

Untersuchungen an Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen, XVII¹⁾

Neue Pigmente vom Flexirubin-Typ aus *Cytophaga spec.* Stamm *Samoa*

Hans Achenbach* und Werner Kohl

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg, und

Sara Alexanian und Hans Reichenbach

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung,
D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 20. März 1978

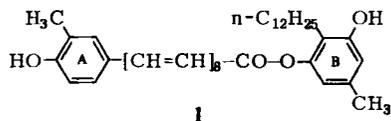
Der von dem Gleitenden Bakterium *Cytophaga spec.* Stamm *Samoa* produzierte Farbstoffkomplex besteht aus 8 Pigmenten vom Flexirubin-Typ¹⁻⁴⁾, deren Konstitutionen **6a**–**h** aufgeklärt wurden. Sie unterscheiden sich untereinander und von Flexirubin (**1**) durch die Länge der Alkylsubstituenten am Ring B. Im Gegensatz zu Flexirubin trägt Ring A weder eine Methyl- noch eine andere Alkyl-Gruppe; **6a**–**d** sind am Ring A chloriert.

Investigations on Metabolites of Microorganisms, XVII¹⁾

New Pigments of the Flexirubin-type from *Cytophaga spec.* Strain *Samoa*

The gliding bacterium *Cytophaga spec.* strain *Samoa* produces a complex of pigments which consists of 8 substances. These have been shown to possess flexirubin-type¹⁻⁴⁾ structures **6a**–**h**. Some of these pigments (**6a**–**d**) contain chlorine at ring A. Their structures differ from each other and from flexirubin (**1**) by the lengths of alkyl substituents at ring B. In contrast to flexirubin no methyl or other alkyl group is found at ring A.

1974 wurde Flexirubin (**1**), ein neuartiges Pigment aus dem Gleitenden Bakterium *Flexibacter elegans*, aufgefunden^{5,6)}.



1 ist ausgezeichnet durch eine ω -phenyl-substituierte, nicht-isoprenoide Octaencarbonsäure in Esterbindung mit 2-Dodecyl-5-methylresorcin²⁾. Über die Totalsynthese des Flexirubin-dimethylethers wurde kürzlich berichtet⁷⁾. Inzwischen sind 18 weitere Pigmente vom Flexirubin-Typ in einem verwandten Bakterium, *Cytophaga johnsonae*, nachgewiesen worden^{1,4)}. Außerdem wurde Chlorflexirubin als Nebenpigment aus *Flexibacter elegans* isoliert³⁾.

Die bisher gewonnenen Daten aus diesen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen gestatten bereits vorläufige Aussagen über die Variationsbreite in der Konstitution der aufgefundenen neuen Pigment-Klasse. Dies ist insbesondere für das Konzept der laufenden Arbeiten zur Biosynthese des Flexirubins von erheblicher Bedeutung.

In diesem Zusammenhang gewinnt auch die Konstitutionsermittlung von 8 Pigmenten des Flexirubin-Typs an Bedeutung, die wir aus *Cytophaga spec.* Stamm *Samoa* isoliert haben und über die im folgenden berichtet wird. Unser Pigmentbildner wurde kürzlich aus einer in Samoa gesammelten Bodenprobe isoliert und als Gleitendes Bakterium der *Cytophaga*-Gruppe identifiziert. Die Farbstoffe werden nur während der Wachstumsphase produziert und sind in der Zelle lokalisiert, vermutlich – wie bei *Flexibacter elegans* gezeigt⁸⁾ – in der Außenmembran der Zellwand.

Die Rohpigmente wurden mit Aceton aus den Bakterien extrahiert; bei der Chromatographie an Kieselgel fallen neben kleineren Anteilen von Carotinoiden die Pigmente in zwei Fraktionen an, die wir als P15 und P16 bezeichnet haben.

Die massenspektrometrische Analyse läßt erkennen, daß sowohl P15 als auch P16 aus mindestens je 3 Substanzen bestehen, deren Trennung auch unter erheblichen experimentellen Anstrengungen mit konventionellen chromatographischen Verfahren nicht möglich war.

Schließlich gelang die Trennung beider Fraktionen in jeweils 3 Substanzen nach Methylierung durch Hochdruckflüssigchromatographie. Bei der Methylierung werden in alle Pigmente 2 Methyl-Gruppen eingeführt. Die relativen Mengenanteile und wesentliche analytische Daten der methylierten Pigmente sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Mengenanteile und analytische Daten der methylierten Pigmente. Summenformeln wurden durch Hochauflösung an M^+ ermittelt. λ_{\max} des Hauptmaximums (± 1 nm). t_R bei der Hochdruckflüssigchromatographie (Aceton/THF/Wasser = 74:9:17; Detektion spektrometrisch bei 436 nm)

	M^+ (m/e)	Summenformel	λ_{\max} (Hexan)	Mengenanteil (P 15 + P 16 = 100%)	t_R (min)
P 15-1	710/712	$C_{46}H_{59}ClO_4$	446	ca. 6%	10.4
-2	724/726	$C_{47}H_{61}ClO_4$	447	26%	11.6
-3	738/740	$C_{48}H_{63}ClO_4$	447	32%	13.1
P 16-1	676	$C_{46}H_{60}O_4$	450	ca. 4%	10.3
-2	690	$C_{47}H_{62}O_4$	450	15%	11.4
-3	704	$C_{48}H_{64}O_4$	448	18%	12.7

Aus den Elektronenspektren kann auf eine ω -phenyl-substituierte Heptadecaooctensäure als Chromophor geschlossen werden^{2, 9)}: Das beweisen neben der Wellenlänge auch die in Hexan-Lösung auftretenden typischen Feinstrukturen der langwelligen Extinktionsmaxima, wie sie auch das Elektronenspektrum von Flexirubin-dimethylether zeigt (Abb. 1).

Der nicht-isoprenoide Aufbau des Chromophors wird auch durch die Massenspektren bestätigt: Man beobachtet in allen Spektren den typischen Verlust von 78 ME aus den Molekül-Ionen^{10, 11)}. Darüber hinaus sind alle Fragmente auf der Basis von flexirubin-analogen Konstitutionen voll korrelierbar¹²⁾.

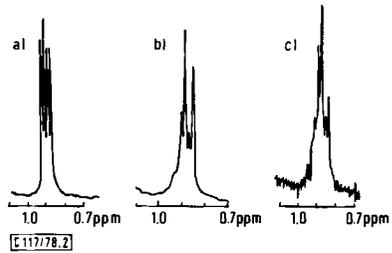
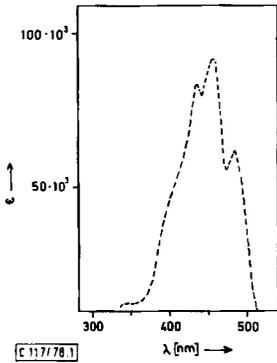
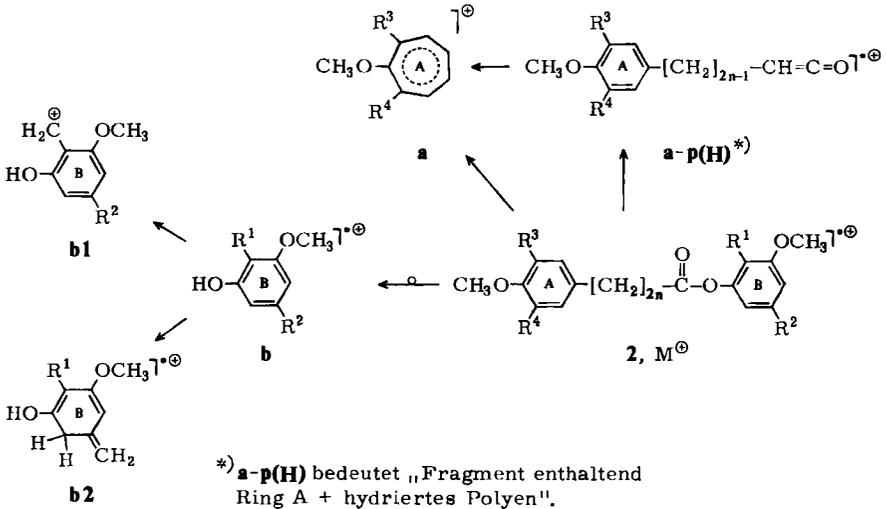


Abb. 1. Langwelliges Extinktionsmaximum von Flexirubin-dimethylether (in Hexan)

Abb. 2. Hochfeldbereich der ¹H-NMR-Spektren der hydrierten Dimethylether von:

a) P15-3, b) P15-2 und c) P15-1 (in CDCl₃)

Wesentliche Informationen lieferten die Massenspektren der hydrierten Dimethylether. Dabei konnten wir uns auf ausführliche Studien über die MS-Fragmentierung von Flexirubinen stützen^{1,2)}. In Schema 1 sind die Konstitutionen der 5 analytisch bedeutsamen Schlüsselfragmente angegeben.



Schema 1. Schlüsselfragmente der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung hydrierter Dimethylether von Pigmenten des Flexirubin-Typs

Anhand der Schlüsselfragmente **a**, **b**, **b1** und **b2** sind Aussagen über die Substituenten an den Ringen A und B möglich. Tab. 2 gibt eine Aufstellung über die Massenzahlen dieser Fragmente, wie sie bei den hydrierten Dimethylethern gefunden wurden, zusammen mit den daraus resultierenden Informationen über die Konstitution.

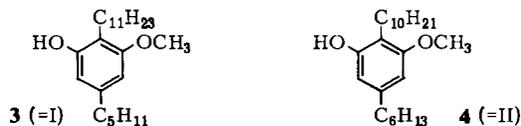
Tab. 2. Massen (m/e) analytisch bedeutsamer Schlüsselfragmente in den Massenspektren der hydrierten Pigment-dimethylether und die daraus abgeleiteten Informationen für R^1 , R^2 , R^3 und R^4 (in 2)

Hydrierte Dimethylether von	M^+	a-p(H)	a	b	b1	b2	R^1	R^2	R^3	R^4
P 15-1	726/728	392/394	155/157	334	207	278	$C_{10}H_{21}$	C_5H_{11}	Cl	H
-2	740/742	392/394	155/157	348	207 221	292 278	I: $C_{11}H_{23}$ II: $C_{10}H_{21}$	C_5H_{11} C_6H_{13}	Cl	H
-3	754/756	392/394	155/157	362	221	292				
P 16-1	692	358	121	334	207	278	$C_{10}H_{21}$	C_5H_{11}	H	H
-2	706	358	121	348	207 221	292 278	I: $C_{11}H_{23}$ II: $C_{10}H_{21}$	C_5H_{11} C_6H_{13}	H	H
-3	720	358	121	362	221	292				

Bei den Komponenten P15-2 und P16-2 treten jeweils zwei Schlüsselfragmente **b1** und **b2** auf. Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn hier noch ein Gemisch zweier isomerer Pigmente, 2-I und 2-II, mit gleicher Gesamtkettenlänge $R^1 + R^2 = C_{16}H_{34}$ vorliegt, das durch HPLC unter den angewendeten Bedingungen nicht mehr trennbar war.

Die experimentelle Bestätigung dieses Sachverhaltes gelang durch reduktive Spaltung der hydrierten Dimethylether P15-2 und P16-2 mit $LiAlH_4$ ²⁾: Aus beiden Pigment-Fractionen erhält man gleiche Spaltprodukte, deren phenolischer Anteil durch Gaschromatographie an Kapillarsäulen jeweils in die isomeren Dialkylresorcin-monomethylether I und II zerlegt werden kann.

Im Massenspektrum zeigt der Resorcin-monomethylether I ($M^+ : m/e = 348$) erwartungsgemäß nur noch Schlüsselfragmente bei $m/e = 207$ (**b1**) und 292 (**b2**), während das Massenspektrum von II ($M^+ : m/e = 348$) die entsprechenden Fragmente bei $m/e = 221$ (**b1**) und $m/e = 278$ (**b2**) enthält, so daß die Formelansätze 3 (für I) und 4 (für II) berechtigt sind^{12, 13)}.



Das Pigment mit dem Strukturelement I ist sowohl in P15-2 als auch in P16-2 die Hauptkomponente; das Mengenverhältnis I: II beträgt etwa 3:1 und ist in den Komponenten P15-2 und P16-2 gleich.

Aus den 1H -NMR-Spektren der hydrierten Dimethylether ergibt sich für sämtliche Pigmente die *para*-Anordnung der Methoxy-Gruppe am Ring A und die 3-Stellung des Halogens in den chlorhaltigen Pigmenten.

Die beiden aromatischen Protonen des Ringes B treten in allen Pigmenten mit gleichen chemischen Verschiebungen ($\delta = 6.54$ und 6.45) und gleichen Kopplungskonstanten

(0,8 – 1 Hz) auf. Damit ist auch für die neuen Pigmente das in Verbindungen vom Flexirubin-Typ bisher ausschließlich angetroffene Substitutionsmuster von 2,5-dialkylierten Resorcinen bestätigt²⁻⁴⁾.

Schließlich kann den Protonenresonanzspektren noch entnommen werden, daß die Alkylseitenketten des Ringes B in einigen Pigmenten endständige Isopropyl-Gruppierungen aufweisen. Der in diesem Zusammenhang interessierende Signalbereich ist für die hydrierten P15-Dimethylether in Abb. 2 wiedergegeben. (Für die entsprechenden Verbindungen aus P16 findet man genau gleiche Resonanzverhältnisse.)

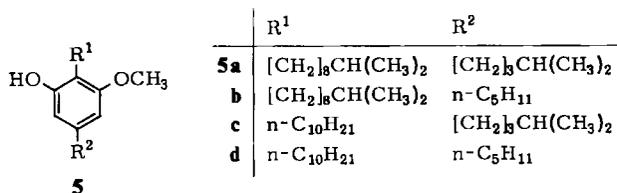
Die NMR-Daten fordern für P15-3 endständige Isopropyl-Anordnungen an beiden Alkylsubstituenten (Abb. 2a). Die Resonanzlage der Methylprotonen ist offensichtlich geringfügig ($\Delta\delta = 0.02$ ppm) von der Kettenlänge abhängig. Die Ursache liegt im Einfluß des aromatischen Ringes, denn bei Aufnahme in Benzollösung sind die Dubletts nicht mehr getrennt.

Durch ¹H-NMR-Studien an synthetischen 2,5-dialkylierten Resorcinen konnte gezeigt werden¹⁴⁾, daß das Dublett bei tieferem Feld der kürzeren Alkylkette zuzuordnen ist. Außerdem wurde an diesen Synthesesubstanzen auch die in Abb. 2a erkennbare verschiedene Linienbreite der Signale verifiziert.

Da P15-2 ein Gemisch aus den Komponenten I und II ist, findet man im ¹H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein komplizierteres Resonanzsignal (Abb. 2b). Die Interpretation führt zu dem Ergebnis, daß in der Hauptkomponente P15-2-I nur die längere Alkylkette und in der Nebenkompente P15-2-II nur die kürzere Kette endverzweigt sind.

Das Pigment P15-1 fiel lediglich in sehr geringer Menge (weniger als 1 mg) an. Für die ¹H-NMR-Untersuchungen stand daher ausschließlich Material zur Verfügung, das noch Anteile der höheren Homologen enthält. Diese Umstände erlauben anhand von Abb. 2c nur mit Einschränkungen die Aussage, daß in P15-1 beide Alkylsubstituenten unverzweigt vorliegen.

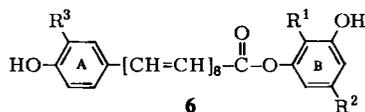
Im Zuge der geschilderten Untersuchungen haben wir u. a. die 2,5-dialkylierten Resorcin-monomethylether **5a–d** synthetisiert.



Die dargelegten Befunde werden bestätigt durch Spektrenvergleich und Identitätsprüfung mit den phenolischen Abbauprodukten, die bei der LiAlH₄-Spaltung aus den natürlichen Pigmenten erhalten werden¹⁵⁾; So liefert z. B. das Gemisch der Verbindungen **5b** und **c** im Mengenverhältnis 3:1 im ¹H-NMR-Spektrum mit Abbildung 2b völlig übereinstimmende Resonanzen.

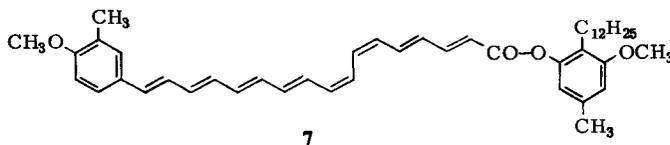
Da **5a–d** auf gleiche Weise hergestellt wurden wie einige verwandte Resorcine mit biologischer Aktivität, soll über die synthetischen Arbeiten getrennt berichtet werden¹⁴⁾.

Im Formelbild **6** sind die abgeleiteten Konstitutionen der neuen Pigmente aus *Cytophaga spec.* Stamm *Samoa* zusammengestellt.



	Pigment	R ¹	R ²	R ³
6a	P15-1	C ₁₀ H ₂₁	C ₅ H ₁₁	Cl
b	P15-2-I	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	n-C ₅ H ₁₁	Cl
c	P15-2-II	n-C ₁₀ H ₂₁	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	Cl
d	P15-3	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	Cl
e	P16-1	C ₁₀ H ₂₁	C ₅ H ₁₁	H
f	P16-2-I	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	n-C ₅ H ₁₁	H
g	P16-2-II	n-C ₁₀ H ₂₁	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	H
h	P16-3	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	[CH ₂] ₆ CH(CH ₃) ₂	H

Bezüglich der Konfiguration des Polyens kann auf Untersuchungen am Flexirubin (1) zurückgegriffen werden¹⁶⁾: Das langwellige Maximum im Elektronenspektrum von synthetischem 6-*cis*,8-*cis*-Flexirubin-dimethylether (7)⁷⁾ besitzt keine Feinstruktur; diese erscheint erst nach der Isomerisierung mit Iod unter gleichzeitigem signifikantem Anstieg des Extinktionskoeffizienten (Abb. 3).



Umgekehrt wird bei Iod-Behandlung von Flexirubin-dimethylether aus natürlichem Pigment eine geringfügige Abnahme des Extinktionswertes und das Auftreten eines schwachen *cis*-Peaks bei 348 nm beobachtet (Abb. 3).

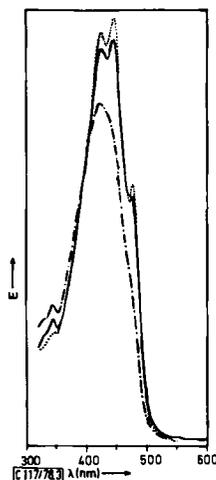


Abb. 3. Elektronenspektren von 6-*cis*,8-*cis*-Flexirubin-dimethylether (---), 6-*cis*,8-*cis*-Flexirubin-dimethylether nach I₂-Isomerisierung (—), Flexirubin-dimethylether vor I₂-Behandlung (.....) und Flexirubin-dimethylether nach I₂-Behandlung (—) [in Hexan]

Es gibt also keinerlei Hinweise für das Vorliegen *cis*-konfigurierter Doppelbindungen in **1**¹⁷⁾. Da die Dimethylether von **6e**–**h** mit 1-Dimethylether elektronenspektroskopisch völlig übereinstimmen, gilt die gleiche Aussage auch für die neuen Pigmente.

Wie die Auffindung der beschriebenen Pigmente in einer weiteren *Cytophaga*-Art andeutet, sind die neuartigen Farbstoffe vom Typ des Flexirubins für Gleitende Bakterien der *Cytophaga/Flexibacter*-Gruppe typisch und daher chemotaxonomisch von erheblichem Interesse.

Auch die Strukturdetails lassen sich offensichtlich chemotaxonomisch nutzen: Denn bei den Pigmenten aus *Flexibacter elegans* wurden ausnahmslos Verbindungen gefunden, in denen der Benzolring A eine Methylgruppe trägt^{2,3)}, während für alle in *Cytophaga*-Arten bisher nachgewiesenen Pigmente – auch soweit ihre Konstitutionen bisher nur partiell bekannt sind¹⁾ – die Feststellung gilt, daß der Ring A weder methyliert noch mit einer anderen Alkyl-Gruppe substituiert ist.

Unter biogenetischem Aspekt spricht dieser Befund für die Herkunft der Methyl-Gruppe des Ringes A in Flexirubin (**1**) und 5-Chlorflexirubin³⁾ aus dem C₁-Pool. Tracer-Experimente haben diese Vermutung kürzlich bestätigt¹⁸⁾.

Für die aus *Cytophaga spec.* Stamm *Samoa* isolierten Pigmente ist das überwiegende Vorkommen chlorhaltiger Verbindungen bemerkenswert (mehr als 60% der Gesamtpigmente). Schließlich scheint uns noch der Hinweis gerechtfertigt auf eine Regelmäßigkeit zwischen Kohlenstoffanzahl einerseits und Endverzweigung andererseits bei den Alkylsubstituenten R¹ und R² des Ringes B: Wie die aufgefundenen Verbindungen zeigen, findet man für R¹ eine Endverzweigung nur bei ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome, während für R² die Verhältnisse gerade umgekehrt sind. Dieser Zusammenhang, für dessen generelle Postulierung die vorliegenden experimentellen Befunde bis jetzt sicherlich noch nicht ausreichen, ist biogenetisch gut verständlich, wenn Ring B aus zwei verschiedenen Polyketid-Ketten aufgebaut wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Sachbeihilfen. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. A. Fischer, Köln, für die Beschaffung der Bodenprobe. Herrn Dr. W. Karl, Ingenieurabteilung Angewandte Physik, Fa. Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der Kapillargaschromatogramme und für die Durchführung der Kapillargc/MS-Messungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop (Fa. Reichert), unkorrigiert. – IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer 457. – Elektronenspektren [Hexan (Uvasol), wenn nicht anders vermerkt]: Spektralphotometer DMR 21 (Fa. Zeiss). – ¹H-NMR-Spektren: FT-Kernresonanzspektrometer HX 180-R (Fa. Bruker-Physik); Lösungsmittel (wenn nicht anders vermerkt) Deuteriochloroform; innerer Standard Tetramethylsilan.

Massenspektren: Massenspektrometer Typ SM 1 B (Fa. Varian-MAT) bei einer Auflösung von $M/\Delta M = 1000$; Ionenquelle EH 1; Ionisierungsenergie 70 eV; Temp. der Ionenquelle 180°C; Einlaßsystem: Schubstange; Probertemp. 110–200°C. Angegeben sind die Daten im allgemeinen für $m/e > 100$ und, soweit es sich nicht um M⁺ handelt, für relat. Intensitäten > 5%. Hochaufgelöste Daten: SM 1 B, "Peak-matching"-Methode, Auflösung $M/\Delta M = 14000$ (10% Tal).

Gaschromatographie (GC): Gerät 5750 (Fa. Hewlett & Packard); Detektor WLD, 2-m-Säulen aus Glas (1/8") mit 2% SE 30 (soweit nicht anders vermerkt) auf Chromosorb W (AW-DMCS 60/80 mesh), Trägergas He (ca. 100 ml/min), Einspritzblock 230°C, Detektor 300°C.

Kapillar-GC: Modifiziertes Gerät 417 (Fa. Packard); Detektor FID; 60 m-Dünnfilmgaskapillare (Innendurchmesser 0.25 mm) mit OV 101; Trägergas He (ca. 3 bar); Ofentemperatur 260°C isotherm.

Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC): WATERS-Anlage mit Pumpe M 6000 A, Injektions-system U 6 K und Photometer M 440, Nucleosil 10-C₁₈-Fertigsäule (4 mm × 30 cm; Fa. Macherey & Nagel), Durchfluß 3.00 ml/min; wenn nicht anders vermerkt, Detektion bei 280 oder 436 nm (je nach Problemstellung).

Dünnschichtchromatographie (DC): Platten mit Kieselgel H (Fa. Merck), Schichtdicke 0.25 mm. Nach Lufttrocknung erfolgte die Aktivierung bei 105°C/30 min. Detektion mit Ioddampf bzw. Fluoreszenzindikator F₂₅₄ (Fa. Merck). Laufmittel, falls nicht anders vermerkt, Benzol/Essigester (90:10). Präparative DC: Auf Kieselgel P-Platten (Fa. Merck), Schichtdicke 1 mm.

Rohextrakt: Das Bakterium wurde 1966 aus einer Bodenprobe isoliert, die von der Insel Tutuila, amerikanisch Samoa, stammt. Die Kultivierung wurde in 12-l-Ansätzen in Laboratoriumsfermentern in dem Medium Fx A l. m. durchgeführt¹⁾: Pepton aus Casein, tryptisch verdaut (Fa. Merck) 1%, Hefe Extrakt (Difco) 0.2%, MgSO₄ 0.05%, pH 7.2, autoklaviert. Aus 10 Ansätzen erhielten wir ca. 1 kg Bakterien (Feuchtgewicht nach Zentrifugieren), aus dem die Rohpigmente mit Aceton bei Raumtemp. extrahiert wurden (ca. 250 g Bakterienrückstandsgewicht, zentrifugiert nach Aceton-Extraktion).

Rohpigmente P 15 und P 16: Die vereinigten rohen Aceton-Extrakte wurden konzentriert, die Rohpigmente mit Benzol ausgeschüttelt und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Elution mit Petrolether/Benzol/Aceton (25:25:0 bis 25:25:3) und Petrolether/CH₂Cl₂/Aceton (30:20:0 bis 20:30:1). Dabei fielen – neben geringen Mengen farbiger Nebenkomponenten – die Pigment-Fractionen P 15 und P 16 an. Nach Rechromatographie unter den gleichen Bedingungen erhielt man 115 mg P 15 und 65 mg P 16 mit den R_F-Werten 0.56 bzw. 0.29 (CHCl₃/Methanol 98:2).

P 15: MS: m/e (%) = 712 (2, M⁺ für ³⁷Cl), 711 (2), 710 (4, M⁺ für ³⁵Cl), 698 (1, M⁺ für ³⁷Cl), 697 (1), 696 (2, M⁺ für ³⁵Cl), 684 (0.5, M⁺ für ³⁷Cl), 682 (1, M⁺ für ³⁵Cl), 635 (1), 634 (2), 633 (2), 632 (6), 620 (2), 619 (1), 618 (4), 606 (0.5), 604 (1), 365 (5), 364 (7), 363 (16), 350 (6), 349 (29), 348 (36), 337 (5), 336 (5), 335 (21), 334 (23), 320 (5), 287 (32), 286 (24), 285 (100), 278 (19), 259 (13), 258 (16), 257 (24), 233 (6), 232 (5), 231 (8), 230 (8), 222 (5), 221 (9), 220 (7), 219 (7), 217 (5), 209 (29), 208 (12), 207 (84), 194 (7), 193 (34), 191 (14), 167 (10), 157 (10), 144 (10), 143 (13), 141 (34), 137 (15), 136 (7), 132 (6), 131 (22), 129 (10), 107 (9), 105 (15). – UV/VIS: λ_{max} (Methanol) = 447 nm; λ_{max} (Methanol + KOH) = 473 nm.

P 16: MS: m/e (%) = 676 (0.8, M⁺), 662 (0.5, M⁺), 648 (0.1, M⁺), 598 (1), 584 (0.6), 570 (0.1), 349 (16), 348 (33), 335 (8), 334 (15), 329 (10), 328 (6), 320 (3), 301 (7), 292 (10), 279 (8), 278 (41), 264 (8), 252 (13), 251 (71), 250 (20), 249 (11), 223 (15), 222 (12), 221 (7), 208 (21), 207 (100), 194 (10), 193 (63), 173 (32), 159 (7), 157 (14), 137 (43), 136 (12), 133 (10), 131 (16), 123 (12), 108 (5), 107 (35). – UV/VIS: λ_{max} (Methanol) = 448 nm; λ_{max} (Methanol + KOH) = 473 nm.

P 15-Dimethylether: 110 mg P 15 wurden mit 100 mg K₂CO₃ und 10 ml CH₃I in 40 ml Aceton verethert. Zur Reinigung des Produktes wurde über Fractogel PVA 2000 (Fa. Merck) (Benzol/CHCl₃ = 50:50) chromatographiert; Ausb. 98 mg.

MS: m/e (%) = 740 (4, M⁺ für ³⁷Cl), 738 (9, M⁺ für ³⁵Cl), 726 (3, M⁺ für ³⁷Cl), 724 (6, M⁺ für ³⁵Cl), 712 (0.5, M⁺ für ³⁷Cl), 710 (1, M⁺ für ³⁵Cl), 662 (4), 660 (9), 648 (3), 646 (6), 634 (0.5), 632 (1), 379 (9), 378 (9), 377 (25), 376 (9), 363 (10), 362 (27), 349 (5), 348 (16), 334 (3), 301 (26), 300 (15), 299 (74), 292 (10), 278 (3), 271 (7), 270 (6), 264 (7), 233 (9), 222 (18), 221 (100), 220 (8), 208 (9), 207 (48), 205 (14), 183 (6), 181 (15), 157 (21), 155 (51), 131 (32), 121 (11). – UV/VIS: λ_{max} = 422, 447, 474 nm. – IR: 1713 cm⁻¹ (C=O).

P 16-Dimethylether: 60 mg P 16 wurden in 30 ml Aceton mit 100 mg K₂CO₃ und 10 ml CH₃I verethert und wie für P 15 beschrieben gereinigt. Ausb. 52 mg.

MS: m/e (%) = 704 (9, M⁺), 690 (4, M⁺), 676 (1, M⁺), 626 (9), 612 (4), 598 (1), 363 (16), 362 (23), 349 (5), 348 (9), 344 (6), 343 (21), 342 (15), 334 (2), 315 (14), 314 (9), 306 (4), 292 (8), 278 (2), 266 (21),

264 (100), 263 (19), 249 (6), 238 (9), 237 (31), 236 (23), 235 (11), 222 (12), 221 (68), 210 (13), 207 (27), 187 (34), 173 (10), 171 (11), 151 (14), 147 (16), 131 (18), 122 (9), 121 (73), 107 (7), 105 (9). – UV/VIS: $\lambda_{\max} = 428, 449, 480 \text{ nm}$. – IR: 1715 cm^{-1} (C=O).

Präparative HPLC-Trennung des P15-Dimethylethers: Elutionsmittel Aceton/THF/Wasser (74:9:17); Detektion bei 436 nm. 10 Injektionen zu 0.2 mg in CHCl_3 -Lösung erbrachten folgende Ausbeuten:

Fr. 1 ($t_R = 10.4 \text{ min}$)	ca. 0.1 mg P 15-1-Dimethylether
Fr. 2 ($t_R = 11.6 \text{ min}$)	0.5 mg P 15-2-Dimethylether
Fr. 3 ($t_R = 13.1 \text{ min}$)	0.6 mg P 15-3-Dimethylether

P 15-1-Dimethylether = 6a-Dimethylether = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-heptadecaocetaensäure-(2-decyl-3-methoxy-5-pentylphenylester): MS: m/e (%) = 712 (1, M^+ für ^{37}Cl), 710 (2, M^+ für ^{35}Cl), 634 (1), 632 (2), 379 (3), 378 (3), 377 (7), 334 (17), 301 (33), 300 (22), 299 (89), 278 (6), 208 (11), 207 (100), 157 (22), 155 (67), 131 (33), 121 (18), 107 (16). – UV/VIS: $\lambda_{\max} = 422, 446, 473 \text{ nm}$.

P 15-2-Dimethylether = Dimethylether von 6b + 6c = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-heptadecaocetaensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-pentylphenylester] bzw. -[2-decyl-3-methoxy-5-(4-methylpentyl)-phenylester]: MS: m/e (%) = 726 (2, M^+ für ^{37}Cl), 724 (4, M^+ für ^{35}Cl), 648 (2), 646 (4), 379 (2), 377 (3), 368 (6), 349 (16), 348 (57), 339 (4), 335 (11), 222 (9), 221 (57), 208 (14), 207 (100), 157 (4), 121 (13), 107 (10). **Hochauflösung:** $m/e = 724.4250 \text{ C}_{47}\text{H}_{61}\text{ClO}_4$ (M^+ für ^{35}Cl). – UV/VIS: $\lambda_{\max} = 423, 447, 474 \text{ nm}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.6-6.3$ (ca. 20H), 6.06 (1 H, d, $J = 15 \text{ Hz}$), 3.91 (3H, s), 3.82 (3H, s), 2.5 (4H, m), 1.55 (H_2O), 1.27 (ca. 16H, verbr.), 0.88 (9H, m).

P 15-3-Dimethylether = 6d-Dimethylether = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-heptadecaocetaensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS: m/e (%) = 740 (8, M^+ für ^{37}Cl), 739 (10), 738 (19, M^+ für ^{35}Cl), 662 (6), 661 (6), 660 (15), 379 (6), 378 (7), 377 (16), 376 (8), 367 (5), 363 (37), 362 (84), 349 (8), 339 (9), 314 (6), 313 (29), 302 (29), 301 (8), 300 (19), 299 (95), 292 (12), 272 (6), 271 (11), 270 (10), 265 (21), 264 (39), 263 (9), 262 (23), 239 (26), 221 (100), 157 (6), 155 (12), 151 (9), 121 (8). **Hochauflösung:** $m/e = 738.4423 \text{ C}_{48}\text{H}_{63}\text{ClO}_4$ (M^+ für ^{35}Cl). – UV/VIS: $\lambda_{\max} = 422, 447, 474 \text{ nm}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.6-6.2$ (ca. 20H), 6.06 (1 H, d, $J = 15 \text{ Hz}$), 3.90 (3H, s), 3.82 (3H, s), 2.5 (4H, m), 1.55 (H_2O), 1.26 (ca. 18H, verbr.), 0.88 (d, $J = 6 \text{ Hz}$) und 0.85 (d, $J = 6 \text{ Hz}$) (zusammen 12H).

Präparative HPLC-Trennung des P16-Dimethylethers: Elutionsmittel Aceton/THF/Wasser (74:9:17); Detektion bei 436 nm. 10 Injektionen zu 0.2 mg in CHCl_3 -Lösung ergaben folgende Ausbeuten:

Fr. 1 ($t_R = 10.3 \text{ min}$)	ca. 0.1 mg P16-1-Dimethylether
Fr. 2 ($t_R = 11.4 \text{ min}$)	0.6 mg P16-2-Dimethylether
Fr. 3 ($t_R = 12.7 \text{ min}$)	0.7 mg P16-3-Dimethylether

P 16-1-Dimethylether = 6e-Dimethylether = 17-(4-Methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-heptadecaocetaensäure-(2-decyl-3-methoxy-5-pentylphenylester): MS: m/e (%) = 676 (9, M^+), 598 (9), 344 (5), 343 (6), 342 (5), 335 (7), 334 (11), 316 (5), 315 (6), 314 (5), 279 (5), 278 (10), 266 (11), 265 (66), 238 (5), 237 (6), 236 (5), 208 (19), 207 (100), 206 (10), 187 (10), 151 (11), 121 (27). – UV/VIS: $\lambda_{\max} = 428, 450, 480 \text{ nm}$.

P 16-2-Dimethylether = Dimethylether von 6f + 6g = 17-(4-Methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-heptadecaocetaensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-pentylphenylester] bzw. -[2-decyl-3-methoxy-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS: m/e (%) = 690 (2, M^+), 612 (2), 368 (5), 367 (4),

350 (7), 349 (30), 348 (57), 344 (8), 343 (29), 341 (12), 315 (16), 314 (10), 313 (27), 292 (11), 278 (8), 266 (19), 265 (100), 264 (21), 263 (8), 262 (14), 239 (19), 222 (7), 221 (48), 208 (14), 207 (86), 187 (24), 171 (21), 151 (22), 131 (20), 121 (50), 107 (15). Hochoflösung: $m/e = 690.4647$ ($C_{47}H_{62}O_4$, M^+). – UV/VIS: $\lambda_{max} = 428, 450, 480$ nm. – 1H -NMR: $\delta = 7.5 - 6.2$ (ca. 20H), 6.05 (1H, d, $J = 15$ Hz), 3.83 (6H, s), 2.5 (4H, m), 1.54 (H_2O), 1.26 (ca. 16H, verbr.), 0.86 (9H, m).

P 16-3-Dimethylether = 6h-Dimethylether = 17-(4-Methoxyphenyl)-2,4,6,8,10,12,14,16-hepta-decaoctensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS: m/e (%) = 704 (18, M^+), 626 (17), 364 (8), 363 (39), 362 (97), 344 (5), 343 (18), 342 (10), 315 (10), 314 (7), 313 (10), 293 (5), 292 (20), 266 (16), 265 (79), 264 (11), 239 (7), 237 (8), 236 (7), 222 (18), 221 (100), 187 (21), 151 (16), 121 (21), 107 (7), 105 (5). – Hochoflösung: $m/e = 704.4801$ ($C_{48}H_{64}O_4$, M^+). UV/VIS: $\lambda_{max} = 427, 448, 478$ nm. – 1H -NMR: $\delta = 7.47$ (1H, dd, $J = 15$ u. 12 Hz), 7.34 (2H, m), 6.87 (2H, m), 6.7–6.2 (ca. 15H), 6.04 (1H, d, $J = 15$ Hz), 3.82 (6H, s), 2.5 (4H, m), 1.25 (ca. 20H), 0.88 (d, $J = 6$ Hz) und 0.85 (d, $J = 6$ Hz) (zusammen 12H).

Hexadecahydro-P 15-dimethylether: 30 mg P 15-Dimethylether wurden in 7 ml Essigester gelöst, mit ca. 5 mg Pd/C (10%) versetzt und bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert, bis keine H_2 -Aufnahme mehr zu beobachten war (ca. 30 min). Aufarbeitung durch Filtrieren und Einengen. Das Produkt war DC-rein; Ausb. 29 mg.

MS: m/e (%) = 756 (3, M^+ für ^{37}Cl), 754 (7, M^+ für ^{35}Cl), 742 (2, M^+ für ^{37}Cl), 740 (4, M^+ für ^{35}Cl), 728 (0.5, M^+ für ^{37}Cl), 726 (1, M^+ für ^{35}Cl), 364 (6), 363 (29), 362 (100), 349 (20), 348 (68), 334 (13), 292 (8), 278 (3), 222 (9), 221 (60), 207 (28), 157 (7), 155 (21), 121 (16). – UV: $\lambda_{max} = 265$ (sh), 278, 288 nm. – IR: 1745 cm^{-1} (C=O).

Präparative HPLC-Trennung des Hexadecahydro-P 15-dimethylethers: Elutionsmittel Methanol/THF/Wasser (79:17:4); Durchfluß 2.5 ml/min; Detektion bei 280 nm. 30 Injektionen zu 0.5 mg in $CHCl_3$ -Lösung ergaben folgende Ausbeuten:

Fr. 1 ($t_R = 12.9$ min)	ca. 0.2 mg Hexadecahydro-P 15-1-dimethylether
Fr. 2 ($t_R = 13.7$ min)	5 mg Hexadecahydro-P 15-2-dimethylether
Fr. 3 ($t_R = 14.9$ min)	6 mg Hexadecahydro-P 15-3-dimethylether

Hexadecahydro-P 15-1-dimethylether Hexadecahydro-6a-dimethylether = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)heptadecensäure-(2-decyl-3-methoxy-5-pentylphenylester): MS: m/e (%) = 728 (4, M^+ für ^{37}Cl), 727 (4), 726 (10, M^+ für ^{35}Cl), 394 (1), 393 (1), 392 (1), 366 (1), 364 (1), 335 (26), 334 (100), 278 (4), 221 (4), 207 (23), 157 (4), 155 (10), 151 (5), 122 (7), 121 (4). – UV: $\lambda_{max} = 264$ (sh), 277.5, 278.5 nm. – 1H -NMR: $\delta = 7.18$ (1H, d, $J_m = 2$ Hz), 7.02 (1H, d, $J_o = 8$, $J_m = 2$ Hz), 6.82 (1H, d, $J_o = 8$ Hz), 6.54 (1H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 6.45 (1H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 3.87 (3H, s), 3.81 (3H, s), 2.5 (8H, m), 1.54 (H_2O), 1.26 (ca. 45H, verbr.), 0.87 (6H, m) (s. auch Abb. 2c).

Hexadecahydro-P 15-2-dimethylether = Hexadecahydro-dimethylether von 6b + 6c = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)heptadecensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-pentylphenylester] bzw. **-[2-decyl-3-methoxy-5-(4-methylpentyl)phenylester]**: MS: m/e (%) = 742 (5, M^+ für ^{37}Cl), 741 (5), 740 (11, M^+ für ^{35}Cl), 394 (1), 393 (1), 392 (1), 349 (28), 348 (100), 292 (3), 278 (2), 221 (15), 207 (34), 157 (4), 155 (15), 151 (4), 121 (6). – Hochoflösung: $m/e = 740.5514$ ($C_{47}H_{77}ClO_4$, M^+ für ^{35}Cl). – UV: $\lambda_{max} = 265$ (sh), 278, 288 nm. – 1H -NMR: $\delta = 7.18$ (1H, d, $J_m = 2$ Hz), 7.02 (1H, dd, $J_o = 8$, $J_m = 2$ Hz), 6.83 (1H, d, $J_o = 8$ Hz), 6.55 (1H, d, $J = 1$ Hz), 6.46 (1H, d, $J = 1$ Hz), 3.87 (3H, s), 3.80 (3H, s), 2.5 (8H, m), 1.54 (H_2O), 1.25 (ca. 45H, verbr.), 0.87 (9H, m) (s. auch Abb. 2b).

Hexadecahydro-P 15-3-dimethylether = Hexadecahydro-6d-dimethylether = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)heptadecensäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS:

$m/e = 746$ (5, M^+ für ^{37}Cl), 755 (5), 754 (11, M^+ für ^{35}Cl), 394 (1), 393 (1), 392 (1), 362 (100), 292 (7), 222 (10), 221 (67), 157 (7), 155 (19), 122 (5), 121 (11). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 265$ (sh), 278, 288 nm. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.17$ (1 H, d, $J_m = 2$ Hz), 7.01 (1 H, dd, $J_o = 8$, $J_m = 2$ Hz), 6.82 (1 H, d, $J_o = 8$ Hz), 6.54 (1 H, d, $J_m \approx 0.8$ Hz), 6.45 (1 H, d, $J_m \approx 0.8$ Hz), 3.87 (3 H, s), 3.79 (3 H, s), 2.5 (8 H, m), 1.75 (2 H, m), 1.27 (ca. 45 H), 0.87 (d, $J = 6$ Hz) und 0.85 (d, $J = 6$ Hz) (zusammen 12H) (s. auch Abb. 2d).

Hexadecahydro-P 16-dimethylether: 20 mg P 16-Dimethylether wurden unter Standardbedingungen an 3 mg Pd/C hydriert und aufgearbeitet. Ausb. 19 mg. — MS: m/e (%) = 720 (18, M^+), 707 (5), 706 (12, M^+), 692 (2, M^+), 364 (5), 363 (31), 362 (100), 349 (17), 348 (60), 334 (9), 330 (8), 292 (8), 278 (3), 222 (7), 221 (100), 207 (16), 151 (5), 122 (4), 121 (98). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 269$ (sh), 277, 284 nm. — IR: 1748 cm^{-1} (C=O).

Präparative HPLC-Trennung der Hexadecahydro-P 16-dimethylether: Elutionsmittel Methanol/THF/Wasser (79:17:4); Durchfluß 2.5 ml/min; Detektion bei 280 nm. 30 Injektionen zu 0.5 mg in CHCl_3 -Lösung ergaben folgende Ausbeuten:

Fr. 1 ($t_R = 13.7$ min)	ca. 0.2 mg Hexadecahydro-P 16-1-dimethylether
Fr. 2 ($t_R = 14.8$ min)	5 mg Hexadecahydro-P 16-2-dimethylether
Fr. 3 ($t_R = 16.0$ min)	6 mg Hexadecahydro-P 16-3-dimethylether

Hexadecahydro-P 16-1-dimethylether = Hexadecahydro-6 e-dimethylether = 17-(4-Methoxyphenyl)heptadecansäure-(2-decyl-3-methoxy-5-pentylphenylester): MS: m/e (%) = 692 (17, M^+), 358 (5), 335 (27), 334 (100), 330 (7), 278 (8), 222 (7), 221 (11), 208 (10), 207 (51), 151 (10), 122 (10), 121 (81). Hochoflösung: $m/e = 692.5748$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_4$, M^+). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 269$ (sh), 277, 284 nm. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.10$ (2 H, m, $J_o = 8$ Hz), 6.83 (2 H, m, $J_o = 8$ Hz), 6.55 (1 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 6.46 (1 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 3.81 (s) und 3.79 (s) (zusammen 6H), 2.5 (8H, m), 1.54 (H_2O), 1.25 (ca. 45 H, verbr.), 0.86 (6 H, m).

Hexadecahydro-P 16-2-dimethylether = Hexadecahydro-dimethylether von 6f + 6g = 17-(4-Methoxyphenyl)heptadecansäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-pentylphenylester] bzw. -[2-decyl-3-methoxy-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS: m/e (%) = 706 (13, M^+), 358 (5), 349 (25), 348 (100), 292 (9), 278 (4), 222 (24), 221 (48), 208 (16), 207 (90), 152 (6), 151 (16), 121 (29). Hochoflösung: $m/e = 706.5891$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{78}\text{O}_4$, M^+). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 269.5$ (sh), 277, 284 nm. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.10$ (2 H, m, $J_o = 8$ Hz), 6.85 (2 H, m, $J_o = 8$ Hz), 6.56 (1 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 6.47 (1 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 3.80 (s) und 3.79 (s) (zusammen 6H), 2.5 (8 H, m), 1.54 (H_2O), 1.25 (ca. 45 H, verbr.) 0.87 (9 H, m).

Hexadecahydro-P 16-3-dimethylether = Hexadecahydro-6 h-dimethylether = 17-(4-Methoxyphenyl)heptadecansäure-[3-methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)phenylester]: MS: m/e (%) = 720 (10, M^+), 363 (28), 362 (100), 358 (3), 330 (4), 292 (6), 222 (6), 221 (41), 151 (4), 121 (28). Hochoflösung: $m/e = 720.6056$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4$, M^+). — UV: $\lambda_{\text{max}} = 269$ (sh), 277.5, 284.5 nm. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.09$ (2 H, m), 6.82 (2 H, m), 6.54 (2 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 6.45 (2 H, d, $J \approx 0.8$ Hz), 3.80 (s) und 3.78 (s) (zusammen 6H), 2.5 (8 H, m), 1.75 (2 H, m), 1.26 (ca. 48 H, verbr.), 0.88 (d, $J = 6$ Hz) und 0.85 (d, $J = 6$ Hz) (zusammen 12H).

Reduktive Spaltung der hydrierten Ether: 2–5 mg des hydrierten Dimethylethers wurden in Tetrahydrofuran mit LiAlH_4 umgesetzt, wie für Hexadecahydro-1-dimethylether angegeben²⁾. Die Produkte wurden durch präparative DC im Standardlaufmittel aufgetrennt. Eingesetzte Mengen, Produkte und Ausbeuten sind in Tab. 3 angegeben.

Cl-C₂₄-Alkohol = 17-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-1-heptadecanol: DC: R_F 0.2. GC: $T_D = 300^\circ\text{C}$. — MS: m/e (%) = 398 (25, M^- für ^{37}Cl), 397 (23), 396 (59, M^+ für ^{35}Cl), 157 (38), 156 (14), 155 (100), 83 (13), 69 (29). Hochoflösung: $m/e = 396.2788$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClO}_2$, M^+ für ^{35}Cl). — UV:

$\lambda_{\max} = 288.5, 274$ (sh), 278 (nm). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.16$ (1 H, d, $J_m = 2$ Hz), 7.00 (1 H, dd, $J_o = 8$, $J_m = 2$ Hz), 6.81 (1 H, d, $J_o = 8$ Hz), 3.86 (3 H, s), 3.64 (2 H, t, $J = 6$ Hz), 2.52 (2 H, t, $J = 6$ Hz), 1.26 (ca. 28 H).

Tab. 3. LiAlH_4 -Reduktion von hydrierten Dimethylethern – eingesetzte Mengen, Produkte und Ausbeuten

Substrat		Produkte		
Hydrierter Dimethylether von	Menge von	Alkohol-Komponente		Phenol-Komponente
P 15-2	4 mg	Cl-C ₂₄ -Alkohol:	1.5 mg	Gemisch aus 5b + 5c : 1.7 mg
P 15-3	5 mg	Cl-C ₂₄ -Alkohol:	1.9 mg	5a : 2.0 mg
P 16-2	2 mg	C ₂₄ -Alkohol:	0.8 mg	Gemisch aus 5b + 5c : 0.7 mg
P 16-3	5 mg	C ₂₄ -Alkohol:	2.0 mg	5a : 2.2 mg

C₂₄-Alkohol = 17-(4-Methoxyphenyl)-1-heptadecanol: DC: R_F 0.2. Schmp. 76°C. GC: $T_D = 285^\circ\text{C}$. – MS: m/e (%) = 362 (43, M⁺), 122 (9), 121 (100), 83 (13), 69 (17). Hochoflösung: $m/e = 362.3185$ (C₂₄H₄₂O₂, M⁺). – UV: $\lambda_{\max} = 284.5, 278$ nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.09$ (2 H, m), 6.82 (2 H, m), 3.79 (3 H, s), 3.66 (2 H, t, $J = 6$ Hz), 2.55 (2 H, t, $J = 6$ Hz), 1.26 (ca. 28 H).

5a aus LiAlH_4 -Spaltung = 3-Methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)phenol: DC: R_F 0.7. GC: $T_D = 265^\circ\text{C}$. – MS: m/e (%) = 363 (17), 362 (61, M⁺), 292 (12), 222 (15), 221 (100), 151 (10), 111 (5), 97 (7), 87 (7), 85 (7), 71 (9), 69 (9). Hochoflösung: $m/e = 362.3184$ (C₂₄H₄₂O₂, M⁺). – UV: $\lambda_{\max} = 270, 274$ (sh), 278 nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.29$ (2 H, s), 4.58 (1 H, s), 3.79 (3 H, s), 2.5 (4 H, m), 1.26 (ca. 16 H, verbr.), 0.88 (d, $J = 6$ Hz) und 0.85 (d, $J = 6$ Hz) (zusammen 12 H).

Gemisch von **5b** + **5c** aus LiAlH_4 -Spaltung: DC: R_F 0.7. GC: $T_D = 264^\circ\text{C}$. – MS: m/e (%) = 349 (24), 348 (90, M⁺), 292 (11), 278 (4), 221 (31), 208 (14), 207 (100), 151 (12), 121 (5). Hochoflösung: 348.3029 (C₂₃H₄₀O₂, M⁺). – UV: $\lambda_{\max} = 270, 274$ (sh), 278 nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.28$ (2 H, s), 4.60 (1 H, s), 3.80 (3 H, s), 2.5 (4 H, m), 1.55 (H₂O), 1.25 (ca. 20 H, verbr.), 0.86 (9 H, m).

Untersuchung des Gemisches durch Kapillar-GC/MS: Zur GC/MS-Kopplung wurde die gleiche oben angegebene Kapillare in einem Gaschromatographen vom Typ Varian 1700 verwendet in Kopplung mit einem einfach-fokussierenden Massenspektrometer vom Typ CH 7A (Fa. Varian-MAT); Ionenquelle EI/EID; Ionisierungsenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 100°C.

5b (= Komponente I) aus LiAlH_4 -Spaltung = 3-Methoxy-2-(9-methyldecyl)-5-pentylphenol: Kapillar-GC: $t_R = 20.2$ min. – MS: m/e (%) = 348 (10, M⁺), 292 (7), 208 (13), 207 (100), 177 (6), 151 (19), 121 (12), 107 (6), 91 (6), 89 (5).

5c (= Komponente II) aus LiAlH_4 -Spaltung = 2-Decyl-3-methoxy-5-(4-methylpentyl)phenol: Kapillar-GC: $t_R = 19.8$ min. – MS: m/e (%) = 348 (16, M⁺), 278 (16), 222 (16), 221 (100), 191 (5), 151 (23), 150 (8), 187 (7), 121 (11), 107 (6), 91 (8), 79 (5).

Literatur

- ¹⁾ XVI. Mitteil.: H. Achenbach, W. Kohl, W. Wachter und H. Reichenbach, Arch. Microbiol. **117**, 253 (1978).
- ²⁾ H. Achenbach, W. Kohl und H. Reichenbach, Chem. Ber. **109**, 2490 (1976).
- ³⁾ H. Achenbach, W. Kohl und H. Reichenbach, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1.
- ⁴⁾ H. Achenbach, W. Kohl und H. Reichenbach, Tetrahedron Lett. **1977**, 1061.
- ⁵⁾ H. Reichenbach, H. Kleinig und H. Achenbach, Arch. Microbiol. **101**, 131 (1974).
- ⁶⁾ H. Achenbach, W. Kohl und H. Reichenbach, Tetrahedron Lett. **1974**, 2555.
- ⁷⁾ H. Achenbach und J. Witzke, Angew. Chem. **89**, 198 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 191 (1977).
- ⁸⁾ H. Irschik und H. Reichenbach, Biochim. Biophys. Acta **510**, 1 (1978).
- ⁹⁾ J. Gripenberg, Acta Chem. Scand. **6**, 580 (1952).
- ¹⁰⁾ U. Schwietzer, H. R. Bolliger, L. H. Chopard-dit-Jean, G. Englert, M. Kofler, A. König, C. v. Planta, R. Rüegg, W. Vetter und O. Isler, Chimia **19**, 294 (1965).
- ¹¹⁾ B. Johannes, H. Brezinka und H. Budzikiewicz, Org. Mass Spectrom. **9**, 1095 (1974).
- ¹²⁾ H. Achenbach und W. Kohl, Chem. Ber. **112**, 209 (1979), nachstehend.
- ¹³⁾ J. A. Occolowitz, Anal. Chem. **36**, 2177 (1964).
- ¹⁴⁾ H. Achenbach und W. Kohl, Chem. Ber. **112** (1979), im Druck.
- ¹⁵⁾ Ein Abbau von P15-1 bzw. P16-1 war wegen der geringen Substanzmenge nicht möglich.
- ¹⁶⁾ H. Achenbach, J. Witzke und W. Kohl, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ¹⁷⁾ L. Zechmeister in *cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamin A und Arylpolyenes*, S. 79, Springer-Verlag, Wien 1962.
- ¹⁸⁾ H. Achenbach, A. Böttger, W. Kohl, E. Fautz und H. Reichenbach, Phytochemistry, im Druck.

[117/78]