

HANS BROCKMANN und ECKARD WIMMER

Rhodomycine, VIII¹⁾; Antibiotica aus Actinomyceten, LI²⁾

Die Konstitution des β -, γ -, ϵ - und ζ -Rhodomycinons

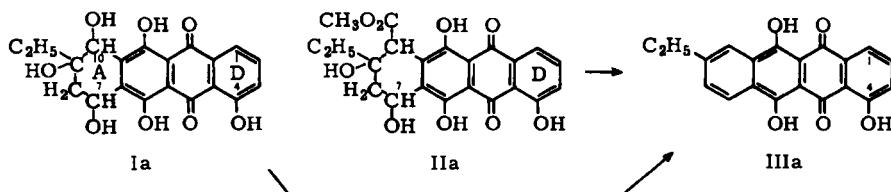
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 24. Februar 1965)

1.6.7.11- und 1.6.10.11-Tetrahydroxy-tetracenchinon-(5.12) — bei Friedel-Crafts-Kondensation von β -Dihydrojuglon und 3-Hydroxy-phthalsäureanhydrid nebeneinander entstehend — werden chromatographisch an Puffer-Kieselgel getrennt und mit Phosgen in *peri*-Carbonate übergeführt. Durch spektrometrischen Vergleich dieser Verbindungen mit Bisanhdro- β -rhodomycinon und dessen *peri*-Carbonat wird als Abschluß der Konstitutionsaufklärung bewiesen, daß die zu Ring D gehörende Hydroxygruppe des β -, γ -, ϵ - und ζ -Rhodomycinons an C-4 steht.

Die Konstitution der roten *Streptomyces*-Farbstoffe β -, γ -, ϵ - und ζ -Rhodomycinon ist so weit aufgeklärt³⁾, daß nur noch offen blieb, ob die zu Ring D gehörende Hydroxygruppe, die in allen vier Farbstoffen die gleiche Stellung einnimmt, mit C-1 oder C-4 verknüpft ist; d. h. zu entscheiden war noch, ob für β -Rhodomycinon Ia oder Ib gilt¹⁾, für γ -Rhodomycinon Ic oder Id¹⁾, für ϵ -Rhodomycinon IIa oder IIb⁴⁾ und für ζ -Rhodomycinon IIc oder IIId⁴⁾. Für 4-Stellung der Hydroxygruppe sprachen Überlegungen zur Biogenese der Rhodomycinone 3,4).

Daß die Stellung der zu Ring D gehörenden OH-Gruppe in allen vier Rhodomycinonen die gleiche ist, folgt daraus, daß sich alle in das gleiche, Descarbomethoxy-bis-anhydro- ϵ -rhodomycinon⁴⁾ genannte Trihydroxy-äthyl-tetracenchinon-(5.12) über-



Ib: H statt OH an C-4;
OH statt H an C-1

IIb: H statt OH an C-4;
OH statt H an C-1

IIIb: H statt OH an C-4;
OH statt H an C-1

Ic: H statt OH an C-7

IIc: H statt OH an C-7

Id: H statt OH an C-7;
H statt OH an C-4;
OH statt H an C-1

IIId: H statt OH an C-7;
H statt OH an C-4;
OH statt H an C-1

* Zur Bezeichnung der OH-Gruppen von Rhodomycinonen vgl. 1. c. ³⁾.

1) VII. Mitteil.: H. BROCKMANN, P. BOLDT und J. NIEMEYER, Chem. Ber. 96, 1356 [1963].

2) L. Mitteil.: H. BROCKMANN JR., H. BUDZIKIEWICZ, C. DIERASSI, H. BROCKMANN und J. NIEMEYER, Chem. Ber. 98, 1260 [1965].

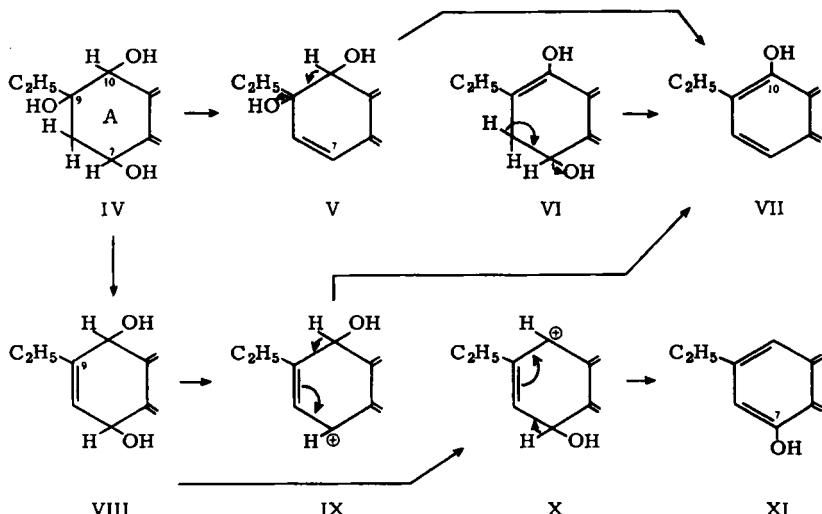
3) H. BROCKMANN, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 21, 121 [1963].

4) H. BROCKMANN und H. BROCKMANN JR., Chem. Ber. 94, 2681 [1961].

führen lassen. Es ist je nachdem, ob das Ring-D-Hydroxyl der Rhodomycinone an C-4 oder C-1 steht, nach IIIa oder IIIb zu formulieren; d. h. die Entscheidung zwischen IIIa und IIIb ist gleichbedeutend mit der zwischen Ia und Ib, Ic und Id, IIa und IIb sowie IIc und IId. Bevor es gelang, diese Entscheidung durch Vergleich von synthetischem IIIa und IIIb mit Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon herbeizuführen^{5,6)}, konnten wir, wie kürzlich vorgeschlagen¹⁾ und im folgenden gezeigt, durch Strukturaufklärung des Bisanhydro- β -rhodomycinons beweisen, daß die Ring-D-Hydroxygruppe der Rhodomycinone an C-4 steht und damit deren Konstitutionsermittlung zum Abschluß bringen.

Bisanhydro- β -rhodomycinon entsteht aus β -Rhodomycinon (Ia oder Ib), wenn dessen Ring A (IV) durch säurekatalysierte Eliminierung von zwei Mol. Wasser aromatisiert wird¹⁾. Formal gesehen kann dabei entweder das C-7- oder das C-10-Hydroxyl am Ring verbleiben, so daß mit der Entstehung von zwei Bisanhydro- β -rhodomycinonen (mit Ring A nach VII bzw. XI) zu rechnen war. Gefunden wurde jedoch nur eines, und zu prüfen war, ob dieses Ergebnis zusammen mit Überlegungen zum Reaktionsverlauf entscheiden läßt, ob Ring A des Bisanhydro- β -rhodomycinons nach VII oder XI zu formulieren ist.

Die Aromatisierung von Ring A des β -Rhodomycinons kann nicht mit Protonierung und Abspaltung der 10-Hydroxygruppe beginnen, weil an C-9 kein Wasserstoff steht. Wäre Protonierung und Abspaltung der 7-Hydroxygruppe der erste Reaktionsschritt, so würde IV zu V, aus dem durch Eliminierung eines zweiten Mol. Wasser nur VII hervorgehen kann.



Setzt dagegen die Aromatisierung von IV mit Protonierung und Abspaltung der 9-Hydroxygruppe ein, so gibt es für die Ausbildung einer Doppelbindung formal drei Möglichkeiten: 1. Wie in VI, konjugiert zum Ringsystem, 2. Wie in VIII, 3. Zwischen C-9 und dem α -C-Atom der Äthylgruppe.

Aus VI kann durch Abspaltung eines zweiten Mol. Wasser nur VII hervorgehen; aus VIII dagegen VII oder XI, je nachdem, ob die Reaktion über IX oder X läuft. Da IX — infolge

⁵⁾ H. BROCKMANN JR., Dissertat. Univ. Göttingen 1963.

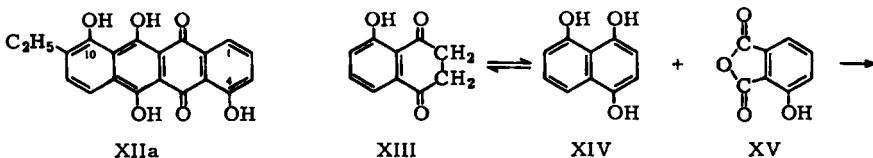
⁶⁾ R. ZUNKER, Dissertat. Univ. Göttingen 1965.

Hyperkonjugation der Äthylgruppe mit C-7 — energieärmer sein sollte als X, dürfte VIII leichter in VII übergehen als in XI.

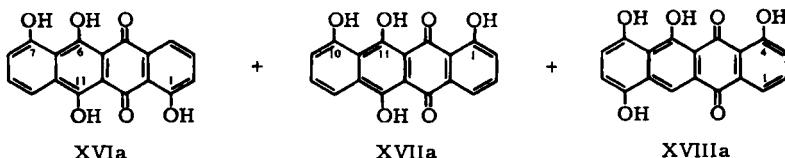
Ausschließlich VII würde entstehen, wenn sich zunächst eine Doppelbindung zwischen C-9 und dem α -C-Atom der Äthylgruppe bildet, denn dann kann das zweite Mol. Wasser nur zwischen C-7 und C-8 abgespalten werden.

Von vier formal möglichen Reaktionswegen führen somit drei ausschließlich und einer bevorzugt zu VII. Infolgedessen kann, da nur eine Bisanhydroverbindung entsteht, als sicher gelten, daß deren Ring A die Konstitution VII hat⁷⁾. Bestätigt wird VII durch den unten erörterten bathochromen Effekt der Äthylgruppe des Bisanhydro- β -rhodomycinins.

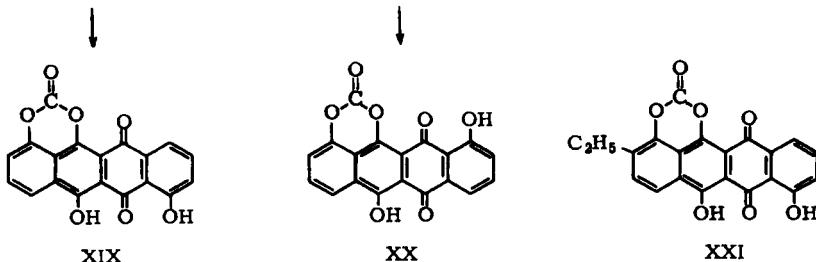
Damit kamen für Bisanhydro- β -rhodomycinon, den beiden β -Rhodomycinonformeln Ia und Ib entsprechend, nur noch XIIa und XIIb in Betracht, d. h. die Entscheidung zwischen Ia und Ib sowie zwischen den übrigen Rhodomycinonformeln hing nunmehr nur noch von der Entscheidung zwischen XIIa und XIIb ab. Erreicht haben wir sie durch spektroskopischen Vergleich von Bisanhydro- β -rho-



XIIb: OH statt H an C-1;
H statt OH an C-4



XVIc: H statt OH an C-7; VIIc: H statt OH an C-10
OH statt H an C-4



⁷⁾ Da Bisanhdro- β -rhodomycinon in Deuteropyridin und Trifluoressigsäure schwer löslich ist, ließ sich an Hand des NMR-Spektrums nicht zwischen VII und XI entscheiden. Auch die Konzentration einer gesättigten Lösung von Bisanhdro- β -rhodomycinon-tetraacetat in Deuterochloroform reichte nicht aus, um ein brauchbares Spektrum zu gewinnen.

domycinon mit den beiden bisher unbekannten Tetrahydroxy-tetracenchinonen XVIa⁸⁾ und XVIIa. Für deren Darstellung kamen in Betracht: 1. Synthese auf einem Weg, der jeweils nur zu einem der Isomeren führt und damit dessen Konstitution beweist. 2. Synthese eines Gemisches beider, Trennung der Isomeren und Zuordnung zu XVIa und XVIIa. Wir haben den zweiten Weg gewählt und zur Gewinnung eines XVIa/XVIIa-Gemisches 3-Hydroxy-phthalsäureanhydrid (XV) nach FRIEDEL-CRAFTS mit β -Dihydrojuglon (XIII) bzw. dem damit im Gleichgewicht stehenden Dienol XIV kondensiert; zunächst in Formamid/Aluminiumchlorid bei 120–130° oder in einer Natriumchlorid/Aluminiumchlorid/Borsäure-Schmelze bei 190°, dann bei gleicher Temperatur mit besserer Ausbeute in Borsäure allein. Chromatographie des Reaktionsproduktes an saurem Kieselgel⁹⁾ lieferte das durch langwellige Absorptionsmaxima und blaue Farbe der Alkalalisalze charakterisierte XVIa/XVIIa-Gemisch in 35-proz. Ausbeute.

Ob die rotgelben Chromatogrammzonen die als Nebenprodukte zu erwartenden, kürzerwellig als XVIa und XVIIa absorbierenden Tetrahydroxy-tetracenchinone XVIIIa und XVIIIb enthalten, bleibt offen.

Eine befriedigende Trennung des XVIa/XVIIa-Gemisches — an bisher gebräuchlichen Adsorbentien ebensowenig zu erreichen wie durch Verteilungschromatographie — gelang schließlich aus Chloroform an Citrat/Phosphatpuffer-Kieselgel¹⁰⁾. Beide Isomere waren im Hochvakuum sublimierbar, kristallisierten in braunroten Nadelchen und gaben auf $C_{18}H_{10}O_6$ passende Analysenzahlen. Die Zuordnung zu XVIa und XVIIa gelang auf Grund folgender Überlegung.

In beiden Isomeren sind die Chinoncarbonyle mit benachbarten Hydroxylen cheliert. Sie absorbieren daher bei kleineren Wellenzahlen (1620–1585/cm) als nichtchelierte Tetracenchinoncarbonyle, deren Bande bei 1670/cm liegt. Verätherung oder Veresterung der *peri*-Hydroxyle unter Intaktlassen der beiden übrigen OH-Gruppen würde aus XVIa ein Derivat mit einer nichtchelierten Carbonylgruppe und dementsprechend einer zusätzlichen CO-Bande bei 1670/cm machen; aus XVIIa dagegen ein Derivat, das nach wie vor zwei chelierte Carbonyle enthält und daher keine Bande bei 1670/cm zeigt.

Versuche, die beiden *peri*-Hydroxyle unserer Isomeren selektiv mit Aceton oder 2,2-Dimethoxy-propan unter Acetonidbildung zu veräthern, ließen das Ausgangsmaterial unverändert; offenbar, weil das eine Hydroxyl mit der benachbarten CO-Gruppe cheliert ist.

Jedoch gelang eine selektive Veresterung der *peri*-Hydroxyle mit Phosgen, das o-Dihydroxy-phenole in cyclische Carbonate verwandelt, dagegen phenolische Hydroxyle, denen kein anderes benachbart ist, chlorformyliert, d. h. mit einer Säure verestert, die, wie wir am chlorformylierten 1,4,6,11-Tetrahydroxy-tetracenchinon-(5,12) (XVIc) fanden, durch Wasser bei Raumtemperatur wieder abgespalten wird; im Gegensatz zum cyclisch gebundenen Carbonatrest, der unter diesen Bedingungen hydrolysebeständig ist. Cyclische Carbonate aromatischer Verbindungen mit *peri*-Hydroxylen sind u. W. bisher noch nicht beschrieben.

⁸⁾ Die Formel ist spiegelbildlich zur üblichen Schreibweise gezeichnet, um die Beziehung zu den Rhodomycinonen deutlicher zu machen. Zur Bezifferung der Substituenten in den Rhodomycinonen vgl. H. BROCKMANN³⁾.

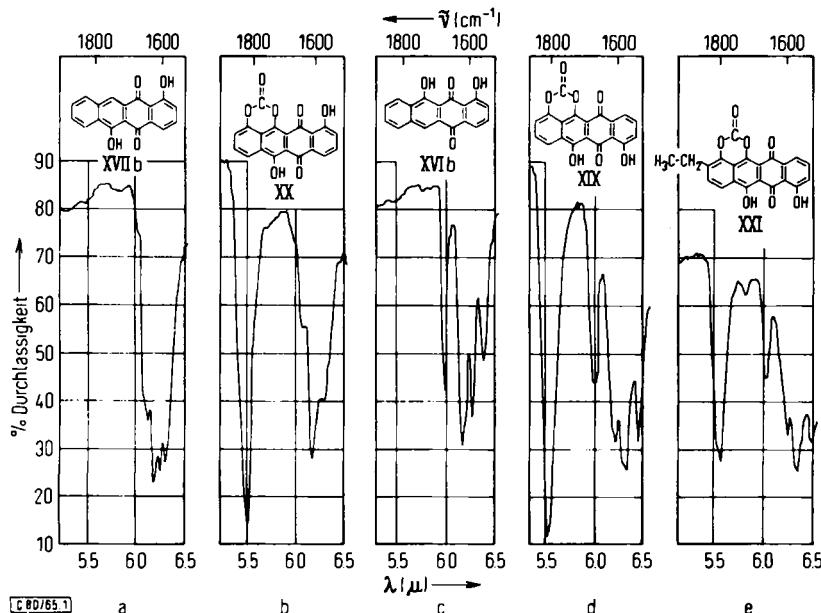
⁹⁾ H. BROCKMANN und W. MÜLLER, Chem. Ber. 91, 1920 [1958].

¹⁰⁾ Neutrales Kieselgel⁹⁾ verröhrt mit dem gleichen Gewicht Citrat/Phosphatpuffer vom pH 6.6 (0.2 m Citronensäure, 0.4 m K_2HPO_4), i. Vak. getrocknet und 3 Stdn. auf 130° erhitzt.

Umsetzen unseres an Puffer-Kieselgel langsamer wandernden Tetrahydroxy-tetracinchinons (XVIa oder XVIIa) mit Phosgen/Pyridin in Chloroform und kurze Behandlung des entstandenen, blaßgelben Kohlensäure-chlorameisensäureesters mit Wasser lieferte unter Hydrolyse der Chlorformylgruppen ein braungelbes Kristallisat; nach Summenformel $C_{19}H_{8}O_7$, Elektronen- und IR-Spektrum (λ_{max} in Chloroform 488, 462 $\mu\mu$; $\tilde{\nu}CO$ der $-O-CO-O-$ -Gruppe 1800/cm) das gesuchte cyclische Carbonat. Es zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lösung ebenso wie an Adsorbentien, Glasschliffen und Filtrierpapier und wird durch $2n$ Na_2CO_3 oder $2n$ Essigsäure schnell zum Tetrahydroxy-tetracinchinon verseift. Gegen $0.5n$ $NaHCO_3$ ist es soweit beständig, daß man damit die bei der Darstellung anfallende Säure abtrennen kann.

Da sich das Carbonat in den zur IR-Spektroskopie geeigneten Solvenzien zu wenig löst, mußten wir uns mit dem in KBr gemessenen Spektrum der festen Verbindung (Abbild. 1b) begnügen. Ihm fehlt — ebenso wie dem Spektrum von 1.5-Dihydroxy-anthrachinon und 1.6-Dihydroxy-tetracinchinon-(5.12)⁶⁾ (XVIIb) (Abbild. 1a) — die für nichtchelirte Chinoncarbonyle charakteristische Bande um 1670/cm. Das Carbonat hat demnach die Konstitution XX, und ihm zugrunde liegt das 1.6.10.11-Tetrahydroxy-tetracinchinon-(5.12) (XVIIa).

Daß dementsprechend das an Puffer-Kieselgel schneller wandernde Tetrahydroxy-tetracinchinon die Konstitution XVIa hat, wird durch das IR-Spektrum seines kristallisierten Carbonates¹¹⁾ (Abbild. 1d) bestätigt, dessen CO-Bande (1670/cm) wie



Abbild. 1. IR-Spektren in KBr. a) XVIIb, b) XX, c) XVIb, d) XIX, e) XXI

¹¹⁾ Da es durch Absorptionskurve (Chloroform, λ_{max} 488, 462 $\mu\mu$) und die bei 1800/cm liegende CO-Bande des Carbonatrestes hinreichend charakterisiert war und nur 5 mg zur Verfügung standen, wurde auf eine CH-Bestimmung verzichtet.

beim 1,11-Dihydroxy-tetracen-chinon-(5,12) (XVIb¹²) (Abbild. 1c) das Vorliegen einer nichtchelierten Chinoncarbonylgruppe anzeigt und damit für das Carbonat die Konstitution XIX beweist. Ebensowenig wie beim 1,8-Dihydroxy-anthrachinon und XVIb wird demnach beim Carbonat XIX im festen Zustand (Messung in KBr) die Frequenz des nichtchelierten Chinoncarbonyls durch intermolekulare Wasserstoffbrücken beeinflußt.

Absorptionsmaxima (in μ , $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ in Klammern) und Farbe von Bisanhydro- β -rhodomycinon und zwei Tetrahydroxy-tetracen-chinonen in Chloroform, konz. Schwefelsäure, Dimethylformamid, Piperidin und bei der Pyroboracetat-Reaktion

	Bisanhydro- β -rhodomycinon (XIIa)	1.6.7.11-Tetra- hydroxy-tetracen- chinon-(5,12) (XVIa)	1.6.10.11-Tetra- hydroxy-tetracen- chinon-(5,12) (XVIIa)
Chloroform	556 (59) 516 (38) 483 (14) rot, gelbe Fluoreszenz	550 (50) 512 (33) 479 (13) rot, gelbe Fluoreszenz	554 (40) 515 (34) 482 (16) rot, gelbe Fluoreszenz
konz. Schwefelsäure	602 (60) 554 (27) blau, rote Fluoreszenz	595 (54) 552 (24) blauirot, rote Fluoreszenz	618 (50) 565 (28) blau, rote Fluoreszenz
Dimethylformamid	628 (13) 582 (17) blau	626 (11) 582 (14) blau	609 (22) 568 (20) blauirot
Piperidin *)	602 556 blau	602 558 blau	590 546 blauirot
Pyroboracetat ¹⁾	597 550 blau, rote Fluoreszenz	592 543 blau, rote Fluoreszenz	602 556 blau, rote Fluoreszenz
2 Min. gekocht			

*) Mit Prismenspektroskop gemessen. Alle anderen Maxima aus Absorptionskurven (Zeiss-Spektral-Photometer PMQ II und RPQ 20 A).

XVIa ist in organischen Solvenzien noch schwerer löslich als XVIIa. In Chloroform sind die Absorptionskurven einander sehr ähnlich, die Maxima von XVIIa liegen um 3–4 μ längerwellig als die von XVIa. Deutlicher sind die Unterschiede in konz. Schwefelsäure und noch ausgeprägter in Piperidin (Tab.) sowie Dimethylformamid (Abbild. 2), wobei auffällt, daß XVIIa in Schwefelsäure und als Acetoborsäureester ebenso wie in Chloroform längerwellig absorbiert als XVIa, in Piperidin und Dimethylformamid dagegen kürzerwellig.

In allen Solvenzien haben XVIa und XVIIa höhere λ_{max} - und ϵ_{max} -Werte als 1,6,11-Trihydroxy-tetracen-chinon-(5,12) (XVIIc)¹³. Einführung einer OH-Gruppe in XVIIc in *peri*-Stellung zu einem einer Chinoncarbonylgruppe benachbarten Hydroxyl wirkt demnach wie beim 1,4,6,11-Tetrahydroxy-tetracen-chinon-(5,12) (XVIc)¹⁴ bathochrom und erhöht die Extinktion.

In Dimethylformamid, in dem die spektroskopischen Unterschiede zwischen XVIa und XVIIa besonders markant sind¹⁵, ist die Absorptionskurve des Bisanhydro- β -rhodomycinons in ihrem Verlauf deckungsgleich mit der von XVIa (Abbild. 2). Damit ist Bisanhydro- β -rhodomycinon als Äthylderivat XIIa von XVIa charakterisiert. Desgleichen durch das Dünnschichtchromatogramm¹⁶, in dem die roten Zonen

¹²) H. BROCKMANN und H. BROCKMANN JR., Naturwissenschaften 50, 519 [1963].

¹³) H. BROCKMANN und W. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 1164 [1959].

¹⁴) H. BROCKMANN und E. WIMMER, Chem. Ber. 96, 2399 [1963].

¹⁵) Offenbar, weil XVIa und XVIIa ebenso wie in Piperidin als Anionen vorliegen.

¹⁶) Kieselgel G, angerührt und ausgestrichen mit Citrat/Phosphatpuffer vom pH 6.6 (0.2 m Citronensäure, 0.4 m K₂HPO₄). Mobile Phase: Chloroform.

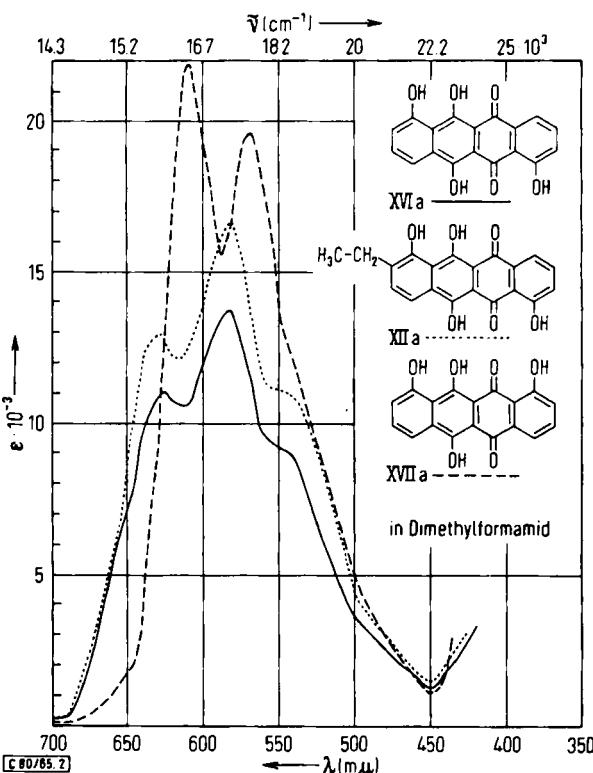


Abbildung 2. Absorptionskurven von 1.6.7.11-Tetrahydroxy-tetracenchinon-(5.12) (XVIa) —, 1.6.10.11-Tetrahydroxy-tetracenchinon-(5.12) (XVIIa) — — — und Bisanhydro- β -rhodomycinon (XIIa) · · · · · in Dimethylformamid

von XVIa und Bisanhydro- β -rhodomycinon den gleichen R_f -Wert haben, während die violette Zone von XVIIa viel langsamer wandert. Und vollends gesichert wird die Bisanhydro- β -rhodomycinon-Formel XIIa dadurch, daß das gelbbraune, kristalline *peri*-Carbonat des Bisanhydro- β -rhodomycinons eine Chinon-CO-Bande bei 1670/cm zeigt (Abbildung 1e) und dementsprechend nach XXI zu formulieren ist.

In Chloroform und Schwefelsäure ist die längstwellige Absorptionsbande des Bisanhydro- β -rhodomycinons gegenüber der von XVIa um 6 bzw. 7 $\mu\mu$ nach Rot verschoben. Die Äthylgruppe wirkt demnach bathochrom; im Gegensatz zum 1.4.6.11-Tetrahydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12), in dem sie isoliert steht, sowie in Analogie zum 1.4.6.11-Tetrahydroxy-7-äthyl-tetracenchinon-(5.12), in dem sie — *peri*-ständig zu einem bathochromen α -Hydroxyl — einen ungewöhnlich großen bathochromen Effekt zeigt¹⁴⁾. Die bathochromen Wirkung der Äthylgruppe im Bisanhydro- β -rhodomycinon ist demnach auf ihre Nachbarsstellung zum bathochromen C-10-Hydroxyl zurückzuführen und damit eine Bestätigung dafür, daß Ring A des Bisanhydro- β -rhodomycinons die Konstitution VII hat.

Aus der Bisanhydro- β -rhodomycinon-Formel XIIa folgt, daß die zu Ring D gehörende Hydroxygruppe des β -Rhodomycinons, wie nach Überlegungen zur Biogenese der Rhodomycinone zu erwarten war^{3,4)}, mit C-4 verknüpft ist. Und das gleiche gilt nach dem eingangs Gesagten — Überführung der vier Rhodomycinone in

das nunmehr nach IIIa zu formulierende Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon — für γ -, ϵ - und ζ -Rhodomycinon; β -Rhodomycinon und γ -Rhodomycinon haben die Konstitution Ia bzw. Ic, ϵ -Rhodomycinon und ζ -Rhodomycinon die Konstitution IIa bzw. IIc.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kondensation von β -Dihydrojuglon (XIII)¹⁷⁾ mit 3-Hydroxy-phthalsäureanhydrid (XV): Ein feingepulvertes, über P_2O_5 getrocknetes Gemisch aus 0.25 g XIII, 0.25 g XV und 1 g Boroxid¹⁸⁾ erhitzte man 5 Stdn. auf 190°, löste die erkaltete, gepulverte Schmelze in 2n NaOH, säuerte die blauviolette Lösung mit 2n HCl an und extrahierte den getrockneten, rotbraunen, mit Seesand verriebenen Niederschlag im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Chloroform. Aus dem eingeengten Chloroformauszug fällte Cyclohexan einen roten, die Hydroxy-tetracen-chinone enthaltenden Niederschlag (150 mg).

200 ccm einer gesättigten Chloroformlösung dieses Rohproduktes chromatographierte man an einer 6.5 × 100 cm-Säule aus saurem Kieselgel⁹⁾ und wusch die am schnellsten wandernde, rote Hauptzone mit Chloroform ins Filtrat. Die vereinigten Eluate aus zwei Säulen engte man auf 200 ccm ein, chromatographierte an einer 6.5 × 100 cm-Säule aus Puffer-Kieselgel¹⁰⁾ und brachte die beiden gut voneinander getrennten Zonen (obere blauviolett, untere rot) mit Chloroform ins Filtrat. Dieser Trennungsgang mußte, um insgesamt 150 mg Rohprodukt zu verarbeiten, zehnmal durchgeführt werden, wobei die gleiche Puffer-Kieselgel-Säule etwa fünfmal verwendet werden konnte.

1.6.7.11-Tetrahydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (XVIa): Die vereinigten Eluate der an Puffer-Kieselgel schneller wandernden roten Zone aus zehn Säulen verdampfte man, löste den Rückstand in siedendem Toluol, filtrierte beigemengtes Adsorptionsmittel ab, engte ein und versetzte mit heißem Cyclohexan. XVIa schied sich in braunroten, grünglänzenden Kriställchen ab, die bis 300° nicht schmolzen. Ausb. 20 mg.

$C_{18}H_{10}O_6$ (322.3) Ber. C 67.08 H 3.12 Gef.* C 67.20 H 3.25

* Bei 210° i. Hochvak. sublimiert.

1.6.10.11-Tetrahydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (XVIIa): Die vereinigten Eluate der an Puffer-Kieselgel blauvioletten Zone aus zehn Säulen lieferten — wie vorstehend aufgearbeitet — 40 mg XVIIa. Braunrote Kristalle, die bis 300° nicht schmelzen.

$C_{18}H_{10}O_6$ (322.3) Ber. C 67.08 H 3.12 Gef.* C 66.65 H 3.30

* Bei 210° i. Hochvak. sublimiert.

1.6-Dihydroxy-10.11-carbonyldioxy-tetracen-chinon-(5.12) (XX): In eine Suspension von 10 mg XVIIa in 60 ccm wasser- und Äthanolfreiem Chloroform leitete man nach Zugabe von 1 ccm wasserfreiem Pyridin *Phosgen*, worauf die Farbe von Rot nach Gelb umschlug. Als XVIIa nach 2 Stdn. vollständig gelöst war, verrührte man viermal mit je 60 ccm Wasser und viermal mit je 60 ccm 0.5n $NaHCO_3$, trocknete die rotgelb gewordene Chloroformphase 3 Min. mit Na_2SO_4 , engte i. Vak. ein und versetzte mit Cyclohexan, worauf sich XX in gelb-braunen Kriställchen (8 mg) abschied. Es ist in Chloroform und Benzol mäßig löslich.

$C_{19}H_8O_7$ (348.3) Ber. C 65.52 H 2.32 Gef.* C 65.84 H 2.63

* 24 Stdn. i. Hochvak. bei 110° getrocknet.

1.11-Dihydroxy-6.7-carbonyldioxy-tetracen-chinon-(5.12) (XIX): 7 mg XVIa lieferten wie vorstehend 5 mg gelbbraunes, kristallisiertes Carbonat XIX.

Bisanhydro- β -rhodomycinon-peri-carbonat (XI): 5 mg *Bisanhydro- β -rhodomycinon*¹¹⁾, wie bei XX mit *Phosgen* umgesetzt und aufgearbeitet, lieferten 4 mg gelbbraunes, kristallines *peri*-Carbonat XI.

¹⁷⁾ R. H. THOMSON, J. chem. Soc. [London] 1950, 1737.

¹⁸⁾ Nach JANNASCH; Riedel de Haën AG.