

ZUR STRUKTUR DES FLEXIRUBINS

Hans Achenbach\* und Werner Kohl

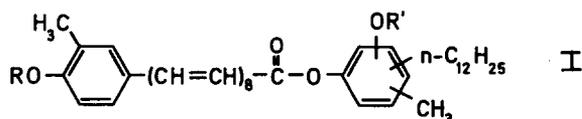
aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br. und

Hans Reichenbach\* und Hans Kleinig

aus dem Institut für Biologie II der Universität Freiburg i.Br.

(Received in Germany 10 May 1974; received in UK for publication 14 June 1974)

Flexirubin ist das Hauptpigment der 'Gleitenden Bakterien' vom Typ Flexibacter<sup>1)</sup> und besitzt offensichtlich im Gegensatz zu früheren Annahmen<sup>2)</sup> keine carotinoide Struktur<sup>1)</sup>. Aufgrund weiterer - unten näher dargelegter - Experimente kommen wir für Flexirubin zum Strukturvorschlag I ( R=R'=H ).



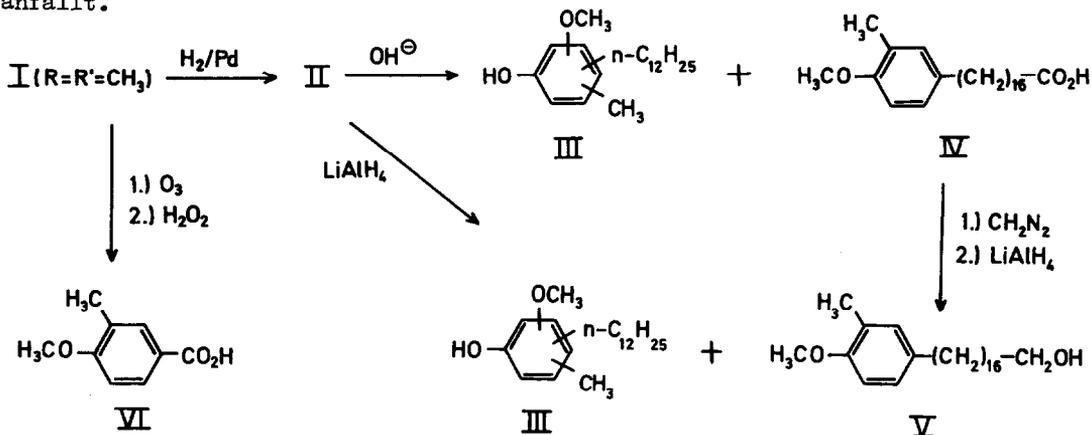
Flexirubin ( FP 174/6<sup>0</sup>; C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub> ) läßt sich mit Ac<sub>2</sub>O/py zum Diacetat und mit CH<sub>3</sub>J/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Dimethyläther umsetzen. Dabei werden zwei phenolische OH-Gruppen derivatisiert, wie dem bathochromen Shift des langwelligen Maximums im Elektronenspektrum von I ( R=R'=H ) nach Zugabe von Alkali zu entnehmen ist und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von I und II, die primäre und sekundäre alkoholische OH-Gruppen ausschließen. Flexirubin besitzt ein Elektronenspektrum - λ<sub>max</sub> 451 nm ( ε = 99400 ) in Aceton -, das von dem der bekannten Carotinoide deutlich abweicht<sup>3)</sup> und auf der Basis einer ω-Phenyl-octaensäure deutbar ist<sup>4)</sup>.

Die katalytische Hydrierung des Dimethyläthers I ( R=R'=CH<sub>3</sub> ) an Pd/C führt zum farblosen Hexadecahydro-flexirubin-dimethyläther (II) ( M<sup>+</sup> 678; λ<sub>max</sub> 283(s), 277, 274 und 270 nm in Hexan ).

Die Estergruppierung wurde nachgewiesen durch alkalische Verseifung von II und durch reduktive Spaltung mit LiAlH<sub>4</sub>: Bei der Verseifung erhält man neben dem Phenol III ( λ<sub>max</sub> 279 und 270 nm, mit OH<sup>-</sup> λ<sub>max</sub> 289 und 280 nm in MeOH ) die Säure IV, die als Methyl ester charakterisiert wurde ( M<sup>+</sup> 404, m/e 135 (base peak); λ<sub>max</sub> 278 und 283 in Hexan ). Die Umsetzung von II mit LiAlH<sub>4</sub> (in THF)

führt zu einem Gemisch aus ebenfalls III und V.

Daß im Zuge dieser Reaktion eine Phenyl-Ester-Gruppierung gespalten wird, zeigt die Umsetzung von II mit  $\text{LiAl}^2\text{H}_4$ , wobei neben undeutertem III Dideutero-V anfällt.



Durch Ozonolyse von Flexirubin-dimethyläther entsteht VI, die mit synthetisierter 3-Methyl-4-methoxy-benzoesäure identisch ist<sup>5)</sup>.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie die MS-Spektren und die hochaufgelösten MS-Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Übereinstimmung. Insbesondere zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von I ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) und II für Methyl-Gruppen nur die Signale von zwei  $\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppen, zwei  $\text{>C}-\text{CH}_3$ -Gruppen und einer  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Gruppe, so daß eine Verzweigung für den großen Alkylsubstituenten in III ausgeschlossen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Sachbeihilfen.

#### Literatur

- 1.) H.Reichenbach, H.Kleinig und H.Achenbach, Arch.Microbiol. im Druck.
- 2.) R.A.Lewin und D.M.Lounsbury, J.gen.Microbiol. **58**, 145 (1969);  
G.D.Simon und D.White, Arch.Mikrobiol. **78**, 1 (1971).
- 3.) Vergl. O.Isler "Carotenoids", S. 192 ff., Birkhäuser Verlag, Basel 1971.
- 4.) J.Gripenberg, Acta Chem.Scand. **6**, 580 (1952).
- 5.) O.L.Brady, A.N.Cosson und A.J.Roper, J.Chem.Soc. **127**, 2427 (1925);  
Synthese erfolgte in Anlehnung an: A.Higginbottom, P.Hüll und W.F.Short,  
J.Chem.Soc. **1937**, 263.