

BIOSYNTHESE VON PYRROLNITRIN
NACHWEIS VON 3-CHLORANTHRANILSÄURE UND 7-CHLORINDOLESSIGSÄURE IM
KULTURMEDIUM VON PSEUDOMONAS AUREOFACIENS

Olga Salcher und Franz Lingens⁺

Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim

Bei der Untersuchung der Biosynthese von Pyrrolnitrin in *Pseudomonas aureofaciens* konnten wir ein noch nicht beschriebenes Phenylpyrrollderivat, 4-(2'-Amino-3'-chlorphenyl)-pyrrol-2-carbonsäure, isolieren (1). Die Bildung von zwei weiteren chlorhaltigen Verbindungen durch dieses Bakterium konnte nachgewiesen werden. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Isolierung und Charakterisierung der beiden Metabolite. *Pseudomonas aureofaciens* (Stamm G 16 bzw. P) wurde in Glycerin-Minimalmedium mit einem Zusatz von 3×10^{-3} M D-Tryptophan gezüchtet. Sobald in den Kulturen Pyrrolnitrin (3-Chlor-4-(2'-nitro-3'-chlorphenyl)-pyrrol) nachweisbar war, wurde die Fermentation abgebrochen. Das zellfreie Medium wurde mit Essigester bei pH 5,5 extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum eingeengt und der Extrakt an Kieselgel 60 (Benzol bzw. Essigester-Isopropanol-H₂O, 65 : 24 : 11) chromatographiert. Eine weitere Reinigung wurde durch Chromatographie an Sephadex LH 20 (Methanol-H₂O, 1:1) erzielt. Die erste der beiden Verbindungen, die auf diese Weise isoliert wurde, kristallisierte aus Methanol-H₂O mit einem Schmelzpunkt von 181°C (Zers.). UV-, IR- und MS-Spektren deuteten darauf hin, daß es sich um 3-Chloranthranilsäure handeln mußte.

Für Vergleichszwecke wurde 3-Chloranthranilsäure aus 3-Chlor-2-nitrobenzoesäure durch Reduktion mit Natriumdithionit-NaOH gewonnen (2).

Der Mischschmelzpunkt von synthetisierter 3-Chloranthranilsäure und der isolierten Verbindung (Metabolit 1) zeigte keine Depression (Lit. 182°C) (3). UV-, IR- und MS-Spektren von synthetisierter 3-Chloranthranilsäure waren identisch im Vergleich mit den Spektren des Metaboliten 1. Die zweite zu identifizierende Verbindung (Metabolit 2) kristallisierte aus Methanol-H₂O mit einem Schmelzpunkt von 163°C (Zers.). UV-, IR- und MS-Spektren deuteten darauf hin, daß es sich dabei um ein Indolderivat handeln mußte. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetisierter 7-Chlorindoleessigsäure zeigte keine Depression (Lit. 163-164°C) (4).

UV-, IR- und MS Spektren von synthetisierter 7-Chlorindoleessigsäure waren identisch mit denen von Metabolit 2.

3-Chloranthranilsäure und 7-Chlorindolessigsäure sind bisher nicht in biologischem Material nachgewiesen worden. Die isomere 4-Chlorindolessigsäure konnte aus den unreifen Samen von Erbsen (*Pisum sativum*) isoliert werden(5). 3-Chloranthranilsäure, 7-Chlorindolessigsäure und 4-(2'-Amino-3'-chlor - phenyl)-pyrrol-2-carbonsäure (1) treten offensichtlich als Produkte des Tryptophanmetabolismus in *Pseudomonas aureofaciens* auf (6).

Dank:

Wir danken Herrn Dr.K.C.Engvild, Roskilde, Dänemark, für die Bereitstellung von 5-Chlorindolessigsäure und 7-Chlorindolessigsäure, den Herren Dr.D.Spitzner und G.Schwinger für die Messung von Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

1. O.Salcher, F.Lingens und P.Fischer, *Tetrahedron Letters* 1978, vorstehend.
2. R.Schröter in Houben-Weyl : *Methoden der organischen Chemie*, 4.Aufl., Bd. 11/1, 437-442 (1957)
3. W.Eller und L.Klemm, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 55, 217-224 (1922)
4. K.C.Engvild, *Acta Chem.Scand.* B 31, 338-344 (1977)
5. S.Marumo, H.Hattori, H.Abe und K.Munakata, *Nature* 219, 959-960 (1968)
6. O.Salcher und F.Lingens (Veröffentlichung in Vorbereitung)

(Received in Germany 29 May 1978; received in UK for publication 23 June 1978)