

HANS BROCKMANN und HANS BROCKMANN JR.

Rhodomycine, VI¹⁾; Antibiotica aus Actinomyceten, XLVII¹⁾ **ϵ -Rhodomycinon**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 24. April 1961)

ϵ -Rhodomycinon, das nach einem neuen Verfahren aus Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Gemischen abgetrennt wurde, hat die Bruttoformel $C_{22}H_{20}O_9$ und verwandelt sich bei kurzem Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von zwei Moll. Wasser in Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon. Dieses läßt sich durch Hydroxylierung mit Mangandioxyd in η -Iso-pyrrromycinon überführen. — Aus ϵ -Rhodomycinon entsteht durch katalytische Hydrierung ζ -Rhodomycinon und aus diesem durch längeres Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Dehydrierung des Reaktionsproduktes eine Verbindung, die mit einem aus β -Rhodomycinon erhaltenen „ β -Rhodomycinon-HJ-Produkt“ identisch ist. — An Hand dieser und anderer Befunde wird für ϵ -Rhodomycinon und ζ -Rhodomycinon eine Konstitutionsformel abgeleitet.

Aus einem von *Str. purpurascens* produzierten Gemisch verschiedener Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone wurde vor einiger Zeit neben β -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon ein roter, ϵ -Rhodomycinon genannter Farbstoff abgetrennt, der sich durch sein Absorptionsspektrum als Derivat des 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinons zu erkennen gab²⁾. IR-Spektrum und Methoxygehalt zeigten die Anwesenheit einer Carbomethoxygruppe, Kuhn-Roth-Oxydation und Permanganatabbau zu Propionsäure ließen auf Vorliegen einer Äthylgruppe schließen. Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung¹⁾ über ϵ -Iso-rhodomycinon und ζ -Iso-rhodomycinon berichten wir im folgenden über die Konstitutionsermittlung des ϵ -Rhodomycinons³⁾, die gleichzeitig auch zur Aufklärung des ζ -Rhodomycinons geführt hat.

Ausgangsmaterial zur Gewinnung von ϵ -Rhodomycinon war ein Gemisch von Rhodomycinonen und Iso-rhodomycinonen, das man aus Mycel und Kulturlösung eines submers gewachsenen *Str. purpurascens*-Stammes isoliert hatte. Es zeigte im Ring-Papierchromatogramm (Tetralin/Eisessig/Wasser, 10:10:1) sechs Zonen, von denen jede ein gelbrotes Rhodomycinon und ein violettrotes Iso-rhodomycinon enthielt. Eine Trennung der in jeder Zone enthaltenen Farbstoffpaare gelingt unter diesen Bedingungen nicht; man erkennt das jeweilige Iso-rhodomycinon lediglich an einem karmoisinroten inneren Rand jeder Zone.

Um Gemische wie unser Ausgangsmaterial präparativ zunächst einmal in die verschiedenen, durch kleine griechische Buchstaben gekennzeichneten, Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paare zu zerlegen, hat man sie bisher aus Benzol an Kieselgelsäulen chromatographiert. Bis sich dabei die Zonen sauber getrennt haben, können 15 bis

¹⁾ V. und XLVI. Mittel.: H. BROCKMANN und P. BOLDT, Chem. Ber. 94, 2174 [1961].

²⁾ H. BROCKMANN und B. FRANCK, Chem. Ber. 88, 1792 [1955].

³⁾ Vorläuf. Mittel.: H. BROCKMANN und H. BROCKMANN JR., Naturwissenschaften 48, 161 [1961].

20 Tage vergehen. Da der gleiche Trenneffekt im Ring-Papierchromatogramm in wenigen Stunden zu erreichen ist, lag es nahe, unter gleichen Bedingungen eine präparative Trennung an der Cellulosesäule zu versuchen, wobei es zweckmäßig erschien, beim papierchromatographisch bewährten Tetralin/Eisessig/Wasser-System das hochsiedende, relativ viskose Tetralin durch Benzol/Ligroin (1 : 3) zu ersetzen. Tatsächlich zeigte sich dieses Verfahren der Adsorption an Kieselgel weit überlegen. An einer 70×4.8 cm-Cellulosesäule konnten wir bis zu 500 mg Farbstoffgemisch innerhalb von 6 Stdn. in die verschiedenen Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paare auftrennen und gewannen so verhältnismäßig schnell ausreichende Mengen eines Gemisches aus ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon.

Die Trennung der beiden Partner eines Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paares gelang zuerst⁴⁾ durch Verteilungschromatographie a) an Cellulose (Butanol-Dibutyläther/Pufferlösung pH 12.75) oder b) an Kieselgel (Morpholin-Benzol-Formamid, 1 : 3 : 3). Nachteilig war dabei die starke Basizität der Lösungsmittelsysteme, die den Farbstoffen schaden kann; ferner bei a) die geringe Kapazität der Cellulosesäule und bei b) die mit dem genannten Lösungsmittelsystem schwierige Handhabung der Kieselgelsäulen.

Für unser ϵ -Rhodomycinon/ ϵ -Iso-rhodomycinon-Gemisch haben wir daher nach anderen Trennungsmöglichkeiten gesucht. Die erste, noch unvollkommene fand sich, als man das Gemisch aus Benzol/Ligroin (1 : 1) an schwach aktiviertem, saurem Kieselgel adsorbierte⁵⁾. Dabei kam es zwar nicht zu einer vollständigen Trennung, aber es bildete sich eine Zone, deren unterer Rand reines ϵ -Rhodomycinon und deren oberer reines ϵ -Iso-rhodomycinon enthielt, während im mittleren Teil ein Gemisch beider Farbstoffe vorlag. Fraktionierte Elution unter spektroskopischer Kontrolle lieferte bei Einsatz von 1.3 g Gemisch etwa 360 mg reines ϵ -Rhodomycinon, die für die Konstitutionsaufklärung ausreichten; außerdem eine annähernd gleichgroße Menge an ϵ -Iso-rhodomycinon. Der Rest wurde als Gemisch zurückgewonnen.

Ein weit besseres Ergebnis erhielten wir bei der Chromatographie an Polyamidpulver (BASF, Versuchsprodukt PP 15 Sp)⁶⁾ aus Methanol/7-proz. wäBr. Pyridin (2 : 1). Ist dabei der pH des Lösungsmittels genau 8.85, so bildet ϵ -Rhodomycinon eine rote und ϵ -Iso-rhodomycinon eine darüber liegende, gut abgesetzte, blaviolette Zone. Da man dieses Verfahren auf die anderen Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paare übertragen kann, ist es nunmehr möglich, auch komplizierte Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Gemische dadurch vollständig zu zerlegen, daß man sie zunächst an Cellulose (Ligroin/Benzol/Eisessig/Wasser, 15 : 5 : 20 : 2) in die α -, β -, γ - usw. Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paare aufteilt und anschließend jedes Paar an der Polyamidsäule trennt.

Ein spektroskopischer Vergleich unseres chromatographisch einheitlichen, bei 210° schmelzenden ϵ -Rhodomycinons mit dem früher beschriebenen Präparat vom Schmp. 185° ²⁾ hat gezeigt, daß dieses — bedingt durch damals noch unzureichende Trennungsvorgänge — nicht frei von Beimengungen anderer Rhodomycinone war. Dies macht verständlich, daß die C,H-Werte unseres neuen Präparates etwas höher liegen. Sie

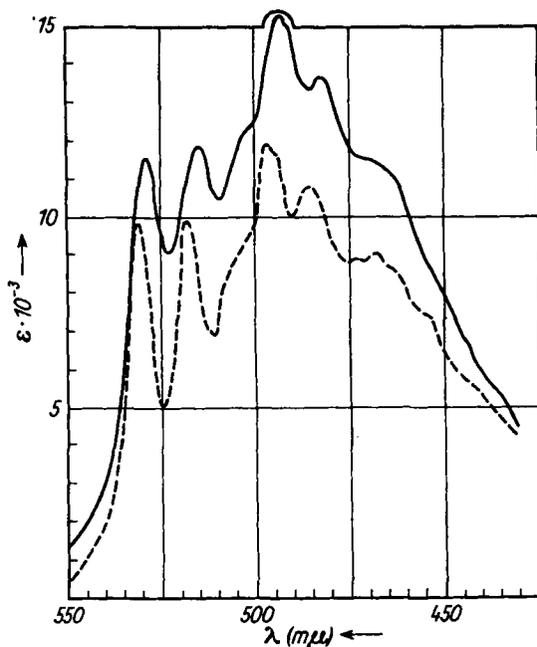
4) P. BOLDT, Dissertat. Univ. Göttingen 1958.

5) H. BROCKMANN JR., Diplomarb. Univ. Göttingen 1960.

6) Dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sind wir für die Überlassung dieses Präparates zu Dank verpflichtet.

passen gut auf $C_{22}H_{20}O_9$, wie alle weiteren Befunde gezeigt haben, die Bruttoformel des Farbstoffes.

ϵ -Rhodomycinon ist, wie schon erwähnt, durch sein Absorptionsspektrum (Abbild.) als Derivat des 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinons charakterisiert. Damit war die Funktion von fünf Sauerstoffatomen bekannt. Von den übrigen vier sind zwei Bestandteil einer Carbomethoxygruppe. Die restlichen zwei gehören Hydroxygruppen an, von denen eine mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur nur in geringem Maße acetyliert wird. Denn unter diesen Bedingungen erhielten wir als Hauptprodukt ein kristallisiertes, gelbes ϵ -Rhodomycinon-tetraacetat mit einer Hydroxylbande bei 2.80μ (Tetrachlorkohlenstoff).

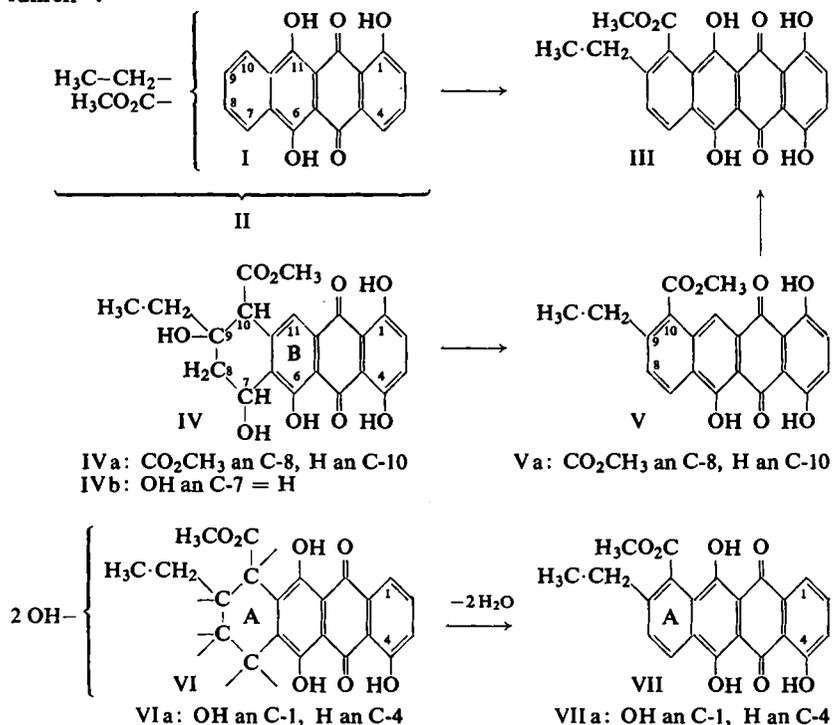


Absorptionsspektren in Cyclohexan.

ϵ -Rhodomycinon —, Lage der Maxima in $m\mu$: 529, 515, 493, 483;
1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon - - - -, Lage der Maxima in $m\mu$: 530, 517, 495, 483

ϵ -Rhodomycinon ist isomer mit ϵ -Pyrrromycinon (IV) und diesem im Absorptionsspektrum sehr ähnlich. Ebenso wie ϵ -Rhodomycinon hat ϵ -Pyrrromycinon a) eine schwer acetylierbare Hydroxygruppe, liefert b) bei Permanganatoxydation Propionsäure und verliert c) wie weiter unten ausführlich erörtert, bei katalytischer Hydrierung eine Hydroxygruppe; eine Ähnlichkeit, die nahelegte, die bei der Konstitutionsermittlung des ϵ -Pyrrromycinons bewährten Verfahren auch zur Strukturaufklärung des ϵ -Rhodomycinons anzuwenden. Eines dieser Verfahren besteht darin, den Farbstoff kurz mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig zu erwärmen. Aus ϵ -Pyrrromycinon entsteht dabei unter Abspaltung von zwei Moll. Wasser und Aromatisierung von Ring A das η -Pyrrromycinon (V). In gleicher Weise läßt sich, wie wir fanden⁵⁾, ϵ -Iso-rhodomycinon

in das mit η -Iso-pyrrromycinon (III) identische Bisanhydro- ϵ -iso-rhodomycinon überführen⁷⁾.



Als wir nun unser ϵ -Rhodomycinon unter den gleichen Bedingungen mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig behandelten, erhielten wir in guter Ausbeute eine kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 210° , die ihrer Bruttoformel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7$ nach zwei Moll. Wasser weniger enthielt als das Ausgangsmaterial und daher *Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon* genannt wurde. Ihr Absorptionsspektrum in Cyclohexan, Piperidin und konz. Schwefelsäure ist dem des 1.6.11-Trihydroxy-tetracen-9-ones (I) so ähnlich, daß sie damit als Derivat dieser Verbindung gekennzeichnet ist. Da sie sich von I durch den Besitz einer Carbomethoxy- und Äthylgruppe unterscheidet, konnte ihr zunächst die Teilformel II zugeschrieben werden.

Aufklärung über die Stellung der Äthyl- und Carbomethoxygruppe brachte die vorsichtige Oxydation mit Mangandioxyd in konz. Schwefelsäure, durch die es gelang, eine vierte α -Hydroxygruppe in das Tetracen-9-onesystem einzuführen. Das Reaktionsprodukt, eine kristallisierte, dunkelrote Verbindung vom Schmp. 229° , konnten wir durch Misch-Schmp., Absorptions- und IR-Spektrum sowie durch R_F -Werte als η -Iso-pyrrromycinon (III) identifizieren.

η -Iso-pyrrromycinon entsteht, wenn man in η -Pyrrromycinon (V) durch Mangandioxyd-Oxydation eine vierte α -Hydroxygruppe einführt⁸⁾, und hat daher die Kon-

⁷⁾ Beschrieben bei H. BROCKMANN und P. BOLDT¹⁾.

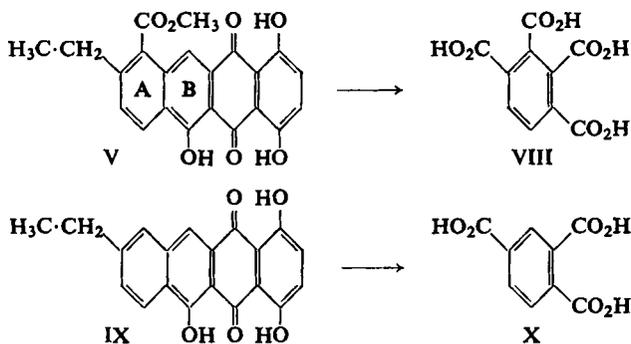
⁸⁾ H. BROCKMANN und W. LENK, Chem. Ber. 92, 1880 [1959].

stitution III. Da es in gleicher Weise aus Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon gewonnen werden kann, muß dieses die Formel VII oder VIIa haben.

Durch seine Überführung in η -Iso-pyrrromycinon wird ϵ -Rhodomycinon strukturell mit den ebenfalls zu den Streptomycetenfarbstoffen gehörenden Pyrrromycinonen verknüpft. Deshalb scheint es angebracht, kurz auf Ergebnisse der Pyrrromycinon-Chemie einzugehen, die bisher ohne experimentelle Angaben veröffentlicht sind.

Für ϵ -Pyrrromycinon, den Chromophor des Pyrrromycins⁹⁾ und der Cinerubine A und B¹⁰⁾, wurde zunächst die Formel IVa abgeleitet^{9,10)} und für η -Pyrrromycinon Va. Auf Nachbarstellung der Carbomethoxy- und Äthylgruppe wurde geschlossen, weil η -Pyrrromycinon schwer verseifbar ist⁹⁾. Und für die Stellung der Carbomethoxygruppe an C-8 schien das Verhalten des ζ -Pyrrromycinons bei der Decarboxylierung zu sprechen. Daß die Carbomethoxygruppe jedoch nicht an C-8, sondern an C-10 steht, ergab sich bald darauf aus der Untersuchung eines roten, zunächst als Rutilantinon bezeichneten Streptomycetenfarbstoffes¹¹⁾. Für das durch Abspaltung von zwei Moll. Wasser aus Rutilantinon entstehende Bisanhydro-rutilantinon wurde die Formel V ermittelt, wobei eine wichtige Rolle der Nachweis spielte, daß Bisanhydro-rutilantinon durch Kaliumpermanganat zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (VIII) abgebaut wurde. Für Rutilantinon ergab sich die Formel IV¹¹⁾.

Eine in Anlehnung an diese Arbeit durchgeführte, im Versuchsteil beschriebene Oxydation des η -Pyrrromycinons hat ebenfalls Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) geliefert, und ein eingehender Vergleich hat dann vollends sichergestellt, daß Bisanhydro-rutilantinon mit η -Pyrrromycinon und Rutilantinon mit ϵ -Pyrrromycinon identisch ist¹²⁾.



Daß die Äthylgruppe des η -Pyrrromycinons β -ständig zu Ring B ist, wurde zuerst durch Überführung von ϵ -Iso-rhodomycinon in η -Iso-pyrrromycinon bewiesen¹³⁾. Um dieses Ergebnis auch noch auf anderem Wege zu sichern, haben wir das aus ζ - und η -Pyrrromycinon zugängliche Descarbomethoxy- η -pyrrromycinon (IX) mit konz.

⁹⁾ H. BROCKMANN und W. LENK, Chem. Ber. 92, 1904 [1959].

¹⁰⁾ L. ETLINGER, E. GÄUMANN, R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, F. KRADOLFER, L. NEIPP, V. PRELOG, P. REUSSER und H. ZÄHNER, Chem. Ber. 92, 1867 [1959].

¹¹⁾ W. D. OLLIS, I. O. SUTHERLAND und J. J. GORDON, Tetrahedron Letters [London] Nr. 16, 17 [1959].

¹²⁾ H. BROCKMANN, H. BROCKMANN JR., J. J. GORDON, W. KELLER-SCHIERLEIN, W. LENK, W. D. OLLIS, V. PRELOG und I. O. SUTHERLAND, Tetrahedron Letters [London] Nr. 8, 25 [1960].

¹³⁾ H. BROCKMANN und P. BOLDT, Naturwissenschaften 47, 134 [1960]; P. BOLDT, Dissertat. Univ. Göttingen 1958.

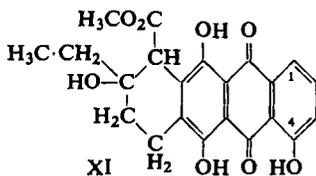
Salpetersäure oxydiert. Dabei erhielten wir in Form ihres Anhydrides die Benzoltricarbonsäure-(1.2.4) (X) und damit die erwünschte Bestätigung für die β -Stellung der Äthylgruppe¹⁴⁾.

Unser Ergebnis, daß Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon nach VII oder VIIa zu formulieren ist, führte für ϵ -Rhodomycinon zu den Teilformeln VI bzw. VIa. Ihre beiden ausgeklammerten Hydroxygruppen sind diejenigen, die beim Übergang in Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon in Form von Wasser abgespalten werden und daher Ring A angehören müssen.

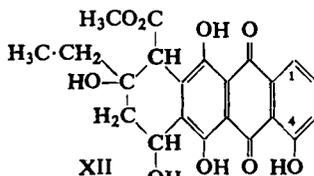
Wie schon erwähnt, wird ϵ -Rhodomycinon durch Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur vorzugsweise in ein Tetraacetat mit einer Hydroxygruppe verwandelt. Der Schluß, daß diese tertiär ist, konnte durch eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Acetylierung des ζ -Pyrromycinons (IVb) bestätigt werden, bei der dessen tertiäres Hydroxyl ebenso träge reagierte.

Nach VI bzw. VIa können nur C-9 und C-10 Träger einer tertiären Hydroxygruppe sein. Da bei der Permanganat-Oxydation des ϵ -Rhodomycinons leicht Propionsäure entsteht²⁾, darf man annehmen, daß die tertiäre Hydroxygruppe zu C-9 gehört.

Über die Stellung der zweiten Hydroxygruppe, für die nur C-7 und C-8 in Betracht kamen, hat die in Triäthanolamin/Äthanol durchgeführte katalytische Hydrierung des ϵ -Rhodomycinons Auskunft gegeben. Dabei erhielten wir eine kristallisierte Verbindung $C_{22}H_{20}O_8$, die eine Hydroxygruppe weniger enthält als das Ausgangsmaterial. Sie lieferte mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur ein kristallisiertes Triacetat mit einer Hydroxylbande bei $2,80 \mu$ (Tetrachlorkohlenstoff). Sie enthält demnach noch die tertiäre Hydroxygruppe des ϵ -Rhodomycinons und ebenso dessen drei phenolische α -Hydroxygruppen, denn ihr Absorptionsspektrum ist in Chloroform dem des ϵ -Rhodomycinons gleich. Durch die Hydrierung wird also die sekundäre Hydroxygruppe aus Ring A abgespalten. Während dieser Verlust in Chloroform spektroskopisch nicht in Erscheinung tritt, ist das in Piperidin deutlich der Fall. Denn hier liegen die langwelligen Absorptionsmaxima des Hydrierungsproduktes um 7μ kürzerwellig als beim ϵ -Rhodomycinon. Eine solche hypsochrome Verschiebung ist nur zu erwarten, wenn die hydrogenolytisch abspaltbare Hydroxygruppe dem aromatischen System benachbart an C-7 steht. Damit ergibt sich für das Hydrierungsprodukt Formel XI oder XIa und für ϵ -Rhodomycinon XII oder XIIa, von denen wir XI bzw. XII vorziehen, weil sie, wie unten gezeigt, mit der Acetathypothese besser in Einklang stehen.



XIa: OH an C-1, H an C-4



XIIa: OH an C-1, H an C-4

Das Hydrierungsprodukt schmilzt höher und ist viel schwerer löslich als alle bisher bekannten Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone. Wie sich herausstellte, stimmt

¹⁴⁾ H. BROCKMANN und H. BROCKMANN JR., Naturwissenschaften 47, 135 [1960].

es im Schmp., Misch-Schmp., Absorptions- und IR-Spektrum, Analysenzahlen und R_F -Werten mit einem aus *Str. purpurascens*-Kulturen isolierten ζ -Rhodomycinon¹⁵⁾ überein. Da beide Präparate somit identisch sind, stehen für ζ -Rhodomycinon die Formeln XI und XIa zur Diskussion, von denen XI der Acetathypothese nach plausibler ist.

Nach XII bzw. XIIa stimmt ϵ -Rhodomycinon in der Konstitution seines Ringes A mit ϵ -Pyrromycinon (IV) und ϵ -Iso-rhodomycinon¹⁾ überein. Daß aus einem Ring dieser Struktur die C-7-Hydroxygruppe durch Hydrierung abspaltbar und dies durch eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima in Piperidin erkennbar ist, hat man zuerst beim ϵ -Iso-rhodomycinon festgestellt¹⁾, bei dem die in XII bzw. XIIa angegebene Stellung der Ring A-Hydroxygruppen kürzlich durch das kernmagnetische Resonanzspektrum bestätigt wurde¹⁶⁾.

Bevor wir ϵ -Rhodomycinon in Triäthanolamin/Äthanol hydrierten, haben wir dieses Verfahren beim ϵ -Pyrromycinon ausprobiert, dessen kernmagnetisches Resonanzspektrum inzwischen ebenfalls bekräftigt hat, daß die beiden Hydroxygruppen in Ring A so angeordnet sind wie in IV. Das dabei gewonnene Hydrierungsprodukt ließ sich chromatographisch in η -Pyrromycinon und — der Menge nach überwiegend — in ζ -Pyrromycinonsäure trennen, die durch Diazomethan in ζ -Pyrromycinon übergeführt und so identifiziert wurde.

Das basische Lösungsmittel wirkt demnach in zweierlei Weise. In der Hauptsache verseift es, offenbar schon vor der Abspaltung des C-7-Hydroxyls, die Carbomethoxygruppe. Und in geringerem Umfange katalysiert es andererseits die zur Aromatisierung von Ring A führende Eliminierung von zwei Moll. Wasser. In dem dabei entstehenden η -Pyrromycinon (V) ist die Carbomethoxygruppe coplanar mit der benachbarten Äthylgruppe und aus sterischen Gründen daher schwerer verseifbar als im ϵ -Pyrromycinon, in dem die beiden Gruppen nicht in einer Ebene liegen.

Im Gegensatz zum ϵ -Pyrromycinon wurde bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Hydrierung des ϵ -Iso-rhodomycinons und ϵ -Rhodomycinons die Carbomethoxygruppe durch das basische Lösungsmittel nicht angegriffen, und vergleichende Versuche haben bestätigt, daß ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon schwerer verseifbar sind als ϵ -Pyrromycinon. Da es nahelag, diesen Unterschied auf eine sterische Hinderung von seiten der C-11-Hydroxygruppe der Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone zurückzuführen, haben wir die größere Verseifungsgeschwindigkeit des ϵ -Pyrromycinons als ersten Hinweis dafür angesehen, daß an C-11 dieses Farbstoffes keine Hydroxygruppe steht¹⁴⁾. Den eindeutigen Beweis, daß dies zutrifft und die Hydroxygruppe des Ringes B zu C-6 gehört, hat kürzlich die Synthese des Descarbomethoxy- η -pyrromycinons erbracht¹⁷⁾.

Zum Schluß soll kurz erörtert werden, wie die Pyrromycinone und Rhodomycinone in der Zelle aufgebaut werden könnten, wenn dieser Aufbau der Acetathypothese von

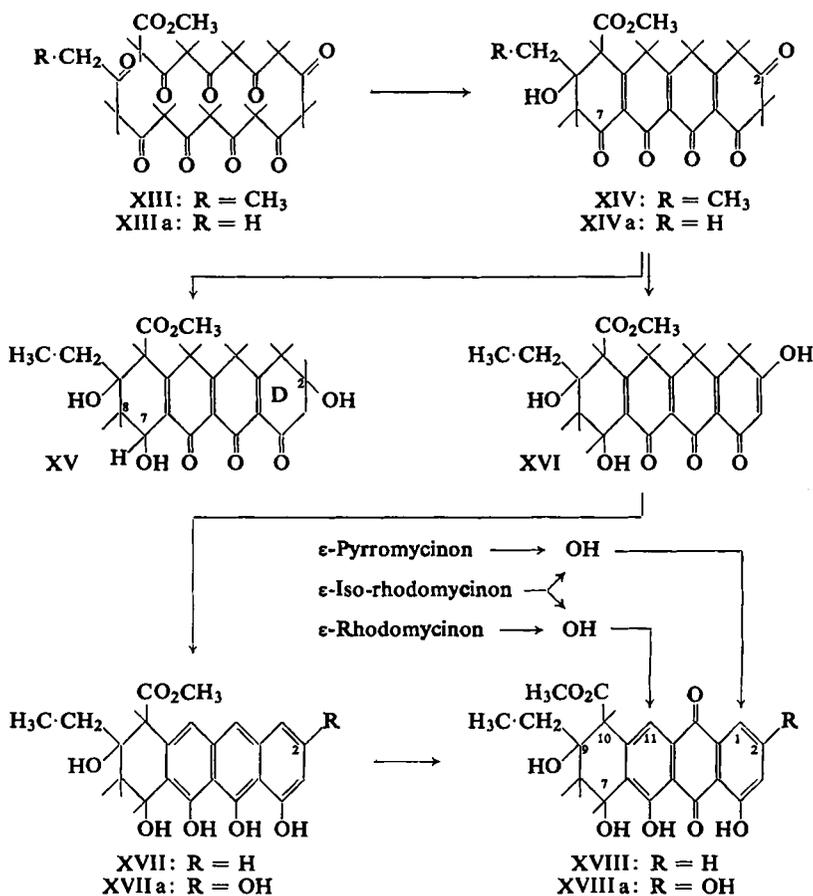
¹⁵⁾ P. BOLDT, Dissertat. Univ. Göttingen 1958; hier als ϵ_1 -Rhodomycinon bezeichnet.

¹⁶⁾ Diese Messungen wurden freundlicherweise von Herrn J. SHOOLERY und LEROY F. JOHNSON im Laboratorium der Varian Associates durchgeführt und werden an anderer Stelle veröffentlicht.

¹⁷⁾ W. D. OLLIS, I. O. SUTHERLAND und P. L. VEAL, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 349.

A. J. BIRCH entspricht¹⁸⁾. Ihr zufolge könnte aus zehn Acetat-Einheiten zunächst das Polyketon XIII a und daraus durch weitere Kondensation das tetracyclische Zwischenprodukt XIV a gebildet werden. In diesem Fall müßte die Äthylgruppe der Farbstoffe im Verlauf der Biosynthese durch Methylierung der Methylgruppe von XIII a, XIV a oder einem Folgeprodukt entstehen. Demgegenüber haben W. D. OLLIS und Mit-arbb.¹⁹⁾ kürzlich gezeigt, daß bei der Biosynthese des ϵ -Pyrrromycinons dessen Äthylgruppe aus einer Propionat-Einheit hervorgehen kann und daher das aus einer Propionat-Einheit und neun Acetat-Einheiten aufgebaute Polyketon XIII als Vorprodukt angenommen.

Durch Reduktion der beiden Carbonyl-Sauerstoffatome an C-2 und C-7 würde aus XIV die Verbindung XV und daraus durch Wasserabspaltung aus Ring D sowie Enolisierung der übrigen drei Carbonylgruppen das Chryszin-anthranol-Derivat



¹⁸⁾ Bereits früher⁷⁾ wurde gezeigt, daß auch die erste ϵ -Pyrrromycinformel mit der Acetat-hypothese in Einklang steht.

¹⁹⁾ W. D. OLLIS, I. O. SUTHERLAND, R. C. GODNER, J. J. GORDON und G. A. MILLER, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 347.

XVII hervorgehen. Da Chrysozin-anthranol durch Luftsauerstoff leicht zu Chrysozin (1.8-Dihydroxy-anthrachinon) oxydiert wird, sollte in gleicher Weise XVII leicht zu XVIII werden. Eine Verbindung dieser Konstitution, das Aklavinon, wurde vor kurzem aus *Streptomyces*-Stämmen isoliert²⁰⁾.

Aklavinon (XVIII) kann man als Stammverbindung der Pyrromycinone, Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone auffassen. Denn seine Hydroxylierung an C-1 würde zum ϵ -Pyrromycinon, an C-11 zum ϵ -Rhodomycinon, an C-1 und C-11 zum ϵ -Iso-rhodomycinon führen. Ein Ergebnis, an dem sich nichts ändert, wenn diese Hydroxylierungen bereits bei einer Vorstufe des Aklavinons (z. B. XIV oder XV) stattfinden. Entstehen die Farbstoffe in dieser Weise aus Aklavinon oder einer seiner Vorstufen, so sollten alle an den drei Asymmetrie-Zentren C-7, C-9 und C-10 die gleiche Konfiguration haben. Ob das der Fall ist, muß noch geprüft werden. Eine Möglichkeit dafür geben Reaktionen, mit denen nacheinander die Asymmetrie-Zentren an C-7 und C-9 beseitigt werden können²¹⁾.

Nimmt man an, daß im Zwischenprodukt XIV nur das Carbonyl-Sauerstoffatom an C-7 zur Hydroxygruppe reduziert wird, das Carbonyl-Sauerstoffatom an C-2 enolisiert, und das so gebildete XVI über XVIIa analog weiterreagiert, wie für XV angenommen, so würden Farbstoffe entstehen, die neben zwei, drei oder vier phenolischen α -Hydroxygruppen noch eine Hydroxygruppe an C-2 haben; eine Überlegung, die dazu anregt, bei der Aufarbeitung von Rhodomycinogemischen nach Vertretern dieses Bautyps zu suchen.

Jedem der drei Farbstoffe ϵ -Pyrromycinon, ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon entspricht einer, dem bei sonst gleicher Konstitution die Hydroxygruppe an C-7 fehlt (ζ -Pyrromycinon, ζ -Rhodomycinon, ζ -Iso-rhodomycinon). Diese könnten in der Zelle dadurch entstehen, daß in einem der Zwischenprodukte das Carbonyl-Sauerstoffatom bzw. die Hydroxygruppe an C-7 reaktiv entfernt wird; z. B. aus XV durch H₂O-Eliminierung von C-7 und C-8 und anschließende Hydrierung der entstehenden Doppelbindung.

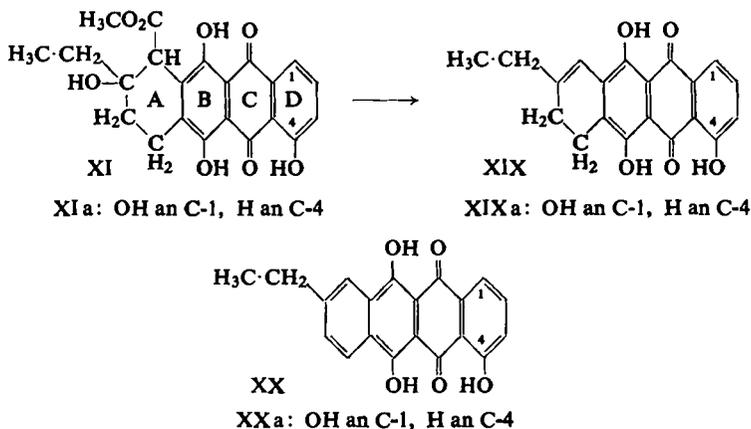
Nach dem Biosynthese-Schema XIII–XVIII verdient, wie schon gesagt, von den beiden zur Diskussion stehenden ϵ -Rhodomycinon-Formeln XII den Vorzug gegenüber XIIa. Diese Folgerung auf chemischem Wege durch Abbau zu beweisen, wird sehr schwer sein. Leichter scheint es, den Beweis durch Synthese zu erbringen. Einen Weg dafür zeigen folgende Befunde.

Aus ζ -Rhodomycinon (XI) bzw. (XIa) haben wir durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig unter Verseifung, Decarboxylierung und Eliminierung von 1 Mol. Wasser eine Verbindung gewonnen, die ihrem Spektrum und ihrer Entstehungsweise nach die Konstitution XIX oder XIXa hat. Der Ring A dieses „ ζ -Rhodomycinon-HBr-Produktes“ läßt sich durch Erhitzen mit Palladiumkohle dehydrieren. Dabei erhielten wir ein rotes Hydroxy-tetracenchinon C₂₀H₁₄O₅ vom Schmp. 206°, dem nach Spektrum und Analyse die Konstitution XX oder XXa zukommt. Dieses Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon ist isomer mit dem auf gleichem Wege früher aus ζ -Pyrromycinon gewonnenen Descarbomethoxy- η -pyrromycinon⁹⁾.

20) J. J. GORDON, L. M. JACKMAN, W. D. OLLIS und I. O. SUTHERLAND, *Tetrahedron Letters* [London] Nr. 8, 28 [1960].

21) H. BROCKMANN und W. LENK, *Naturwissenschaften* 47, 135 [1960].

Durch Synthese des Descarbomethoxy- γ -pyrromycinons wurde vor kurzem bewiesen, daß im ϵ -Pyrromycinon (IV) die Hydroxygruppe des Ringes B, wie angenommen, an C-6 steht¹⁷⁾. In analoger Weise muß sich durch Synthese beweisen lassen,



ob unserem Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon Formel XX oder XXa zuzuschreiben ist, und dementsprechend für ϵ -Rhodomycinon Formel XII oder XIIa gilt. Über diese Synthese werden wir demnächst berichten. Sie ist auch deshalb von Interesse, weil wir fanden, daß Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon identisch ist mit dem aus β -Rhodomycinon durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstehenden β -Rhodomycinon-HJ-Produkt²²⁾.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Werk Elberfeld, und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²³⁾

Verteilungschromatographie eines Rhodomycinongemisches: 8 g eines Gemisches aus Rhodomycinonen und Iso-rhodomycinonen, das, wie früher beschrieben^{1,4)}, aus Mycel und Kulturlösung des *Str. purpurascens*-Stammes P2A gewonnen worden war, wurde an 16 Cellulosesäulen (70 × 4.8 cm) im System Benzol-Ligroin/Eisessig-Wasser (5 : 15/20 : 2) chromatographiert, wobei die Waschflüssigkeit unter 0.4 atü stand. Nach etwa 6 Stdn. waren die Zonen gut voneinander getrennt. Aus den mit Druckluft aus den Chromatogrammrohren herausgepreßten Cellulosesäulen schnitt man die Zonen heraus, eluierte sie mit Chloroform, wusch die Eluate mit Wasser essigsäurefrei und verdampfte sie. Die stärkste Zone (dritte von unten) liefert 1.27 g eines Gemisches aus ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon.

Trennung von ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon

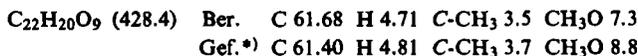
a) *An der Kieselgelsäule:* Eine Lösung von 1.27 g des vorstehenden Gemisches in 2 l Benzol/Ligroin (1 : 1) verteilte man auf 6 Säulen (90 × 4.8 cm) aus schwach aktiviertem, saurem Kieselgel und entwickelte durch Nachwaschen mit Benzol/Ligroin (1 : 1). Dabei bildete sich eine breite Zone, deren oberer, karmoisinroter Teil ϵ -Iso-rhodomycinon, deren unterer, gelbroter ϵ -Rhodomycinon und deren mittlerer ein Gemisch aus beiden enthielt. Die Eluate der drei Zonenteile wurden fraktioniert aufgefangen, spektroskopisch kontrolliert und einge-

²²⁾ H. BROCKMANN und P. BOLDT, *Naturwissenschaften* **44**, 616 [1957].

²³⁾ Alle Schmp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert.

dampft. Ausb. 367 mg ϵ -Rhodomycinon, 340 mg ϵ -Iso-rhodomycinon, 567 mg Gemisch aus ϵ -Rhodomycinon und ϵ -Iso-rhodomycinon.

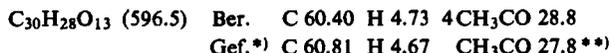
Das amorphe ϵ -Rhodomycinon aus dem Eluat des unteren Zonenteiles wurde nochmals aus Chloroform an aktiviertem, neutralem Kieselgel adsorbiert, wobei es als einheitliche Zone durch die Säule wanderte. Es kristallisierte beim Eindampfen des Eluates und Anspritzen mit Cyclohexan in roten Nadeln vom Schmp. 210°²⁴⁾. Ausb. 323 mg. Mäßig, d. h. bis zu 1–2%, löslich in Aceton, Methanol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther.



*) 8 Stdn. i. Hochvak. bei 85° getrocknet.

b) *An der Polyamidsäule*: Eine gesättigte Lösung von 200 mg ϵ -Rhodomycinon/ ϵ -Iso-rhodomycinon-Gemisch in Methanol/7-proz. wäbr. Pyridin (2:1) gab man auf eine Säule (60 × 4.8 cm) aus Polyamidpulver (BASF, Versuchsprodukt PP 15 Sp), das mit 7-proz. wäbr. Pyridin, in dem man es 20 Stdn. hatte quellen lassen, in das Chromatogrammrohr eingeschlämmt worden war. Beim Nachwaschen mit Methanol/7-proz. wäbr. Pyridin (2:1) bildeten sich, wenn die Waschflüssigkeit den pH 8.85 hatte, zwei völlig getrennte Zonen (obere blauviolett, untere rot). Nachdem beide ins Filtrat gewaschen waren, wurden die Eluate mit Salzsäure angesäuert, mit dem vierfachen Vol. Wasser versetzt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Beim Verdampfen des Chloroforms kristallisierte reines ϵ -Rhodomycinon bzw. ϵ -Iso-rhodomycinon aus.

ϵ -Rhodomycinon-tetraacetat: Eine Lösung von 30 mg ϵ -Rhodomycinon in 2 ccm absol. Pyridin und 1 ccm *Acetanhydrid* gab man nach 2 Stdn. (Farbe rein gelb) in 30 ccm Wasser, trocknete das ausgefallene Rohacetat und chromatographierte es aus Chloroform an einer Säule aus neutralem Kieselgel. Das Eluat der Hauptzone (von unten nach oben beziffert die zweite) wurde i. Vak. verdampft, und das zurückbleibende Acetat aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 218–219° (Zers.), Ausb. 28 mg.



*) Getrocknet i. Hochvak. bei 70°.

** Sauer verseift.

Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon (VII bzw. VIIa): In einer Mischung aus 30 ccm Eisessig und 5 ccm Bromwasserstoffsäure (*d* 1.76) löste man unter Erhitzen bis zum Sieden 112 mg ϵ -Rhodomycinon, verdünnte nach Abkühlen mit Wasser, löste das ausgefallene rote Reaktionsprodukt in Chloroform, filtrierte durch eine Säule aus saurem Kieselgel und wusch mit Chloroform nach. Das Eluat der am schnellsten wandernden Hauptzone wurde eingengt und mit Cyclohexan versetzt, wobei sich das *Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon* in roten Nadeln vom Schmp. 210° abschied. Ausb. 74 mg.



*) I. Hochvak. bei 220° sublimiert.

Umwandlung von Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon (VII bzw. VIIa) in η -Iso-pyrrromycinon (III): Die violette Lösung von 42 mg *Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon* in 10 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren in mehreren Anteilen mit insgesamt 100 mg Mangandioxyd (E. MERCK) versetzt. Nachdem die Lösung nach etwa 2 Min. stumpfbau geworden war, verdünnte man mit 50 ccm Wasser, schüttelte dreimal mit Benzol aus, wusch die Benzollösung mit wäbr. Natriumhydrogensulfit und engte sie auf 30 ccm ein. Als diese Lösung auf eine Säule aus saurem Kieselgel gegeben und mit Benzol nachgewaschen wurde, blieb die Hauptmenge der

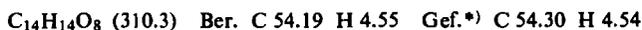
²⁴⁾ Da ϵ -Rhodomycinon beim Erhitzen in *Bisanhydro- ϵ -rhodomycinon* übergeht, ist es fraglich, ob es sich um den Schmp. von reinem ϵ -Rhodomycinon handelt.

Reaktionsprodukte als blauviolette Zone im oberen Teil der Säule, während eine schwächere, karmoisinrote Zone eluiert wurde. Der Verdampfungsrückstand des Eluates kristallisierte aus Cyclohexan in roten Nadeln vom Schmp. 229°. Ausb. 2 mg. Im Gemisch mit η -Iso-pyrrromycinon trat keine Schmp.-Erniedrigung ein, und eine i. Hochvak. sublimierte Probe hatte das gleiche IR-Spektrum wie η -Iso-pyrrromycinon.

Abbau von η -Pyrrromycinon (V) zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (VIII): Eine Mischung von 927 mg η -Pyrrromycinon und 150 ccm Wasser, der einige Tropfen Natriumcarbonatlösung zugegeben waren, wurde auf dem Wasserbad erhitzt und unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Stdn. in kleinen Anteilen mit insgesamt 12 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach Abfiltrieren des Mangandioxydes wurde die farblose Lösung mit 25-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit wenig Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung nachoxydiert. Dann beseitigte man das überschüssige Permanganat mit Perhydrol, entfernte die Sulfat-Ionen quantitativ mit Bariumchlorid und verdampfte die vom Bariumsulfat abfiltrierte, salzsaure Lösung. 4 stdg. Extrahieren des Rückstandes im Soxhlet-Apparat mit Aceton lieferte einen Auszug, der beim Verdampfen des Acetons 325 mg kristallisierte, schwach bräunlich gefärbte Abbau-Säure hinterließ.

Man löste 204 mg dieser Säure in 40 ccm verd. Ammoniak, verkochte das überschüssige NH_3 und gab die berechnete Menge Silbernitratlösung hinzu. Beim Erwärmen schieden sich 383 mg Silbersalz aus.

Eine Mischung von 383 mg des Silbersalzes, 300 mg Silberoxyd und 10 ccm Methyljodid wurde im Bombenrohr 6 Stdn. auf 110° erhitzt. Das abfiltrierte Silberjodid und Silberoxyd wusch man mit Benzol aus und kristallisierte den nach Verdampfen des Benzols hinterbleibenden Rohester (171 mg) mehrmals aus Methanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 131.5°, die im Gemisch mit Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester (Schmp. 131.5°) keine Schmp.-Erniedrigung zeigten und im IR-Spektrum mit diesem übereinstimmten.



*) 8 Stdn. i. Hochvak. bei 70° getrocknet.

Abbau von η -Pyrrromycinon mit konz. Salpetersäure: Eine Mischung von 110 mg η -Pyrrromycinon und 5 ccm konz. Salpetersäure (*d* 1.4) wurde im Bombenrohr (7 ccm Inhalt) 10 Stdn. auf 165° erhitzt. Nachdem das Rohr bei -80° geöffnet war, verdampfte man die grüne Oxydationslösung zur Trockene und überführte die Abbau-Säure, wie vorstehend beschrieben, in den Methylester, der in farblosen Nadeln vom Schmp. 131° erhalten wurde. Ausb. 13 mg.

Abbau von Descarbomethoxy- η -pyrrromycinon (IX) zu Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (X): 80 mg Descarbomethoxy- η -pyrrromycinon wurden im Bombenrohr (7 ccm Inhalt) mit 1.5 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) 8 Stdn. auf 165° erhitzt. Die grüne Oxydationslösung wurde i. Vak. über festem Kaliumhydroxyd verdampft und der Rückstand (24 mg) im Sublimationsrohr i. Hochvak. auf 180–200° erhitzt. Dabei entstand ein fast farbloses, kristallisiertes Sublimat (4.5 mg) vom Schmp. 158°, das durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4)-anhydrid identifiziert wurde.

Umwandlung von ϵ -Pyrrromycinon in ζ -Pyrrromycinon: In einer Mikro-Hydrierapparatur²⁵⁾ schüttelte man 19.3 mg ϵ -Pyrrromycinon in 10 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1 : 1) mit 260 mg $\text{PdO}_2/\text{BaSO}_4$ -Katalysator (Degussa), wobei eine 1.67 Moll. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Die grünlichgelbe, an der Luft wieder violett werdende, vom Katalysator abfiltrierte Lösung verdünnte man mit 50 ccm Wasser, säuerte mit Schwefelsäure an, filtrierte das Hydrierungsprodukt ab und chromatographierte es aus Chloroform an saurem Kieselgel. Dabei bildeten sich zwei Zonen. Der Inhaltsstoff der schneller laufenden, kleineren zeigte im Ring-Chromatogramm (Tetralin/Dekalin/Eisessig/Wasser, 5 : 5 : 10 : 1) den

²⁵⁾ P. W. PATT, Chemie-Ing.-Techn. 1956, 644.

gleichen R_F -Wert wie η -Pyrrromycinon. Der Inhaltsstoff der Hauptzone hatte den R_F -Wert der ζ -Pyrrromycinsäure und löste sich in wäßr. Natriumhydrogencarbonat.

10 mg des Inhaltsstoffes der Hauptzone versetzte man mit 20 ccm äther. Diazomethanlösung und verdampfte sofort bei 25° i. Vak. Der Rückstand zeigte im Ring-Chromatogramm (System wie oben) eine einheitliche Zone mit dem R_F -Wert des ζ -Pyrrromycinons.

Verseifung von ϵ - und ζ -Pyrrromycinon in Triäthanolamin/Äthanol: Je 5 mg ϵ - und ζ -Pyrrromycinon schüttelte man in 5 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1 : 1) 40 Min. bei 22°, säuerte beide Lösungen mit Schwefelsäure an und prüfte die ausgefallenen Niederschläge im Ring-Papierchromatogramm (Tetralin/Dekalin/Eisessig/Wasser 5 : 5 : 10 : 1). Der aus ζ -Pyrrromycinon erhaltene zeigte eine Hauptzone mit dem R_F -Wert des Ausgangsmaterials, der aus ϵ -Pyrrromycinon gab zwei Zonen, von denen keine den R_F -Wert des ϵ -Pyrrromycinons hatte. Die Zone mit dem kleineren R_F -Wert enthielt eine in wäßr. Natriumhydrogencarbonat lösliche Substanz.

Überführung von ϵ -Rhodomycinon (XII bzw. XIIa) in ζ -Rhodomycinon (XI bzw. XIa): In einer Mikro-Hydrierapparatur wurden 33.7 mg ϵ -Rhodomycinon in 10 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1 : 1) mit 350 mg PdO₂/BaSO₄-Katalysator (Degussa) unter Wasserstoff geschüttelt, dessen Aufnahme nach 20 Min. und Verbrauch einer 2.09 Moll. entsprechenden Menge beendet war. Das aus der abfiltrierten Lösung nach Zusatz von 50 ccm Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefallene, getrocknete Hydrierungsprodukt chromatographierte man aus Benzol an saurem Kieselgel. Aus dem Eluat der Hauptzone kristallisierten beim Eindampfen feuerrote Nadeln vom Schmp. 274–275° (19 mg), die durch Misch-Schmp., IR-Spektrum und R_F -Wert (Tetralin/Dekalin/Eisessig/Wasser, 5 : 5 : 10 : 1) als ζ -Rhodomycinon¹⁴⁾ identifiziert wurden.



*¹⁾ 8 Stdn. bei 85° i. Hochvak. getrocknet.

ζ -Rhodomycinon-triacetat: Eine Mischung von 17 mg ζ -Rhodomycinon, 1 ccm absol. Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid, die 2 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt worden war, goß man in 15 ccm Wasser und chromatographierte das ausgefallene, getrocknete Acetylierungsprodukt aus Chloroform an neutralem Kieselgel. Dabei bildeten sich mehrere Zonen, von denen die größte (von unten nach oben beziffert die vierte) eluiert wurde. Beim Einengen des Eluates und Zugabe von wenig Cyclohexan kristallisierte das Triacetat in hellgelben Nadeln vom Schmp. 222° (Zers.). Ausb. 13 mg.

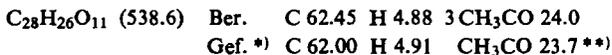


*¹⁾ 5 Stdn. i. Hochvak. bei 65° getrocknet.

**¹⁾ Sauer verseift.

Acetylierung von ζ -Pyrrromycinon: Eine Lösung von 87 mg ζ -Pyrrromycinon in 2 ccm Pyridin/Acetanhydrid (1 : 1) goß man nach 2 Stdn. in 50 ccm Wasser und chromatographierte das ausgefallene, getrocknete, gelbe Reaktionsprodukt aus Chloroform an neutralem Kieselgel. Dabei bildeten sich neben mehreren schwachen, zwei stärkere Zonen, deren Inhaltsstoffe kristallisierten, als die Eluate eingengt und mit wenig Cyclohexan versetzt wurden. Aus der Zone mit dem größeren R_F -Wert erhielt man gelbe Nadeln (12 mg) vom Schmp. 215° (Zers.), die durch Misch-Schmp., R_F -Wert (Tetralin/Eisessig/Wasser, 10 : 10 : 1) und IR-Spektrum als ζ -Pyrrromycinon-tetraacetat identifiziert wurden.

Der Inhaltsstoff der anderen Zone, blaßgelbe Nadeln (37 mg) vom Schmp. 208° (Zers.), zeigte in Chloroform eine OH-Bande bei 2.80 μ .



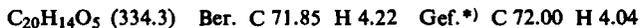
*¹⁾ 8 Stdn. i. Hochvak. bei 80° getrocknet.

**¹⁾ Sauer verseift.

Überführung von ϵ -Rhodomycinon in Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon (XX bzw. XXa)

a) ζ -Rhodomycinon-HBr-Produkt: 226 mg ϵ -Rhodomycinon wurden in 50 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1 : 1) mit 2.4 g PdO₂/BaSO₄-Katalysator (Degussa) hydriert, bis nach 2 Stdn. die Wasserstoffaufnahme beendet war. Die grünlichgelbe, vom Katalysator abfiltrierte und an der Luft wieder blauviolett gewordene Lösung säuerte man mit Schwefelsäure an. Da das ausgefallene Hydrierungsprodukt im Papierchromatogramm (Tetralin/Dekalin/Eisessig/Wasser, 5 : 5 : 10 : 1) eine einheitliche Zone mit dem R_F -Wert des ζ -Rhodomycinons bildete, wurden 153 mg ohne weitere Reinigung in einer Mischung aus 25 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 55 ccm Eisessig 4 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann gab man das Reaktionsgemisch in 250 ccm Wasser und extrahierte erschöpfend mit Benzol. Die vereinigten, mehrmals mit Wasser gewaschenen Benzolauszüge engte man auf 20 ccm ein, gab die Lösung auf eine Säule von saurem Kieselgel und wusch die am schnellsten wandernde Hauptzone mit Benzol ins Filtrat. Beim Verdampfen des Benzols hinterblieb rotes, „ ζ -Rhodomycinon-HBr-Produkt“ (41 mg), das im Dünnschicht-Chromatogramm (Kieselgel G/Benzol) zwei Zonen bildete, an einer Säule aus sauer aktiviertem Kieselgel aus Benzol/Ligroin jedoch einheitlich adsorbiert wurde.

b) Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon (β -Rhodomycinon-HJ-Produkt): Eine Mischung von 10 mg des vorstehenden „ ζ -Rhodomycinon-HBr-Produktes“ und 6 mg Pd-Kohle wurde im Sublimationsrohr i. Hochvak. auf 220° erhitzt. Das dabei entstandene Sublimat (6 mg) bildete im Dünnschicht-Chromatogramm (Kieselgel G/Benzol) eine einheitliche Zone mit dem R_F -Wert des „ β -Rhodomycinon-HJ-Produktes“ und zeigte im Gemisch mit diesem keine Schmp.-Erniedrigung (206°). Auch im Absorptions- und IR-Spektrum stimmten beide Präparate überein.



* 8 Stdn. bei 85° i. Hochvak. getrocknet.