

DIE HAUPTPIGMENTE AUS CYTOPHAGA JOHNSONAE -  
ZWEI NEUE PIGMENTE VOM FLEXIRUBIN-TYP.

Hans Achenbach\* und Werner Kohl

aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

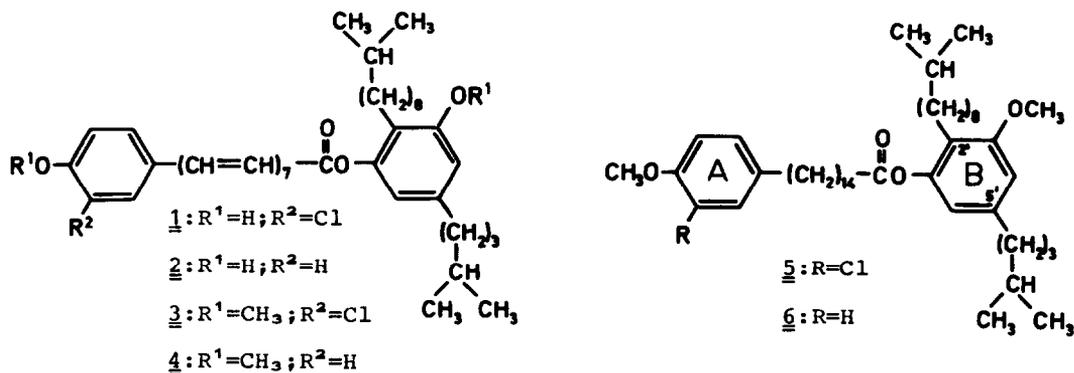
und Hans Reichenbach

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim.

(Received in Germany 31 January 1977; received in UK for publication 14 February 1977)

Cytophaga johnsonae ist ein "Gleitendes Bakterium" und nahe verwandt mit Flexibacter elegans, in dem kürzlich die neuartigen Pigmente vom Flexirubin-Typ aufgefunden wurden<sup>1)</sup>. Auch Cytophaga johnsonae bildet einen roten Farbstoff, der allerdings recht kompliziert zusammengesetzt ist: Neben wenig Carotinoiden (ca. 30%) findet man einen Pigment-Komplex aus mindestens 18 verschiedenen Verbindungen vom Flexirubin-Typ<sup>2)</sup>.

Die in Lit.2) gemachten allgemeinen Strukturaussagen basieren auf umfangreichen, vorwiegend spektroskopischen Untersuchungen nach chromatographischer Trennung in sechs Fraktionen. Versuche zur Isolierung von Reinsubstanzen aus diesen Fraktionen sind bisher wegen des sehr ähnlichen chromatographischen Verhaltens der Einzelkomponenten ergebnislos geblieben. Durch Hochdruck-flüssigchromatographie der methylierten Fraktionen P9-B und P10-B<sup>2)</sup> gelang jetzt die Isolierung der Dimethyläther der Hauptkomponenten P9-B-3 und P10-B-3. Strukturuntersuchungen führten für diese Hauptkomponenten zur Festlegung der Formeln 1 und 2:



Aus den Elektronenspektren ( $\lambda_{\max}$  428 bzw. 432 nm in Hexan) und der Bildung von Tetradecehydro-Produkten bei der katalytischen Hydrierung ist auf  $\omega$ -Phenyl-heptaen-Chromophore zu schließen. Der nicht-isoprenoide Charakter des Heptaens ergibt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die nach der Hydrierung keine Veränderung der Resonanzlagen von  $\text{CH}_3$ -Signalen erkennen lassen.

In den hydrierten Verbindungen 5 und 6 gestatten die Resonanzlagen der aromatischen Protonen die eindeutige Festlegung der Substitutionsmuster an den Benzolringen: Für Ring A - in 5:  $\delta$  7.19 (1H,  $J_m=2\text{Hz}$ ), 7.03 (1H, dd,  $J_o=8\text{Hz}$ ,  $J_m=2\text{Hz}$ ), 6.84 (1H, d,  $J_o=8\text{Hz}$ ); in 6:  $\delta$  7.10 (2H, d,  $J_o=8\text{Hz}$ ), 6.85 (2H, d,  $J_o=8\text{Hz}$ ). Für Ring B findet man in 5 und 6 übereinstimmende Resonanzen zweier aromatischer Protonen [ $\delta$  6.56 (1H, d,  $J_m \approx 1\text{Hz}$ ) und 6.47 (1H, d,  $J_m \approx 1\text{Hz}$ )] entsprechend einem 2,5-dialkylierten Resorcin<sup>1)</sup>.

Die Massenspektren von 3 und 4 sowie 5 und 6 zeigen Zerfallsmuster, wie sie für Verbindungen vom Flexirubin-Typ charakteristisch sind<sup>3)</sup>. Die Spektren bestätigen, daß Phenylester  $\omega$ -phenylsubstituierter nicht-isoprenoider Heptaencarbonsäuren vorliegen. Aus dem Auftreten entsprechender Schlüsselfragmente lassen sich auch die Kettenlängen der Alkylsubstituenten im Ring B ableiten und sogar Aussagen über ihre Position machen<sup>3)</sup>: Denn MS-Studien an verschiedenen synthetischen 2,5-Dialkyl-resorcinen haben gezeigt, daß die Alkyl-Gruppe aus Position 2 stets in einer  $\alpha$ -Spaltung verloren geht, während der Alkyl-Substituent aus Position 5 in einem konkurrierenden Umlagerungsmechanismus (unter H-Transfer) eliminiert wird.

Die Endverzweigung beider Alkylseitenketten wird von den Protonenresonanzspektren gefordert. Zur Bestätigung haben wir 2-(9-Methyldecyl)-5-(4-methylpentyl)-resorcinmonomethyläther synthetisiert und dessen Identität mit den Phenolen der  $\text{LiAlH}_4$ -Spaltung von 5 und 6 überprüft.

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

#### Literatur

- 1) H.Achenbach, W.Kohl und H.Reichenbach, Chem.Ber. 109, 2490 (1976).
- 2) H.Achenbach, W.Kohl, S.Alexanian, W.Wachter und H.Reichenbach, Arch.Microbiol. im Druck.
- 3) H.Achenbach und W.Kohl, Chem.Ber. in Vorbereitung.