sind ab 5 µg neben 10^5-fachen Überschüssen anderer Übergangsmetalle möglich.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

MAX ZIEGLER, HORST WINKLER und LÜDER ZIEGELER

Eingegangen am 25. Februar 1965

Identität von Tenuifolsäure mit Senegenin
Über Triterpene, XVI[1])

Aus dem Saponingemisch von *Bredemeyera floribunda* Willd. hatten TSCHESCHE und SEN GUPTA[2]) durch Hydrolyse mit Salzsäure neben Bredemolsäure[3a, b]) eine weitere Triterpencarbonsäure erhalten, die den Namen Tenuifolsäure erhielt und die Zusammensetzung $C_{30}H_{44-64}O_8$ haben sollte. Der hohe Sauerstoffgehalt war auffallend, um so mehr, als es sich nur um eine Dicarbonsäure handelte. Kürzlich zeigten DUGAN, DE MAYO und STARRATT[4]), daß in überraschender Weise Senegenin, gewonnen durch Hydrolyse des Saponins von *Polygala senega*, Chlor enthält und ihm die Summenformel $C_{30}H_{45}ClO_6$ zukommt. Sie sprachen die Vermutung aus, daß dies bei der Tenuifolsäure vielleicht auch der Fall sein könnte. Wir haben daraufhin beide Verbindungen in Form der Diacetate verglichen: Tenuifolsäure-diacetat Schmp. 239—242°, Senegenin-di-acetat Schmp. 242—245°, Mischschmelzpunkt 239—242°. Die IR-Spektren, aufgenommen in KBr, erwiesen sich als vollkommen identisch. In der optischen Drehung bestand zu den Angaben von DUGAN u. Mitarb.[4]) eine Diskrepanz. Diese beobachteten $(\alpha)_D^{20} = +29°$ (Meth.), wir fanden jetzt $(\alpha)_D^{20} = +24{,}7°$ (Meth.), gegenüber früher $(\alpha)_D^{20} = +46°$. Ferner konnte jetzt von der Tenuifolsäure auch ein Acetonid vom Schmp. 278° erhalten werden, das beim Erhitzen mit Essigsäure Tenuifolsäure zurück ergab. Auch die R_f-Werte in verschiedenen Lösungsmittelsystemen bei der Dünnschichtchromatographie (auf Kieselgel G der Firma E. Merck, Darmstadt) als auch die Anfärbung bei Verwendung von Chlorsulfonsäure zeigten keine signifikanten Unterschiede. Als Lösungsmittel wurden hierbei benutzt: n-Butanol/2n wäßr. Ammoniak (die wäßr. Phase als stationäre, die organische als mobile Phase), Aceton/Di-isopropyläther (2:5) sowie Benzol/Methanol (3:1). Tenuifolsäure ist daher mit Senegenin identisch[5]) und auch die Tenuigenine A und B aus Polygala tenuifolia Willd.[6]) dürften diese Säure enthalten. Der Name Tenuifolsäure kann daher zugunsten der älteren Bezeichnung Senegenin entfallen.

Ferner wurde aus dem Hydrolysenansatz von uns auch die sowohl von DUGAN u. Mitarb.[4]) sowie von S.W. PELLETIER u. Mitarb.[7]) beobachtete Polygalasäure $C_{29}H_{44}O_6$ in Form des Diacetats, Schmp. 246°, $(\alpha)_D^{25} = +24°$ (Meth.) isoliert. Die Polygalasäure stellt ein verändertes Aglykon durch Verlust eines C-Atoms dar, das aus Senegenin unter den Hydrolysebedingungen abgespalten wird. Bei längerem Erhitzen von Senegenin mit 2n Schwefelsäure konnten wir fast nur noch Polygalasäure isolieren. Daß der Chlorgehalt im Senegenin schon im Aglykon des Saponins vorhanden ist, erscheint nicht unmöglich, doch müssen weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage vorgenommen werden.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn

RUDOLF TSCHESCHE und HELLMUT STRIEGLER[8])

Eingegangen am 25. Februar 1965

[1]) TSCHESCHE, R., u. U. AXEN: Naturwissenschaften **51**, 359 (1964). — [2]) TSCHESCHE, R., u. A.K. SEN GUPTA: Chem. Ber. **93**, 1903 (1960). — [3]) TSCHESCHE, R., E. HENCKEL u. G. SNATZKE: a) Tetrahedron Letters **10**, 613 (1963); — b) Liebigs Ann. Chem. **676**, 175 (1964). — [4]) DUGAN, J.J., P. DE MAYO u. A.N. STARRATT: Canad. J. Chem. **42**, 491 (1964); — Proc. Chem. Soc. **8**, 264 (1964); — Tetrahedron Letters **37**, 2567 (1964). — [5]) Wir danken Herrn Prof. DE MAYO, University of Western Ontario, London, Can., vielmals für die Überlassung seiner Substanzproben. — [6]) CHOU, T. Q., J.H. CHU u. P.F. MEI: J. Am. Pharm. Assoc. **36**, 261 (1947). — [7]) PELLETIER, S.W., N. ADITYACHAUDHURY, M. TOMASZ, J.J. REYNOLDS u. R. MECHOULAM: Tetrahedron Letters **41**, 3065 (1964). — [8]) STRIEGLER, H.: Diss. Bonn 1965.

Über neue Acetylenverbindungen mit organosubstituiertem Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Bei der Umsetzung der Tetra-Chloride der Elemente Silicium, Germanium und Zinn (1/60 Mol in 25 ml abs. Äther) mit Cyclohexylacetylenlithium (1/10 Mol in 100 ml abs. Äther) unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff bei 0° C wurden neue Cyclohexylacetylenverbindungen vom Typ $(R—C{\equiv}C)_4Me$ erhalten.

Die entsprechende Cyclohexylacetylenverbindung vom Blei konnte durch Umsetzung von Cyclohexylacetylenlithium (1/9 Mol in 130 ml abs. Tetrahydrofuran) mit Rubidiumhexachloroplumbat (1/40 Mol) bei Zimmertemperatur dargestellt werden.

Tabelle. *Physikalische Eigenschaften und Analysenergebnisse*

Verbindung	Smp.	—C≡C—	Ausbeute	Analysen						Mol-Gew.	
				% C		% H		% Me			
	°C	cm^{-1}	%	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$(C_6H_{11}CC)_4Si$	141	2170	44,9	84,1	83,9	9,7	9,7	6,1	6,0	465	437
$(C_6H_{11}CC)_4Ge$	146	2170	31,5	76,7	76,7	8,8	8,8	14,5	14,6	501	488
$(C_6H_{11}CC)_4Sn$	130	2170	44,3	70,2	69,6	8,1	8,3	21,7	21,5	547	529
$(C_6H_{11}CC)_4Pb$	~94 Z*)	2150	22,5	60,4	58,8	6,9	6,6	32,6	32,2	635	617

*) Z = Zersetzung.

Während die Reaktionsgemische der Silicium-, Germanium- und Zinn-Verbindungen mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung zersetzt werden konnten, mußte das Reaktionsgemisch der Bleiverbindung unzersetzt aufgearbeitet werden.

Die physikalischen Eigenschaften und die Analysenergebnisse der neuen Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Untersuchungen insbesondere über das chemische Verhalten der neuen Substanzen werden fortgesetzt.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. HARTMANN und K. MEYER

Eingegangen am 3. März 1965

Die enzymatische Synthese von 6-Phosphoglucosaminsäure

Es wurde bisher angenommen, daß die Spezifität der Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase nur auf Glucose-6-phosphat beschränkt ist. Wir konnten nachweisen, daß chromatographisch reines Glucosamin-6-phosphat[1]) mit Nicotinamidadenindinucleotid-phosphat (NADP) durch gereinigte Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase zu 6-Phosphoglucosaminsäure umgesetzt wird. Das Enzympräparat enthielt keine Glucosamin-6-phosphatdesaminaseaktivität. Für die enzymatische Umsetzung von Glucosamin-6-phosphat zu 6-Phosphoglucosaminsäure wurde eine Michaelis-Konstante von $4{,}8 \cdot 10^{-2}$ M gefunden. Die Michaelis-Konstante für NADP bei gleicher Reaktion betrug $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ M. Die enzymatische Dehydrierung von Glucosamin-6-phosphat zu 6-Phosphoglucosaminsäure wird ebenfalls wie bei Glucose-6-phosphat als Substrat durch Phosphat gehemmt, die Inhibitor-Konstante für die Phosphathemmung beträgt $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ M. Die 6-Phosphoglucosaminsäure wurde chemisch durch Bromoxydation oder katalytische Oxydation an Palladium-Kohle aus Glucosamin-6-phosphat und anschließender chromatographischer Reinigung als Bariumsalz analysenrein erhalten. Durch Ionenaustauschchromatographie kann die ninhydrinpositive 6-Phosphoglucosaminsäure von Glucosamin-6-phosphat abgetrennt werden. Während Glucosamin-6-phosphat von der Kationenaustauschersäule (DOWEX 50 W × 8) zurückgehalten wird und erst nach längerem Eluieren mit Wasser erscheint, läßt sich die 6-Phosphoglucosaminsäure schon in den ersten Fraktionen durch die Ninhydrinreaktion nachweisen. Die synthetisch dargestellte 6-Phosphoglucosaminsäure erwies sich sowohl mit der säulenchromatographischen Methodik als auch papierchromatographisch als identisch mit der auf enzymatischem Wege dargestellten Substanz. Die R_F-Werte wurden durch aufsteigende Papierchromatographie in einem Trichloressigsäure-Gemisch (20%ige Trichloressigsäure—25%ige Ammoniaklösung—Isopropanol—Wasser — 40:0,6:142:18) auf Chromatographiepapier 2043b Mgl (Schleicher u. Schüll) bei 2 bis 4° C erhalten. (R_F-Werte: Glucosamin-6-phosphat 0,31, 6-Phosphoglucosaminsäure 0,20.) Die durch potentiometrische Titration gewonnenen scheinbaren Dissoziations-Konstanten (K') der 6-Phosphoglucosaminsäure (pK_1': 3,40;