

Hans Brockmann und Jürgen Niemeyer

Rhodomycone, XIII¹⁾; Antibiotica aus Actinomyceten, LVII¹⁾

α_2 -Rhodomycinon, α -Citromycinon, γ -Citromycinon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Die Konstitution, Konfiguration und Konformation von drei neuen Anthracyclिनonen aus *Streptomyces purpurascens* wird aufgeklärt. — Das rote α_2 -Rhodomycinon (**3a**) unterscheidet sich von β -Rhodomycinon (**1a**) nur durch die Stellung eines phenolischen Hydroxyls. — Das gelbe α -Citromycinon (**5a**) und γ -Citromycinon (**5c** oder **5d**) sind Vertreter eines bisher unbekanntes Anthracyclinontyps, dessen Chromophor 1.5-Dihydroxy-anthrachinon ist. — **5a** stimmt in der Struktur, absoluten Konfiguration und Konformation von Ring A mit **3a** und **1a** überein, entsteht durch katalytische Hydrierung aus **3a** und unterscheidet sich von **3a** nur durch Fehlen des 1-Hydroxyls.

Säurehydrolyse von Anthracyclingemischen²⁾ aus *Streptomyces purpurascens*-Kulturen und Chromatographie der angefallenen Aglykone lieferte fünf neue Anthracyclinone; drei rote mit R_F -Werten zwischen denen von α -Rhodomycinon (**1b**)^{1,3)} und β -Rhodomycinon (**1a**)^{1,4)} und deshalb als α_1 -, α_2 - und α_3 -Rhodomycinon bezeichnete sowie zwei gelbe, die wir α - bzw. γ -Citromycinon nennen. Über die Konstitution von α_1 - und α_3 -Rhodomycinon wird später berichtet.

α_2 -Rhodomycinon

α_2 -Rhodomycinon, rote Kristalle mit Schmp. 207–209° — identisch mit einem von Boldt in kleiner Menge amorph isolierten „ α -Rhodomycinon“⁵⁾ —, war in unseren Anthracyclinongemischen zu 7–10% enthalten und wurde durch Chromatographie an Oxalsäure-Kieselgel abgetrennt. Es ist laut Bruttoformel $C_{20}H_{18}O_8$ mit α - und β -Rhodomycinon isomer und dem Elektronenspektrum nach (Abbild. 1) wie alle anderen Rhodomycinone und die Pyrrromycinone²⁾ ein Derivat von 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon. Außer einer Bande bei 1595/cm (6.27 μ ; chelierte Chinoncarbonyle) zeigt das IR-Spektrum im CO-Bereich keine Absorption.

¹⁾ XII. und LVI. Mitteil.: H. Brockmann und J. Niemeyer, Chem. Ber. **100**, 3578 (1967).

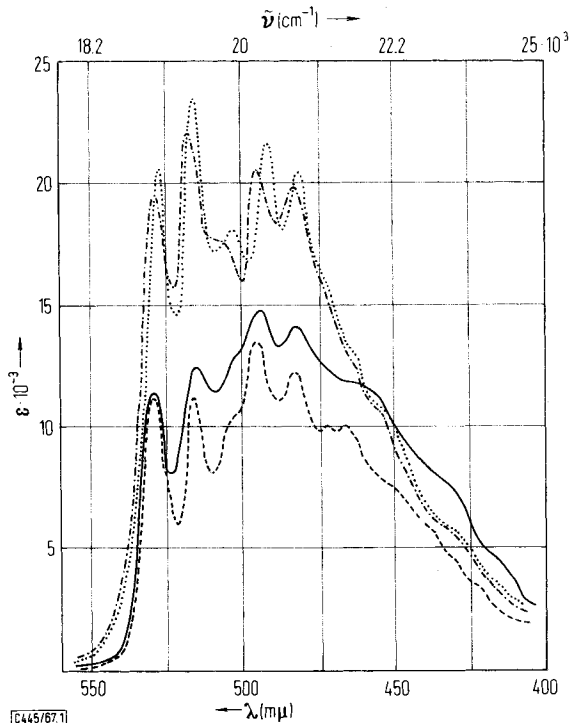
²⁾ H. Brockmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **21**, 121 (1963).

³⁾ H. Brockmann, J. Niemeyer, H. Brockmann jr. und H. Budzikiewicz, Chem. Ber. **98**, 3785 (1965).

⁴⁾ H. Brockmann, P. Boldt und J. Niemeyer, Chem. Ber. **96**, 1356 (1963).

⁵⁾ P. Boldt, Dissertat., Univ. Göttingen 1958; damals das einzige Anthracyclinon mit kleinerem R_F -Wert als β -Rhodomycinon. Der Anthracyclinon-Nomenklatur²⁾ entsprechend mußte α durch α_2 ersetzt werden, als man zwei Rhodomycinone mit noch kleinerem R_F -Wert fand (α - und α_1 -Rhodomycinon).

Um die Konstitution zu ermitteln, verfahren wir wie bei α -^{1,3)} und β -Rhodomycinon^{1,4)}. Erhitzen mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure verwandelte α -₂-Rhodomycinon in eine kristallisierte, rote Verbindung C₂₀H₁₄O₅: nach Elektronenspektrum (Abbild. 1) und Massenspektrum (m/e 334 = M⁺; m/e 319 = M - CH₃) ein äthylsubstituiertes 1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinon-(5.12) (**4a**)⁶⁾. Es hat im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) den gleichen R_F-Wert wie Desmethoxycarbonyl- η -pyrromycinon (**4c**)⁷⁾, ist laut IR-Spektrum jedoch nicht mit **4c** identisch.



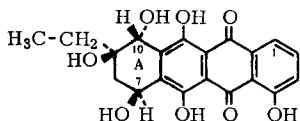
Abbild. 1. Elektronenspektren in Cyclohexan. — α -₂-Rhodomycinon (**3a** bzw. **3b**) (λ_{\max} 529, 515, 494, 482 m μ); - - - 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon (λ_{\max} 529, 516, 495, 483, 472, 466 m μ); - · - · 1.4.6-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (**4a**) (λ_{\max} 528, 518, 505, 495, 484 m μ); · · · · 1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinon-(5.12) (**4b**) (λ_{\max} 527, 516, 504, 492, 482 m μ)

Bei Anthracyclinen ohne Methoxycarbonyl-Gruppen an Ring A ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion die wichtigste massenspektrometrische Fragmentierung⁸⁾. Sie liefert beim α -₂-Rhodomycinon (Abbild. 2) unter Abspaltung eines Bruchstückes von 72 Masseneinheiten das Ion **a** (m/e 314) und damit den Beweis, daß je ein Hydroxyl zu C-7 und C-10 gehört und das dritte Hydroxyl sowie die Äthylgruppe entweder vicinal am C-8 und C-9 stehen oder geminal an C-8 bzw. C-9.

⁶⁾ H. Brockmann und W. Müller, Chem. Ber. **91**, 1920 (1958).

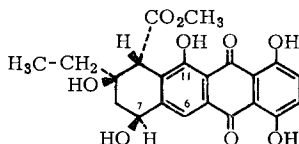
⁷⁾ H. Brockmann und W. Lenk, Chem. Ber. **92**, 1880 (1959).

⁸⁾ H. Brockmann jr., H. Budzikiewicz, C. Djerassi, H. Brockmann und J. Niemeyer, Chem. Ber. **98**, 1260 (1965).



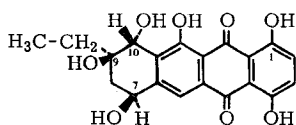
1a

- b:** Umgekehrte Konfiguration an C-7
c: OH statt H an C-1
d: H statt OH an C-7
e: CO₂CH₃ statt OH an C-10
f: CO₂CH₃ statt OH an C-10;
 OH statt H an C-1



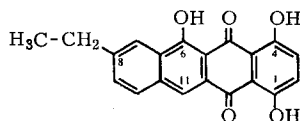
2a

- b:** H statt OH an C-7
c: OH statt H an C-6;
 H statt OH an C-11



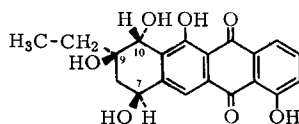
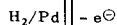
3a

- b:** Umgekehrte Konfiguration an C-7, C-9 und C-10
c: H statt OH an C-7



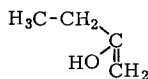
4a

- b:** H statt H₃C-CH₂ an C-8
c: OH statt H an C-11;
 H statt OH an C-6

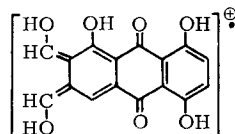


5a

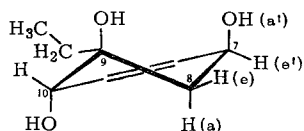
- b:** Umgekehrte Konfiguration an C-7, C-9 und C-10
c: H statt OH an C-7
d: H statt OH an C-10



(72 ME)



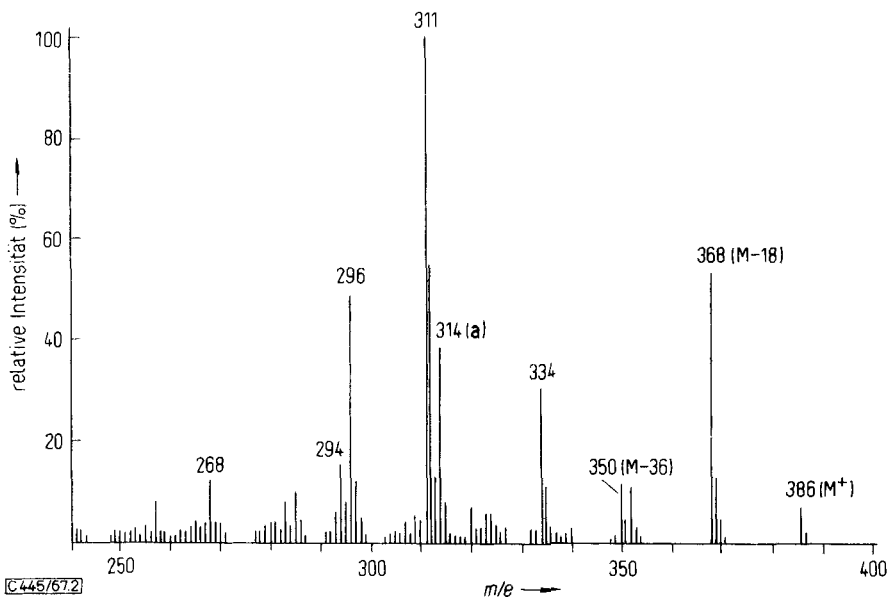
a (m/e 314)



6 (Ring A von 3a)

Hieraus und aus dem Befund, daß Desmethoxycarbonyl- η -pyrrromycinon (**4c**) nicht mit dem aus α_2 -Rhodomycinon und Bromwasserstoffsäure entstandenen 1.4.6-Trihydroxy-äthyl-tetracenchinon-(5.12) identisch ist, ergibt sich für dieses die Konstitution **4a** und für α_2 -Rhodomycinon die 9-Stellung der Äthylgruppe. Daß außerdem an C-9 das dritte Ring-A-Hydroxyl steht, beweist das 100 MHz-NMR-Spektrum (Abbild. 3)⁹⁾ (Singulett von H¹⁰ bei $\delta = 5.44$ ppm), das außerdem Aussagen über die Stereochemie von Ring A erlaubt.

⁹⁾ Für Messung und Interpretation der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian Research Laboratory, Zürich.



Abbild. 2. Massenspektrum von α_2 -Rhodomyconin (**3a** bzw. **3b**)

Im Vergleich zu den übrigen Rhodomycononen (ausgenommen δ -Rhodomyconin (**2a**)¹⁰⁾ ist das NMR-Spektrum der aromatischen Protonen von α_2 -Rhodomyconin einfach: H^2 und H^3 sind wie bei β -Iso-rhodomyconin (**1c**)¹¹⁾ äquivalent und absorbieren daher gemeinsam als Singulett bei $\delta = 7.29$ ppm, während das Singulett von H^6 bei $\delta = 8.28$ ppm liegt.

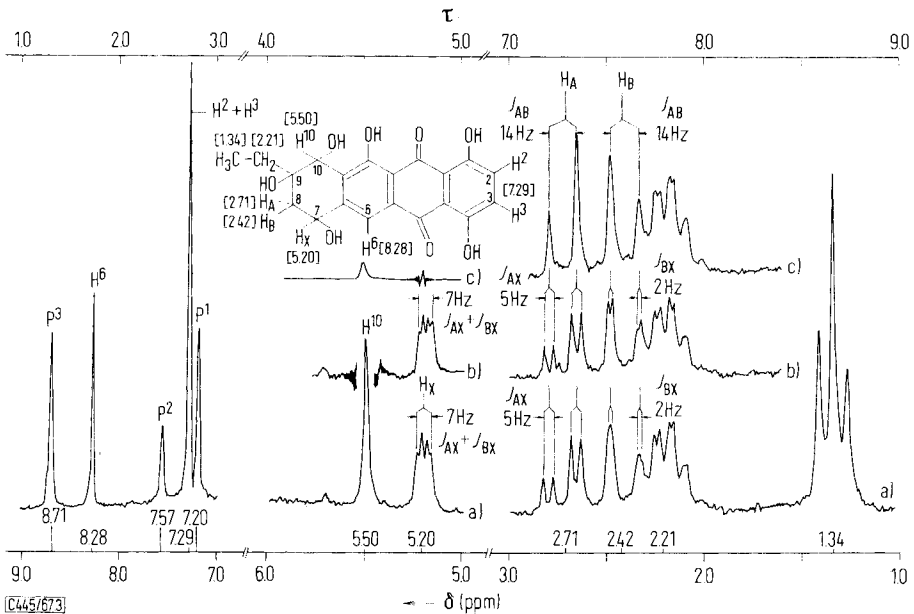
Das Spektrum der übrigen Protonen ist dem des β -Rhodomyconins (**1a**)¹⁾ sehr ähnlich. Abweichend ist nur die nach höheren Feldern verschobene Lage des Quadrupletts von H^7 bei $\delta = 5.20$ ppm (**1a**: $\delta = 5.55$), verursacht durch das Fehlen des *peri*-ständigen 6-Hydroxyls.

Das ABX-System der geminalen Protonen an C-8 (H_A und H_B) und des einzelnen Protons an C-7 (H_X) ist bei α_2 -Rhodomyconin im AB-Teil besser aufgelöst als bei **1a**, weil die Signale weiter auseinanderliegen. Wie bei **1a** setzt sich die Summe $J_{AX} + J_{BX} = 7$ Hz aus zwei kleinen Kopplungskonstanten $J_{ae'}$ + $J_{ce'}$ zusammen, d. h. auch im α_2 -Rhodomyconin steht H_X wie in **1a** quasi-äquatorial und das 7-Hydroxyl quasi-axial. Wird die Frequenz des X-Protons im Doppelresonanzversuch eingestrahlt, so geben die C-8-Protonen ein reines AB-Spektrum (Abbild. 2c) mit der für Kopplung geminaler Protonen typischen Konstante $J = 14.0$ Hz. Bei Einstrahlen der Frequenz des C-10-Protons (Abbild. 2b) ließ sich schwache „long range“-Kopplung zwischen einem äquatorialen C-8-Proton (H_B) und dem quasi-äquatorialen H^{10} (W-Konformation¹²⁾) nachweisen.

¹⁰⁾ H. Brockmann und H. Brockmann jr., Chem. Ber. **96**, 1771 (1963).

¹¹⁾ H. Brockmann, J. Niemeyer und W. Rode, Chem. Ber. **98**, 3145 (1965).

¹²⁾ A. Russat, C. W. Jefford, J. M. Lehn und B. Waegell, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 233.



Abbild. 3. a) 100 MHz-NMR-Spektrum von α_2 -Rhodomycinon (**3a** bzw. **3b**) in Pyridin- d_5 mit Tetramethylsilan als innerem Standard, b) Spin-Entkopplung von H^{10} , c) Spin-Entkopplung von H_X ; P^1 , P^2 und P^3 sind Pyridin-Protonensignale

Demnach hat Ring A von α_2 -Rhodomycinon die gleiche Konstitution, relative Konfiguration und Konformation wie im β -Rhodomycinon (**1a**). Daß beide auch in der absoluten Konfiguration übereinstimmen, beweisen die optischen Rotationsdispersions-Spektren¹³. α_2 -Rhodomycinon und die Konformation seines Ringes A ist somit entweder nach **3a** (7*S*, 9*R*, 10*R*) bzw. **6** zu formulieren oder als Antipode **3b**.

α_2 -Rhodomycinon (**3a** bzw. **3b**) ist wie δ -Rhodomycinon (**2a**)¹⁰ ein Derivat von 1.4.6.8-Tetrahydroxy-8-äthyl-7.8.9.10-tetrahydro-tetracenchinon-(5.12), im Gegensatz zu allen anderen Rhodomycinonen, die sich von 1.6.8.11-Tetrahydroxy-8-äthyl-7.8.9.10-tetrahydro-tetracenchinon-(5.12) ableiten¹⁴. Strenggenommen sollte man **3a** bzw. **3b** und **2a** daher als Vertreter eines anderen Strukturtyps und in Analogie zu den Pyrromycinonen [Derivate von 1.4.8.11-Tetrahydroxy-8-äthyl-7.8.9.10-tetrahydro-tetracenchinon-(5.12)] nicht zu den Rhodomycinonen rechnen und dies im Namen ausdrücken. Da man sie bisher ausschließlich in Gesellschaft von Rhodomycinonen aufgefunden hat, wurde auf eine neue Bezeichnung verzichtet^{2, 10}.

Bemerkenswert ist, daß sich β -Rhodomycinon (**1a**) und β -Iso-rhodomycinon (**1c**) — mit gleichem Ring A wie α_2 -Rhodomycinon — weder auf der Dünnschichtplatte (Oxalsäure/Kieselgel-G) noch auf Papier in ihren R_F -Werten unterscheiden, α_2 -Rhodomycinon dagegen langsamer wandert. Analog dazu hat δ -Rhodomycinon (**2a**) kleinere R_F -Werte als ϵ -Rhodomycinon (**1e**), ϵ -Pyrromycinon (**2c**) und ϵ -Iso-rhodomycinon (**1f**).

Das Fehlen des 6-Hydroxyls — gemeinsames Merkmal von **2a** und **3a** bzw. **3b** — macht sich nicht nur chromatographisch, sondern auch bei katalytischer Hydrierung

¹³ J. Niemeyer und G. Maass, unveröffentlicht.

¹⁴ Zur Bezifferung der Anthracyclinone vgl. I. c. 2).

mit Palladium in Äthanol/Triäthanolamin bemerkbar. Während dabei in allen anderen 7-hydroxylierten Anthracyclinen die 7-OH-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, lieferte **2a** an Stelle des erwarteten **2b** nur gelbe Produkte¹⁰⁾; und ebenso wenig ließ sich **3a** bzw. **3b** in **3c** bzw. dessen Antipoden überführen (vgl. folgenden Abschnitt).

α -Citromycinon und γ -Citromycinon

α -Citromycinon, gelbe, bei 135–137° schmelzende Nadeln, und kristallisiertes γ -Citromycinon vom Schmp. 207° wurden zu 5 bzw. 2 mg aus der 3000-l-Oberflächenkultur eines *Str. purpurascens*-Stammes isoliert. Im Anthracyclingenmisch des Ansatzes waren sie zu 0.1 bzw. 0.05% enthalten. Ihr Elektronenspektrum und das ihres roten Acetborsäureesters zeigt, daß sie als Chromophor das Ringsystem des 1.5-Dihydroxy-anthrachinons (Anthrarufin) enthalten und damit Vertreter einer bisher unbekanntenen Gruppe von Anthracyclinen sind.

α -Citromycinon hat dem massenspektrometrisch ermittelten Mol.-Gew. 370 nach die Bruttoformel $C_{20}H_{18}O_7$ und ist somit um ein Sauerstoffatom ärmer als α_2 -Rhodomycinon (**3a** bzw. **3b**). Das Spektrum ist im oberen Massenbereich dem von **3a** bzw. **3b** (Abbild. 2) völlig analog, doch sind die *m/e*-Werte um 16 Masseneinheiten kleiner; woraus zu schließen war, daß Ring A von α -Citromycinon die gleiche Struktur hat wie in **3a** bzw. **3b**.

Weitere Aufklärung brachte die katalytische Hydrierung von **3a** bzw. **3b** mit Palladium in Äthanol/Triäthanolamin, die neben 50% Ausgangsmaterial zwei gelbe Verbindungen lieferte. Die an Oxalsäure-Kieselgel langsamer wandernde stimmte in R_F -Werten, Elektronen-, IR- und Massen-Spektrum sowie in den Absorptionsmaxima ihres roten Acetborsäureesters mit α -Citromycinon überein.

Ein um 16 Masseneinheiten kleineres Hydrierungsprodukt mit 1.5-Dihydroxy-anthrachinon-Spektrum kann aus **3a** oder **3b** nur durch Hydrogenolyse des 1-Hydroxyls entstehen¹⁵⁾ und ist daher das 1-Desoxy- α_2 -rhodomycinon **5a** oder **5b**.

Die Übereinstimmung in Bruttoformel, R_F -Werten und Spektren beweist, daß α -Citromycinon und 1-Desoxy- α_2 -rhodomycinon gleiche Konstitution und relative Konfiguration haben. Sie läßt jedoch offen, ob sie identisch oder Antipoden sind und damit unentschieden, ob α -Citromycinon und α_2 -Rhodomycinon in Ring A gleiche oder entgegengesetzte Konfiguration haben. Daß sie gleich konfiguriert sind, zeigen die ORD-Kurven¹³⁾; d. h. α_2 -Rhodomycinon und α -Citromycinon sind entweder nach **3a** und **5a** zu formulieren oder nach **3b** und **5b**.

γ -Citromycinon hat dem massenspektrometrisch ermittelten Mol.-Gew. 354 nach die gegenüber **5a** um ein Sauerstoffatom kleinere Bruttoformel $C_{20}H_{18}O_6$. Es enthält, laut Diels-Alder-Fragment (*m/e* = 282) nur ein zum Anthrachinongerüst α -ständiges Hydroxyl; ob an C-7 oder C-10, bleibt offen¹⁶⁾. Für C-7 spricht, daß ein 7-Hydroxyl bei katalytischer Hydrierung (Pd, Äthanol/Triäthanolamin) offenbar dann nicht durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn das phenolische OH an C-6 fehlt¹⁷⁾. Danach wäre γ -Citromycinon **5d** oder dessen Antipode.

¹⁵⁾ Etwa durch Hydrierung der 1.2-Doppelbindung und anschließende Wasserabspaltung.
¹⁶⁾ Weil das zur Verfügung stehende γ -Citromycin für Messung des NMR-Spektrums nicht ausreichte.

¹⁷⁾ Vgl. katalytische Hydrierung von **2a**, Zitat 10.

Gelbildung

Verdünnte, siedende Lösungen von α_2 -Rhodomycinon (**3a** bzw. **3b**) in Chloroform und Benzol, die bis zur Molarität 2.6×10^{-5} (0.045%) eingengt waren, erstarrten beim Erkalten zu einem klaren, roten Gel (Molverhältnis 1 : 6600). Überschichtetes Chloroform war nach 6 Tagen schwach gelbrot, zum Auflösen mußte man längere Zeit mit Chloroform kochen. Die untere Grenze der Gelbildung lag bei 0.023% (Molverhältnis 1 : 14200) und in Benzol sogar noch niedriger bei 0.016% (Molverhältnis 1 : 30000). Wie **3a** bzw. **3b** verhielt sich α -Citromycinon (**5a** bzw. **5b**), bei dem wegen Substanzmangel das Molverhältnis nicht bestimmt wurde. Bemerkenswert ist 1. die Konstitutionsspezifität; bei allen anderen Anthracyclinen wurde keine Gelbildung beobachtet, und 2. der niedrige Anthracyclinongehalt des Gels.

Für Messung und Auswertung der Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. G. Spittler. Für finanzielle Unterstützung sind wir dem *Fonds der Chemie* verbunden.

Beschreibung der Versuche

R_F -Werte wurden verglichen: 1. im Ring-Papierchromatogramm mit Tetralin/Dekalin/Eisessig/Wasser (5 : 5 : 10 : 1); 2. im Dünnschichtchromatogramm auf a) Oxalsäure-Kieselgel G mit Chloroform/Aceton (10 : 1), b) NaHCO_3 -Kieselgel G mit Chloroform/Aceton (1 : 1).

Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt und sind korrigiert.

α_2 -Rhodomycinon (**3a**): 2.4 g eines Anthracyclinogemisches (gewonnen durch Säurehydrolyse von Anthracyclinen aus *Streptomyces purpurascens*²⁾) chromatographierte man mit Chloroform/Aceton (10 : 1) an vier 100×7 cm-Säulen aus Oxalsäure-Kieselgel¹¹⁾ und wusch die Zonen ins Filtrat. Die gelbrote Nebenzone über der roten Hauptzone (**1a** und **1c**) enthielt **3a**, das durch Chromatographie mit Chloroform/Aceton (1 : 1) an NaHCO_3 -Kieselgel¹¹⁾ (30×5 cm-Säule) von restlichem **1c** befreit wurde. Das chromatographisch einheitliche und aus wenig Pyridin mit Petroläther (40°) gefällte **3a** (80 mg) kristallisierte aus Eisessig in roten Blättchen vom Schmp. 207–209° (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (386.4) Ber. C 62.17 H 4.70 Gef. *) C 62.13 H 4.92 Mol.-Gew. **) 386

*) 6 Stdn. bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

**) Aus dem Massenspektrum.

1.4.6-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (**4a**) aus **3a**: Eine Lösung von 41 mg **3a** in 25 ccm Eisessig wurde nach Zugabe von 8 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.78) 10 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der sofort dunkelrot gewordenen Lösung schied sich **4a** als roter, kristallisierter Niederschlag ab. Aus Chloroform rote Nadeln vom Schmp. 219°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (334.3) Ber. C 71.85 H 4.22 Gef. *) C 71.42 H 4.08 Mol.-Gew. **) 334

*) Bei 200° i. Hochvak. sublimiert.

**) Aus dem Massenspektrum.

Gelbildung

a) In Chloroform: Eine Lösung von 10 mg **3a** in 100 ccm siedendem Chloroform (frei von Äthanol) wurde auf 15 ccm eingengt. Die klare Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Gel. Vollständige Auflösung des Gels gelang erst nach einstdg. Kochen unter Rückfluß mit etwa 100 ccm Chloroform. 22 mg Gel (0.17 Mol Chloroform) enthielten 10 mg **3a** ($2.6 \cdot 10^{-5}$ Mol); Molverhältnis **3a**: Chloroform = 1 : 6600.

b) In Benzol: 10 mg **3a** lösten sich erst nach mehrstdg. Kochen unter Rückfluß in 150 ccm Benzol. Durch stufenweises Eindampfen und Abkühlen wurde ermittelt, bei welchem Gewicht der Lösung eben noch Gelbildung eintrat.

α-Citromycinon (**5a** oder **5b**) und *γ*-Citromycinon (**5c** oder **5d**): Aus 3000 l Oberflächenkultur eines *Str. purpurascens*-Stammes, der ein von Iso-rhodomycon-Glykosiden freies Anthracylingemisch lieferte, isolierte man die Rhodomycine und erhielt nach deren Säurehydrolyse (*n* HCl, 1 Stde., 75°) 5.6 g Rhodomycingemisch, das mit Chloroform/Aceton (10:1) an 16 Säulen (50×5 cm) aus Oxalsäure-Kieselgel¹¹⁾ chromatographiert wurde. Die Isolierung derjenigen Rhodomycine, die im Gemisch zu mehr als 1% enthalten waren [mit abnehmenden *R_F*-Werten an Oxalsäure-Kieselgel: 10-Desoxy-*γ*-rhodomycinon (1.2%), **1d** (81.5%), **1a** (9.3%), *β*₁-Rhodomycinon (1.6%), **1b** (5.8%)], wurde bereits beschrieben³⁾.

Bei diesem Verfahren wurden von allen 16 Säulen die schwach gefärbten Eluate aus dem Abschnitt zwischen **1a**- und **1b**-Zone zusammen eingengt und von Oxalsäure befreit. Bei Chromatographie des Rückstandes der Lösung aus Chloroform/Aceton (10:1) an Oxalsäure-Kieselgel bildete sich dicht unterhalb der **1b**-Zone eine gelbe, im UV-Licht gelbroten fluoreszierende Zone, aus der nach Abtrennen von Spuren mitgelaufener Rhodomycine an NaHCO₃-Kieselgel reines *α*-Citromycinon (**5a** oder **5b**) isoliert wurde. Analog wurde *γ*-Citromycinon (**5c** oder **5d**) aus dem Säulenabschnitt zwischen **1a**- und **1d**-Zone isoliert.

α-Citromycinon (**5a** bzw. **5b**) kristallisierte aus Chloroform/Petroläther in feinen, gelben Nadeln (5 mg) vom Schmp. 135—137°. Absorptionsmaxima (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) 436 m μ (10900), 418 (11000); von 1.5-Dihydroxy-anthrachinon: λ_{\max} (ϵ) 436 m μ (9700), 418 (9900). Absorptionsmaxima (Acetanhydrid) des Acetborsäureesters*): λ_{\max} 572, 530, 491 m μ ; von 1.5-Dihydroxy-anthrachinon: λ_{\max} 572, 530, 491 m μ ; von 1.8-Dihydroxy-anthrachinon: λ_{\max} 530 m μ (unscharf).

* Mit dem Prismenspektroskop gemessen.

C₂₀H₁₈O₇ (370.4) Gef. Mol.-Gew. 370 (Massenspektrum)

γ-Citromycinon (**5c** oder **5d**): Aus Chloroform/Petroläther gelbe Nadeln vom Schmp. 207° (Zers.), Ausb. 2 mg. Absorptionsmaxima (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) 438 m μ (12200), 421 (12000); Acetborsäureester*) (Acetanhydrid): λ_{\max} 572, 530, 491 m μ .

* Mit dem Prismenspektroskop gemessen.

C₂₀H₁₈O₆ (354.4) Gef. Mol.-Gew. 354 (Massenspektrum)

Reduktion von α₂-Rhodomycinon (3a) zu α-Citromycinon (5a) und γ-Citromycinon (5c oder 5d): 33 mg **3a** in 50 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1:1) schüttelte man mit 350 mg PdO₂/BaSO₄-Katalysator (5% Pd, Degussa) 1 Stde. unter *Wasserstoff* (Farbumschlag von Rotviolett nach Braun), verdünnte mit 50 ccm Methanol, filtrierte vom Katalysator ab und schüttelte das mit 2*n* NaOH alkalisch gemachte Filtrat zur Rückoxydation der entstandenen Hydrochinone kurze Zeit an der Luft. Die angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert und der Rückstand der Chloroformphase aus Chloroform/Aceton (10:1) an einer 30×3 cm-Säule aus Oxalsäure-Kieselgel chromatographiert. Dabei entstanden neben mehreren schwachen, gelben und gelbroten Zonen eine schmale, gelbe und eine breite, gelbrote Zone. Der Inhaltsstoff (1 mg) der gelben zeigte die gleichen *R_F*-Werte und das gleiche Elektronenspektrum wie **5c** oder **5d**.

Der Inhaltsstoff der gelbroten Zone gab bei Chromatographie mit Chloroform/Aceton (10:1) an einer 20×2.5 cm-Säule aus NaHCO₃-Kieselgel eine schnell wandernde, gelbrote und eine langsamere, rotviolette Zone von unverändertem **3a** (16 mg). Der gelbe Inhaltsstoff (5 mg) der unteren Zone stimmte in *R_F*-Werten, IR-Spektren (KBr), Elektronenspektrum (Cyclohexan) und Massenspektrum sowie in den Absorptionsmaxima seines Acetborsäureesters (in Acetanhydrid) mit **5a** überein.