

ÜBER DIE IDENTITÄT VON RUTILANTINON MIT PYRROMYCINON
UND ÜBER DIE LAGE DER CARBOMETHOXY-GRUPPE IN PYRROMYCINONEN

H. Brockmann,¹ H. Brockmann, Jr.¹ J. J. Gordon,²
W. Keller-Schlierlein,³ W. Lenk,¹ W. D. Ollis,⁴ V. Prelog,³
and I. O. Sutherland.⁴

(Received 10 March 1960)

AUS den Kulturbrühen gewisser Actinomyces-Stämme wurde eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_9$ isoliert, die den Namen ϵ -Pyrromycinon⁵ erhielt. Dieselbe Verbindung kommt glykosidisch gebunden in Pyrromycin⁶ und in den Antibiotica Cinerubin A und B⁷ vor. Auf Grund der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens wurde für das ϵ -Pyrromycinon^{5,7} die Konstitutionsformel I vorgeschlagen. Kurz nach der Veröffentlichung dieser Ergebnisse wurde als Aglykon weiterer Antibiotica aus Actinomyces-Kulturen eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung, das Rutilantionon, beschrieben, für welches die Formel II

¹ Organisch-chemischen Institut der Universität, Göttingen.

² Antibiotics Research Station, Medical Research Council, Clevedon.

³ Organisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

⁴ University of Bristol.

⁵ H. Brockmann und W. Lenk, Chem. Ber. 92, 1880 (1959).

⁶ H. Brockmann und W. Lenk, Chem. Ber. 92, 1904 (1959).

⁷ L. Ettliger, E. Gäumann, R. Hutter, W. Keller-Schlierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog, P. Reusser und H. Zähler, Chem. Ber. 92, 1867 (1959).

abgeleitet wurde.⁸ Die ähnlichen Eigenschaften des ϵ -Pyrromycinons und des Rutilantinons regten zu einem direkten Vergleich der beiden Verbindungen und ihrer Derivate an, der in Bristol, Göttingen und Zürich durchgeführt wurde und zum eindeutigen Schluss führte, dass sie identisch sind. Die IR.-Absorptionsspektren des Rutilantinons, des Tetraacetyl-rutilantinons und des Bisanhydro-rutilantinons waren praktisch identisch mit denjenigen der entsprechenden Verbindungen der Pyrromycinon-Reihe und die entsprechenden Verbindungspaare zeigten keine Smp.-Erniedrigung.⁹

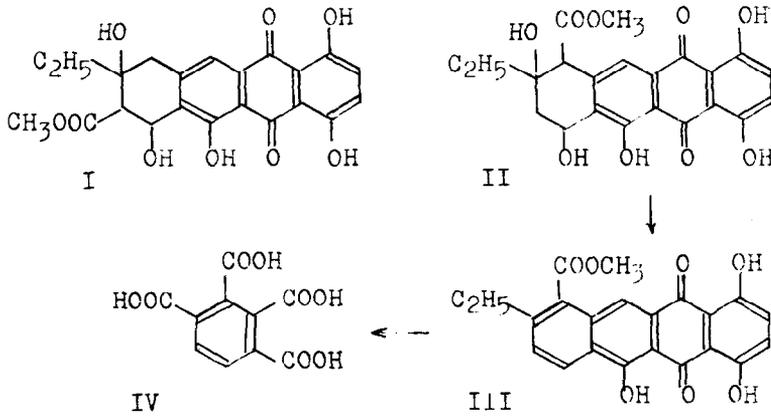
Es blieb noch die Aufgabe übrig, die Diskrepanz in den Konstitutionsformeln zu beseitigen. Während die Lokalisierung der Carbomethoxy-Gruppe in ϵ -Pyrromycinon nur auf einem "Indizien-Beweis" beruhte,⁵ wurde sie im Rutilantinon durch Oxydation des Bisanhydro-rutilantinons III (identisch mit η -Pyrromycinon⁵) mit Kaliumpermanganat zu Benzol-tetracarbonsäure-(1, 2, 3, 4) (IV) auf eindeutige Weise festgelegt.⁸ Die Wiederholung dieser Oxydation mit authentischem η -Pyrromycinon, sowie die Oxydation des Bisanhydro-aglykons aus Cinerubinen mit Salpetersäure führte ebenfalls zur Säure IV. Diese wurde als Tetramethylester, durch Vergleich mit authentischen Vergleichspräparat identifiziert.

Die Lage der Äthyl-Gruppe in der Pyrromycinon-Reihe wurde durch die Verknüpfung mit der Rhodomycinon- bzw. Isorhodomycinon-Reihe und oxydativen

⁸ W.D. Ollis, I.O. Sutherland und J.J. Gordon, Tetrahedron Letters No. 16, 17 (1959).

⁹ Der grosse Unterschied bei den veröffentlichten Smp. von Tetraacetyl-rutilantinon (Smp. 250°)⁸ und von Tetraacetyl- ϵ -pyrromycinon (Smp. 219-221°¹ bzw. 203-210°)⁷ beruht auf der verschiedenen Methodik der Smp. Bestimmung.

Abbau des Ringes A in der letzterwähnten Reihe zu β -Äthyl-adipinsäure
 bewiesen.¹⁰ Es besteht also kein Zweifel darüber, dass die Carbomethoxy-
 Gruppe die in Formel II dargestellte Lage besitzt.



¹⁰ Unveröffentlichte Versuche von H. Brockman und Mitarb.