

Hans Brockmann und Peter Christiansen

Actinomycetenfarbstoffe, XI¹⁾

Phenocyclinon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. September 1969)



Aus Mycel von *Streptomyces coelicolor* wurde als Begleiter des Actinorhodins (**1a**) das rote Phenocyclinon isoliert und als 1.4.9.12-Tetrahydroxy-6-methyl-pentaphen-dichinon-(5.14;8.13) (**12a**) charakterisiert, an das auf beiden Seiten das gleiche Dihydropyran-Ringsystem anelliert ist wie an den Naphthazarinrest des roten Granaticins (**4a**). Von den danach noch verbleibenden Phenocyclinon-Formeln **10a**, **10c**, **11a** und **11c** ist der Acetathypothese nach **11a** am plausibelsten.

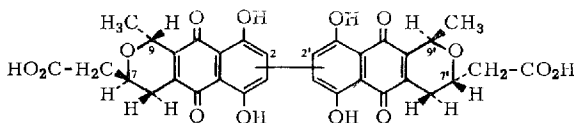
Dyes from Actinomycetes, XI¹⁾

Phenocyclinone

A red pigment, phenocyclinone, was isolated from the mycelium of *Streptomyces coelicolor*. It is a derivative of 1.4.9.12-tetrahydroxy-6-methylpentaphenendiquinone-(5.14;8.13) (**12a**) to which the same ring system is fused on both sides as it is to the naphthazarine-residue of the red granaticin (**4a**). Of the formulas **10a**, **10c**, **11a** and **11c** remaining for phenocyclinone **11a** is the most probable, on the basis of the acetate hypothesis.



Bei der Suche nach Biogenesevorstufen des Actinorhodins (**1a**)^{2,3)} haben wir aus dem Acetonextrakt des Mycels von *Streptomyces coelicolor* einen roten, Phenocyclinon genannten Farbstoff isoliert (240 mg aus einer 300-l-Submerskultur), von dem sich trotz großer Molmasse und geringer Flüchtigkeit bei 320° ein Massenspektrum auf-



1a: Verknüpfung an 2,2' oder 3,3'

b: Linke Formelhälfte mit H an C-2 und C-3

nehmen ließ. Von den drei Peaks mit den größten, um jeweils zwei Masseneinheiten differierenden *m/e*-Werten (668, 670, 672) wurde der bei *m/e* 668 mit zunehmender Meßdauer kleiner, während die relative Intensität der beiden anderen zunahm. Ana-

¹⁾ X. Mitteil.: H. Brockmann, H.-U. May, W. Lenk und H. Brockmann jr., Chem. Ber. 102, 3217 (1969).

²⁾ H. Brockmann, A. Zeeck, K. van der Merwe und W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 698, 209 (1966).

³⁾ A. Zeeck und P. Christiansen, Liebigs Ann. Chem. 724, 172 (1969).

loges hat man bei verschiedenen Chinonen beobachtet und auf intermolekulare Wasserstoffübertragung zurückgeführt⁴⁻⁶). Beim Phenocyclinon stammt der Wasserstoff offenbar aus den Hydroxygruppen (s. unten). Der Peak bei *m/e* 668 ist demnach dem Phenocyclinon-Ion zuzuordnen und die bei *m/e* 670 und 672 sind die Molekülpeaks von Dihydro- bzw. Tetrahydro-phenocyclinon. Danach und nach den Analysenzahlen hat Phenocyclinon die Bruttoformel $C_{35}H_{24}O_{14}$ und enthält drei C-Methylgruppen, aber kein Methoxyl.

Da man ein Massenspektrum nur bei hohen Temperaturen erhielt und infolgedessen auch thermische Spaltungen auftraten, war die Zahl der Peaks groß und — von $M-15$ (Abspaltung von Methyl) abgesehen — eine Zuordnung zu energetisch begünstigten Fragmentierungen unmöglich.

Phenocyclinon, dessen Kristallisation noch aussteht, ist in Aceton und Chloroform, in denen es sich mäßig löst, rot, in konz. Schwefelsäure violett und in wäbr. Alkalihydroxid wie **1a**, Binaphthazarin und Naphthazarin blau.

Bei Hydrierung mit Palladium/Bariumsulfat in 50proz. methanol. Alkalihydroxid, bei der Hydroxy-naphthochinone unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff schnell und quantitativ zu den entsprechenden Hydrochinonen reduziert werden, verbrauchte Phenocyclinon 1.6 Mol Wasserstoff und enthält demnach zwei Chinongruppierungen. Wie beim Diäthylester von **1a** (Verbrauch von 1.85 Mol H_2) lag die Wasserstoffaufnahme unter 2 Mol, weil sich die Einwaage bis zum Knickpunkt der Hydrierkurve nicht vollständig gelöst hatte.

Im Carbonylbereich des Phenocyclinon-IR-Spektrums findet man neben einer Lacton-CO-Bande bei 1783/cm eine scharfe Chinon-CO-Bande. Ihre niedrige Wellenzahl 1620/cm und ihre Verschiebung auf 1672/cm bei Acetylierung des Phenocyclinons beweist, daß jedes Chinoncarbonyl mit mindestens einem Hydroxyl cheliert ist. Übereinstimmend damit wandert das 488 $m\mu$ -Maximum der roten Acetanhydridlösung von Phenocyclinon beim Erwärmen mit Pyroboracetat unter Violettfärbung nach 594 $m\mu$.

Mit Diazomethan lieferte Phenocyclinon einen gelben, amorphen Methyläther mit Maximum bei 381 $m\mu$ (Chloroform). Aus Diazomethan-Addukten hervorgegangene Benz[*f*]indazolchinone, wie sie aus Diazomethan und **1a**, Binaphthazarin und Naphthazarin entstehen²⁾, waren nicht nachzuweisen.

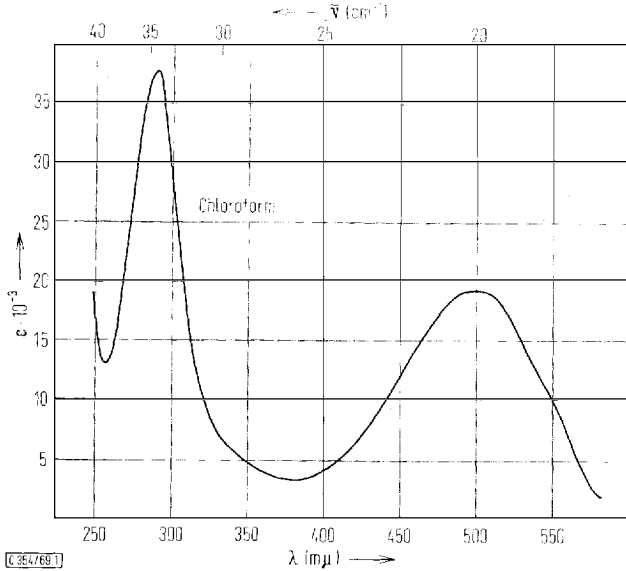
Daß alle chelierten Hydroxyle reagiert hatten, ergab sich aus dem IR-Spektrum des Methyläthers, das neben der Lacton-CO-Bande, die wie im Ausgangsmaterial bei 1783/cm lag, nur *eine* scharfe Chinon-CO-Bande bei 1672/cm zeigte. Und daß ein Phenocyclinon-tetramethyläther $C_{39}H_{32}O_{14}$ vorlag, bewies das Massenspektrum durch den bei *m/e* 724 liegenden Molekülpeak. Die für das Phenocyclinonspektrum charakteristischen Molekülpeaks eines Dihydro- und Tetrahydroderivates fehlen, weil im Methyläther kein Hydroxyl für intermolekulare Wasserstoffübertragung zur Verfügung steht.

⁴⁾ G. M. Blackburn, D. E. U. Ekong, A. H. Neilson und Lord Todd, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **19**, 208 (1965).

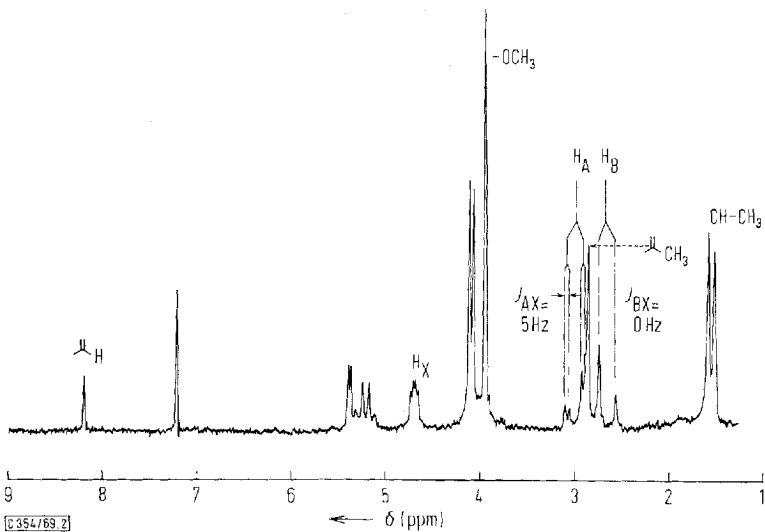
⁵⁾ H. Marimoto, T. Shima, I. Imada, M. Sasaki und A. Ouchida, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 137 (1967).

⁶⁾ G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse Organischer Verbindungen*, S. 269, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

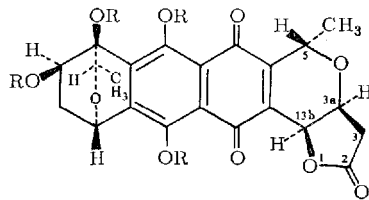
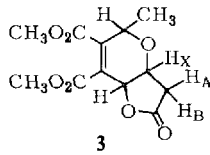
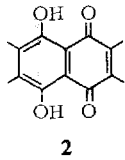
Von wäßr. Alkalihydroxid wird der in Chloroform gut lösliche Tetramethyläther nur langsam unter Verseifung der Lactongruppe aufgenommen (λ_{\max} der gelben Lösung: 377 m μ). Ebenso wie beim Phenocyclinon mußte man auch beim Methyläther wegen der großen molaren Extinktion auf eine Bestimmung der spezifischen Drehung verzichten.



Abbild. 1. Absorptionskurve von Phenocyclinon in Chloroform

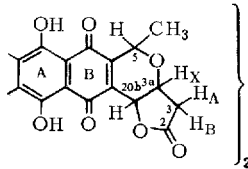


Abbild. 2. 100 MHz-NMR-Spektrum von Phenocyclinon-tetramethyläther in CDCl_3



4a: R = H

b: R = COCH₃

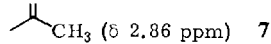
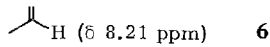


5a

b: A chinoid, B hydrochinoid

c: CH₃O statt OH

d: CH₃O statt OH in **5b**



8a: **5a**]₂ + **6** + **7**

b: **5b**]₂ + **6** + **7**

c: CH₃O statt OH in **8a**

d: CH₃O statt OH in **8b**

Da jedes der vier Hydroxyle in *peri*-Stellung zu einem der vier Chinoncarbonyle steht, ist jedem der beiden Chinonringe ein Benzoring anelliert; d. h. der chromophore Teil des Phenocyclinonmoleküls, der, wie unten gezeigt, 22 C-Atome umfaßt, muß wie der des Actinorhodins (**1a**) zwei Naphthazarin-Strukturen **2** enthalten. Wie diese miteinander verbunden und welche Gruppen ihnen angegliedert sind, ließ sich dem 100 MHz-NMR-Spektrum des Phenocyclinon-tetramethyläthers (Abbild. 2) entnehmen. Es zeigt das Singulett eines Aromatprotons bei $\delta = 8.21$ (1) ppm, das nicht wie die beiden Aromatprotonen von **1a** an einer der beiden *O*-methylierten **2**-Strukturen des Phenocyclinon-tetramethyläthers stehen kann; denn dann müßte das Singulett bei etwa $\delta = 7.3$ ppm liegen. Daß seine Verschiebung erheblich größer ist, spricht vielmehr für Vorliegen einer aromatischen Methingruppe **6** in *peri*-Stellung zu einem Carbonyl.

Das Signal bei $\delta = 2.86$ ppm zeigt nach Lage und Intensität (3) eine Aromat-Methylgruppe an, *peri*-ständig zu einer Carbonylgruppe und demnach einem Strukturelement **7** zuzuordnen, in Einklang mit der Kuhn-Roth-Oxydation, nach der ein drittes C-Methyl vorhanden ist.

Von den vier Methoxygruppen geben zwei ein scharfes Singulett bei $\delta = 3.94$ (6) ppm und die beiden anderen zwei Singuletts bei $\delta = 4.08$ (3) und 4.12 (3) ppm; d. h. zwei Methoxyle haben gleiche und zwei eine verschiedene Umgebung.

Die übrigen Signale stimmen in allen Einzelheiten mit denen der C-Methyl-, Methylen- und Methin-Protonen von **3** überein, das *Keller-Schierlein*, *Brufani* und *Barcza*⁷⁾ durch Ozonabbau und Veresterung aus dem roten, von Actinomyceten produzierten Granaticin (**4a**) gewonnen haben. Das Dihydropyran-Ringsystem von **3** und **4a** ist demnach auch im Phenocyclinon vorhanden, und zwar — der relativen Intensität der Signale (Tab.) nach — zweifach. Zusammen mit dem Nachweis von zwei Naphthazarin-Strukturen **2** folgt daraus, daß die in **4a** vorliegende Struktur **5a** oder deren tautomere Form **5b** im Phenocyclinon zweifach vertreten ist.

NMR-Signale [δ (ppm)] der Dihydropyranringe von Phenocyclinon-tetramethyläther (**8c/d**), Granaticin-tetraacetat (**4b**)⁷⁾, Granaticin-Abbauprodukt **3**⁷⁾ und Kalafungin (**18a/b**)⁸⁾

	8c/d	4b	3	18a/b
Dublett	5.40 (2)	5.20 (1)	5.00 (1)	5.25 (1)
Quartett	5.22 (2)	5.10 (1)	4.70 (1)	5.08 (1)
Doppeldublett	4.70 (2)	4.55 (1)	4.50 (1)	4.75 (1)
AB-Teil	2.98 (2)	3.00 (1)	2.88 (1)	3.08 (1)
	2.68 (2)	2.65 (1)	2.60 (1)	2.67 (1)
Methyl-dublett	1.55 (6)	1.55 (3)	1.30 (3)	1.58 (3)

Für die Phenocyclinon-tetramethyläther-Signale der Tab. ergibt sich analog zu **3** und **4a** folgende Zuordnung zu **8c/d**. Das Dublett bei $\delta = 1.55$ ppm (6) ($J = 6.5$ Hz) in Verbindung mit dem Quartett bei $\delta = 5.22$ ppm (2) ($J = 6.5$ Hz) zeigt zwei C-Atome an (C-5 in **8c/d**), von denen jedes 1. ein Methyl und ein Proton (5-H) trägt und 2. von zwei protonenfreien Atomen flankiert ist. Das 5-H-Signal liegt bei relativ tiefem Feld, weil C-5 jeweils einem Sauerstoffatom und einem Naphthazarinsystem benachbart steht.

Das Dublett bei $\delta = 5.40$ ppm (2) gehört zu zwei Methingruppen (C-20b in **8a**), denen jeweils eine weitere Methingruppe (C-3a in **8a**) sowie — angezeigt durch den relativ großen δ -Wert des 20b-H-Dubletts — eine Doppelbindung und ein O-Atom benachbart sind.

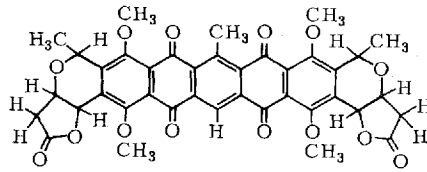
Die geminalen Protonen an C-3 von **8a** geben zwischen $\delta = 2.6$ und 3.2 ppm sechs Signale, die den AB-Teil eines ABX-Spektrums bilden. Da die Quartetts von H_A und H_B in **8a** vollkommen voneinander getrennt sind, läßt sich der AB-Teil des ABX-Spektrums wie ein normales AB-Spektrum behandeln⁹⁾. [H_A : $\delta = 2.98$ ppm, H_B : $\delta = 2.68$, $J_{AB} = 18$ Hz.] Aus den δ -Werten geht hervor, daß C-3 jeweils einer Carbonylgruppe benachbart ist. Das Signal von H_X ist ein Doppeldublett bei $\delta = 4.70$ ppm (2), einer Lage, wie sie für eine von Sauerstoff flankierte Methingruppe zu erwarten ist.

Damit hatte man alle 32 Protonen des Phenocyclinon-tetramethyläthers zugeordnet und für diesen die Teilformeln **8c** bzw. **8d** und für Phenocyclinon **8a** bzw. **8b** abgeleitet. Nach ihnen sind die beiden Molekülhälften **5c** bzw. **5d** über **6** und **7** miteinander verbunden, und zwar entweder linear (**9a–c**) oder angular (**10b/d** bzw. **11b/d**). **9a–c** entfielen, weil sie im Widerspruch zum NMR-Spektrum des Phenocyclinon-tetramethyläthers stehen. Denn für **9a** und **9c** wären zwei Methoxyl-Singulets der Intensität 6 zu erwarten und für **9b** vier Singulets der Intensität 3, während das Spektrum (Abbild. 2) zwei Singulets mit Intensität 3 und eins mit Intensität 6 zeigt.

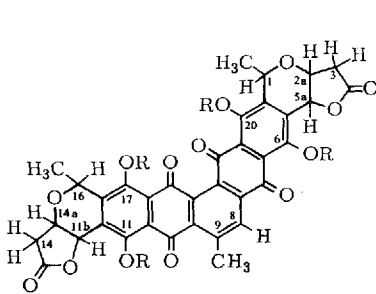
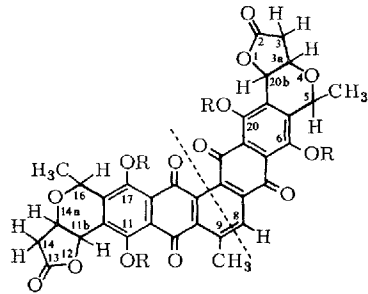
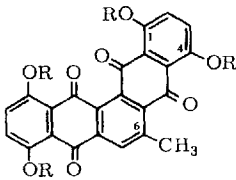
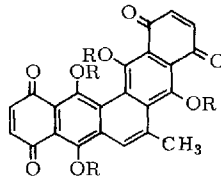
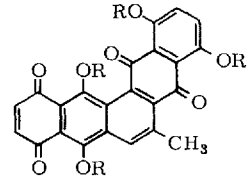
⁷⁾ *W. Keller-Schierlein, M. Brufani und S. Barcza*, *Helv. chim. Acta* **51**, 1257 (1968).

⁸⁾ *M. E. Bergy*, *J. Antibiotics* [Tokyo] **21**, 454 (1968).

⁹⁾ *L. M. Jackman*, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London 1959.

**9a**

- b:** Anellierungsrichtung eines Dihydropyranringes umgekehrt
c: Anellierungsrichtung beider Dihydropyranringe umgekehrt

**10a:** R = H**b:** R = CH₃**c:** R = H, Anellierungsrichtung beider Dihydropyranringe umgekehrt**d:** R = CH₃, Anellierungsrichtung beider Dihydropyranringe umgekehrt**11a:** R = H**b:** R = CH₃**c:** R = H, H statt CH₃ an C-9, CH₃ statt H an C-8**d:** R = CH₃; H statt CH₃ an C-9, CH₃ statt H an C-8**12a:** R = H**b:** R = CH₃**13a:** R = H**b:** R = CH₃**14a:** R = H**b:** R = CH₃

Demnach wäre der Chromophor des Phenocyclinons das noch nicht bekannte 1.4.9.12-Tetrahydroxy-6-methyl-pentaphen-dichinon-(5.14;8.13) (**12a**), mit dem **13a** und **14a** tautomer sind. **12a** mit drei aromatischen π -Elektronensextetts ist zweifellos stabiler als **13a** und **14a**, die nur zwei enthalten. In einem Gleichgewicht der drei Tautomeren wird demnach **12a** sehr weitgehend dominieren. Der Chromophor des laut Chromatogramm und NMR-Spektrum einheitlichen Phenocyclinon-tetramethyläthers darf daher nach **12b** formuliert werden; auch, wenn man berücksichtigt, daß

Reicht in **11b** und **11d** die für die chemische Äquivalenz der Methoxyle maßgebende Umgebung im Gegensatz zu **10b** und **10d** nur bis zu einer durch den mittleren Ring gelegten Ebene (in **11** punktiert angedeutet), so hätten bei Fehlen der Aromat-Methylgruppe die Methoxyle an C-6 und C-17 gleiche Umgebung und ebenso die an C-11 und C-20. Nimmt man an, daß das Aromat-Methyl von **11b** oder **11d** die Signallage des ihm am nächsten stehenden Methoxyls (an C-11 bzw. C-6) ebenso beeinflußt wie in **10b** und **10d**, so entsprechen auch **11b** und **11d** den Aussagen des NMR-Spektrums. Ob für Phenocyclinon-tetramethyläther und Phenocyclinon nur noch **10b/10d** bzw. **10a/10c** in Betracht kommen oder auch **11b/11d** bzw. **11a/11c**, hängt demnach davon ab, wieweit die für die chemische Äquivalenz der Methoxyle maßgebende Umgebung reicht, und muß, da sich diese Frage vorläufig nicht beantworten läßt, offenbleiben.

Ist Actinorhodin, wie angenommen²⁾, ein Acetogenin, so liefe seine Biogenese real oder formal über **15** und in einem bestimmten Stadium würden zwei aus **15** hervorgegangene Folgeprodukte oxydativ, reduktiv oder durch Phenoladdition im Sinne von **1a** dimerisiert. Um von diesem Dimerisierungsprodukt aus zum Phenocyclinon zu kommen, müßten die beiden zur Verknüpfungsstelle *o*-ständigen C-Atome durch eine C-C-Brücke verbunden werden, was durch eine Acetat- oder Propionateinheit (**16**) nicht möglich ist, und, falls andere Wege offen ständen, nur zu **10a** oder **10c** führen könnte. Zwanglos mit der Acetathypothese vereinbar wäre dagegen eine Kondensation von zwei Molekülen **15** oder zwei Molekülen eines Folgeproduktes mit einer **16**-Einheit; oder auch eine Kondensation von **15** mit **17**. In beiden Fällen würde Hydroxylierung an den C-Atomen, die in **15** bzw. **17** in 4-Stellung standen, die Bildung der beiden Lactonringe ermöglichen. Hervorzuheben ist, daß auf beiden Wegen allein **11a** entstehen kann. Von der Biogenese her gesehen ist daher **11a** plausibler als **11c** und **10a/c**.

Das breite Maximum des Phenocyclinons bei 498 m μ (Abbild. 1) liegt um 35 m μ kürzerwellig als das entsprechende von Binaphthazarin, dem Chromophor von Actinorhodin (**1a**). Demgegenüber ist die molare Extinktion des Phenocyclinon-Maximums 1.4 mal größer als bei Binaphthazarin, ein Ausdruck dafür, daß die beiden Naphthazarinreste des Phenocyclinons Bestandteil eines Pentaphen-dichinon-Ringsystems sind. Auf die verschiedene Struktur des Chromophors ist auch zurückzuführen, daß die blaue, wäßr. alkalische Lösung des Phenocyclinons an der Luft schnell farblos wird, die des Actinorhodins dagegen nicht.

Da die Protonen der Dihydropyranringe scharfe NMR-Signale geben, muß die relative Konfiguration dieser Ringe gleich sein und sollte der von Actinorhodin (**1a**)³⁾ und Granaticin (**4a**)⁷⁾ entsprechen. Wie in **4a** können die Lactonringe des Phenocyclinons dem Dihydropyranring einigermaßen spannungsfrei nur in *cis*-Stellung angegliedert sein. Die absolute Konfiguration von C-7 und C-9 in **1a** ist entgegengesetzt der der entsprechenden C-Atome (C-3a und C-5) in **4a**^{3,7)}. Für die chiralen Zentren des Phenocyclinons läßt sich keine Voraussage machen, es sei denn man postuliert, daß es **1a** gleicht, weil Actinorhodin (**1a**) und Phenocyclinon Stoffwechselprodukte desselben Streptomyces-Stammes sind.

Wenn die Biogenese des Actinorhodins (**1a**) und Phenocyclinons (**10a/c**, **11a/c**) über **15** läuft, wäre denkbar, daß dieses oder ein Folgeprodukt in einer Konkurrenz-

reaktion zu einem „halben Actinorhodin“ **1b** wird. Unsere Suche danach war bisher erfolglos. Von Interesse ist daher, daß vor kurzem aus *Streptomyces tanashiensis* ein Kalafungin genanntes Breitspektrum-Antibioticum isoliert wurde⁸⁾, dem wir nach Bruttoformel, Elektronen-, IR- und NMR-Spektrum Formel **18a** oder **18b** zuschreiben. Nimmt man an, daß seine Biogenese über **15** läuft, so ist **18a** plausibler.

Die Massenspektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. Spittler, die NMR-Spektren Herrn Dr. H. Lackner, die finanzielle Förderung dem *Fonds der Chemie*.

Beschreibung der Versuche

IR Spektren (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer Modell 21; Elektronenspektren: Zeiss PMQ II; NMR-Spektren: Varian 100 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard; Massenspektren: Atlas CH-4, direkter Einlaß, TO4-Ionenquelle.

Oxalsäure-Kieselgel: 1 kg *Kieselgel G* nach Stahl (E. Merck) wurde mit 2l 0.5 n *Oxalsäure* verrührt, bei 105° getrocknet, gesiebt und 8 Stdn. auf 110° erhitzt.

Nährlösung der Submerskulturen: In 100l Wasser 3 kg Glycerin, 100 g Glutaminsäure, 100 g KH₂PO₄, 10 g FeSO₄, 10 g MgSO₄, 25 ccm Siliconentschäumer.

Waschflüssigkeit für Mycel: In 1l Wasser 0.15 Mol NaCl, 0.05 Mol NaH₂PO₄, 0.05 Mol Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure, mit verd. Salzsäure auf pH 6.0–6.2 eingestellt.

Isolierung von Rohfarbstoffgemisch: Das Mycel einer 36 Stdn. bei 28° und pH 7 gehaltenen 300-l-Submerskultur von *Streptomyces coelicolor*, Stamm PR 26, wurde in der Durchlaufzentrifuge abgetrennt, mit 30l Waschflüssigkeit verrührt, abzentrifugiert und noch zweimal in gleicher Weise gewaschen.

Das noch feuchte Mycel gab man in kleinen Anteilen unter starkem Rühren in 80l Aceton (durch Zugabe von Trockeneis auf –20 bis –40° gehalten), rührte noch 30 Min., zentrifugierte bei Raumtemp. ab und extrahierte in gleicher Weise noch zweimal mit je 40l Aceton (Trockengew. des extrahierten Mycels 2.3 kg). Einengen der vereinigten Acetonauszüge im Rotationsverdampfer bei 40° Badtemp. lieferte eine wäßr. Suspension, die mit verd. Salzsäure auf pH 4.0 gebracht und erschöpfend mit Chloroform extrahiert wurde.

Den ungelöst gebliebenen Farbstoffanteil filtrierte man ab (getrocknet 20 g, nicht untersucht), schüttelte die Chloroformphase mit dem gleichen Vol. Wasser durch und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Die Lösung des Rückstandes in 250 ccm Aceton gab man unter Rühren in 3l Petroläther (40–60°), fällte den Niederschlag in gleicher Weise noch fünfmal um und erhielt so 6g Rohfarbstoffgemisch. Die Filtrate enthielten den Siliconentschäumer, Fette und einen roten, dem Prodigiosin ähnlichen Farbstoff¹¹⁾.

Phenocyclinon (10a/c, 11a/c): 20 g Rohfarbstoff chromatographierte man aus Chloroform/Aceton (95 : 5) an einer 120 × 8 cm-Säule aus Oxalsäure-Kieselgel, wobei sich sieben Zonen bildeten und farblose Anteile (8 g) ins Filtrat gewaschen wurden. Am Kopf der Säule verblieb ein Farbstoffgemisch (8 g), das mit Aceton eluiert wurde. Der Inhaltsstoff der sechsten Zone (von unten nach oben gezählt) gab bei der Chromatographie aus Chloroform/Aceton (98 : 2) an einer 90 × 4 cm-Säule aus Oxalsäure-Kieselgel eine rote und eine langsamer wandernde violette Zone. Das aus der roten Zone eluierte *Phenocyclinon* (240 mg) wurde aus Chloroform/

¹¹⁾ E. Dietzel, *Naturwissenschaften* 35, 345 (1948).

Petroläther (1 : 10) umgefällt und 10 Stdn. i. Hochvak. bei 120° getrocknet. Die blaue Lösung von Phenocyclinon in 2*n* Alkalihydroxid wurde auf Zugabe von Natriumdithionit gelb.

$C_{35}H_{24}O_{14}$ (668.6) Ber. C 62.93 H 3.62 O 33.53 3C-CH₃ 6.7
 Gef. C 62.45 H 3.85 O 33.28 C-CH₃ 5.7
 Mol.-Gew. 668 (Massenspektrum)

Katalytische Hydrierung: In einer Mikrohydrier-Apparatur nach Grewe (Type MHYD) versetzte man eine aushydrierte Suspension von 33 mg *Pd/BaSO*₄-Katalysator (10% Pd) in 5 ccm Methanol/2*n* NaOH (1 : 1) mit 10.435 mg *Phenocyclinon*, worauf innerhalb 15 Min. die *Wasserstoff*-Aufnahme (0.63 ccm, 0°/760 Torr) beendet war. Äquiv.-Gew. ber. 334, gef. 413.

Unter gleichen Bedingungen verbrauchten 12.825 mg *Actinorhodin-diäthylester* 0.86 ccm *H*₂ (0°/760 Torr). Äquiv.-Gew. ber. 345, gef. 371.

Acetylierung: Eine Suspension von 50 mg *Phenocyclinon* in 10 ccm *Acetanhydrid* versetzte man mit einem Tropfen *Perchlorsäure*, erwärmte 30 Min. auf dem Wasserbad und goß in 50 ccm Eiswasser. Das nach Hydrolyse des Acetanhydrids abfiltrierte gelbe *Acetat* zeigte IR-CO-Banden bei 1672 und 1783/cm.

Phenocyclinon-tetramethyläther: Zu einer Suspension von 120 mg *Phenocyclinon* in 50 ccm Chloroform gab man überschüssige äther. *Diazomethan*-Lösung, worauf sich bei Raumtemp. innerhalb 2 Stdn. unter Farbumschlag nach Gelb alles löste. Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des Rückstandes aus Chloroform/Aceton (98 : 2) an einer 60 × 4 cm-Säule aus Oxalsäure-Kieselgel gab eine rote Zone (5 mg *Phenocyclinon* enthaltend) und eine schneller wandernde gelbe Zone, während am Kopf der Säule grünlich-gelbe Produkte verblieben. Der Inhaltsstoff der gelben Zone (55 mg) wurde aus Chloroform/Petroläther (1 : 10) umgefällt und 12 Stdn. i. Hochvak. bei 60° getrocknet.

$C_{39}H_{32}O_{14}$ (724.7) Ber. 4CH₃O Gef. 4CH₃O (NMR-Spektrum)
 Mol.-Gew. 724 (Massenspektrum)

[354/69]