [London] **26**, 3031 (1966).

verschiedenen Pflanzen isolierte *all-trans*-Crocecin umlagert, liegt Limocrocin zweifellos schon in der Kulturlösung in der *all-trans*-Konfiguration vor. Da das Absorptionsspektrum der Kulturlösung dank gelber und brauner Begleitstoffe unscharf ist, lassen sich aus einem Vergleich mit dem Spektrum von reinem Limocrocin keine Schlüsse ziehen.

Während die beiden **16c**-Reste von **20** — erkennbar an dessen in *n* Alkalihydroxid bei 258 m $\mu$  liegendem Maximum ( $\epsilon = 55200$ ) — bei der Hydrierung in wäbr. alkalischer Lösung (Pt, Ni 50°/150 atü) intakt bleiben, wird **16c** in verd. Salzsäure mit Platin zu Cyclopentylamin hydriert<sup>11)</sup>.

Mit dem Descrocecin (**1a**) des Limocrocins (**20**) hat man zum ersten Mal ein natürliches Polyen aufgefunden, das sich von einem Carotinoid, in diesem Fall von dem aus verschiedenen Pflanzen isolierten Crocecin (**1b**), nur durch das Fehlen der seitenständigen Methylene unterscheidet. Im Gegensatz zu dieser strukturellen Ähnlichkeit sind die Biogenesewege beider Polyene sehr verschieden; **1b** ist als Carotinoid ein aus Isoprenresten aufgebautes Terpenoid, Descrocecin dagegen darf man zu den Acetogeninen rechnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Förderung unserer Arbeit.

### Beschreibung der Versuche<sup>14)</sup>

*N*-Acetyl-limocin (**16a**) aus Perhydro-limocrocin (**19**): 1.0 g **19**<sup>4)</sup> in 15 ccm Acetanhydrid, p. a., erhitzte man im zugeschmolzenen Reagenzrohr 5 Stdn. auf 150° (Lösung schwach bräunlich), verdampfte das Acetanhydrid i. Vak., nahm den Rückstand in 30 ccm siedendem Äther auf und engte auf 10 ccm ein. Das auskristallisierte **7** wurde abgesaugt (Filtrat: F1) und zur Entfernung von beigemengtem **2** mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat ausgerührt. Ausb. 194 mg **7** mit Schmp. 77—79°.

Der Verdampfungsrückstand von F1 lieferte beim Kristallisieren aus 10 ccm siedendem Methanol 126 mg einer **2** enthaltenden **7**-Fraktion (bei 69—70° schmelzend). Den Verdampfungsrückstand der Mutterlauge erwärmte man kurz mit 15 ccm Wasser, filtrierte das Ungelöste ab (Filtrat: F2), verrührte es mit 0.5 *n* NaOH, säuerte die Lösung an und kristallisierte das ausgefallene **2** aus Aceton um. Ausb. 250 mg, Schmp. 121—124°.

F2 verdampfte man i. Vak. unterhalb 45° zur Trockne und extrahierte mit siedendem Cyclohexan. Hochvak.-Sublimation des Rückstandes (32 mg) bei 120° gab 15 mg **16a**. Aus der Cyclohexanlösung kristallisierte **16a** in farblosen Nadeln (333 mg) vom Schmp. 166—168°. Aus der eingeeengten Mutterlauge erhielt man 91 mg **16a** und aus den Verdampfungsrückständen der Waschwässer und Mutterlauge, die bei der Reinigung von **2** angefallen waren, 12 mg **16a**. Gesamtausb.: 42% an **2**, 57% an **7**, 69% an **16a**.

**16a** ist gut löslich in Wasser, Methanol, Äther und wenig löslich in Benzol und Cyclohexan. In Wasser, aus dem es in derben Prismen kristallisiert, zersetzt es sich oberhalb 40° unter Braunfärbung.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (155.2)

Ber. C 54.19 H 5.85 N 9.03 O 30.94 | akt. H 0.64 | C-CH<sub>3</sub> 9.7 | CH<sub>3</sub>CO 27.6

Gef. \*) C 54.42 H 5.87 N 9.09 O 31.01 | akt. H \*\*) 0.96 | C-CH<sub>3</sub> 9.2 | CH<sub>3</sub>CO 27.2

Mol.-Gew. 163 \*\*\*) , 155<sup>+) ; Äquiv.-Gew. 155<sup>+) ;</sup></sup>

\*) Aus Cyclohexan umkristallisiert, i. Hochvak. sublimiert.

\*\*) In Anisol bei 20°.

\*\*\*) Ebullioskopisch in Benzol.

+) Aus dem Massenspektrum.

++) Potentiometrische Titration in Wasser.

<sup>14)</sup> Alle Schmp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert.

*N*-Acetyl-limocin-methyläther (**16b**): Zu einer Suspension von 200 mg **16a** in Methanol/Äther (1 : 8) gab man überschüssige äther. Diazomethanlösung (worauf alles in Lösung ging), verdampfte nach 2 Stdn. das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den öligen, braunen Rückstand in 5 ccm heißem Benzol auf. Das auskristallisierte und das aus der Mutterlauge mit Petroläther gefällte **16b** (insgesamt 150 mg) wurden zusammen bei 120° i. Hochvak. sublimiert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 133–134°. **16b** ist in Wasser gut, in Methanol mäßig löslich.

$C_8H_{11}NO_3$  (169.2) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 O 28.37 1  $CH_3O$  18.4  
Gef. \*) C 56.85 H 6.58 N 8.17 O 28.15  $CH_3O$  18.6  
Mol.-Gew. 169 (massenspektrometrisch)

\*) I. Hochvak. bei 120° sublimiert.

*N*-Acetyl-limocin (**16a**) aus Limocrocin (**20**): 500 mg **20** erhitzte man mit 8 ccm Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 150°, dampfte die tiefrote Lösung samt Niederschlag i. Vak. ein und extrahierte den Rückstand mit siedendem Methanol. Das Ungelöste, das mit konz. Schwefelsäure keine Polyenreaktion (Blaufärbung) gab, wurde verworfen. Die Methanollösung versetzte man mit dem doppelten Vol. Wasser, filtrierte den Niederschlag (A) ab, engte das Filtrat i. Vak. ein und vereinigte die ausgefallenen braunroten Schmierer mit A. Die gelbliche Restlösung verdampfte man i. Vak. zur Trockne und extrahierte den Rückstand zweimal mit je 30 ccm Cyclohexan, aus dem durch IR-Spektrum identifiziertes **16a** (82 mg) mit Schmp. 164–165° auskristallisierte.

Die mit überschüssiger äther. Diazomethanlösung versetzte Methanollösung von A verdampfte man nach 24 Stdn. i. Vak. und chromatographierte den Rückstand aus Chloroform an Aluminiumoxid II. Aus den dabei angefallenen gelben Fraktionen, die im sichtbaren Gebiet keine charakteristische Absorption zeigten, ließen sich keine definierten Abbauprodukte gewinnen. [130/69]