

HANS BROCKMANN, JÜRGEN NIEMEYER und WILHELM RODE

Rhomycine, IX¹⁾; Antibiotica aus Actinomyceten, LII¹⁾

β -Iso-rhomycinon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 24. März 1965)

β -Iso-rhomycinon, das Aglykon des roten Antibiotiums Iso-rhomycin A wird isoliert und in seiner Konstitution aufgeklärt. — Katalytische Hydrierung von β -Iso-rhomycinon liefert γ -Iso-rhomycinon, das auch aus *Streptomyces*-Kulturen isoliert wurde.

Das von *Streptomyces purpurascens*-Stämmen produzierte, gegen *Corynebacterium diphtheriae* hochwirksame rote, wasserlösliche Antibiotikum Iso-rhomycin A²⁾ enthält als Aglykon einen roten, wasserunlöslichen, zunächst Iso-rhomycinon genannten Farbstoff²⁾. Da er im R_F -Wert (Tetralin/Decalin/Eisessig/Wasser 5 : 5 : 10 : 1) mit β -Rhodomycinon (1c) übereinstimmt, ist er, der Nomenklatur der Rhodomycinone und Iso-rhomycinone entsprechend³⁾, nunmehr als β -Iso-rhomycinon zu bezeichnen.

Nicht alle zur Rhodomycinon- bzw. Iso-rhomycinon-Synthese befähigten *Streptomyces purpurascens*-Stämme bilden Iso-rhomycin A oder andere β -Iso-rhomycinon-glykoside. Bei der Suche nach β -Iso-rhomycinon produzierenden Stämmen haben wir aus Mycel und Kulturlösung nach bekannten Verfahren⁴⁾ zunächst die Rhodomycinon- und Iso-rhomycinon-glykoside abgetrennt, aus ihnen durch milde Säurehydrolyse die Aglykone freigesetzt und diese an Cellulosesäulen (Benzol/Ligroin/Eisessig/Wasser 5 : 15 : 20 : 2) in die Rhodomycinon/Iso-rhomycinon-Paare zerlegt⁵⁾. Die einzelnen Paare wurden dann durch Chromatographie aus Methanol/7-proz. wäßr. Pyridin (2 : 1) an Polyamid DC (Woelm) getrennt⁵⁾.

Stämme, die vorwiegend β -Iso-rhomycinon-glykoside oder β -Iso-rhomycinon bilden, wurden nicht gefunden; auch nicht bei Mutationsversuchen und Auslese über Einspor-kulturen. Der Stamm, den wir schließlich für Großkulturen im Oberflächenverfahren aus-wählten, produzierte neben Glykosiden von β -Iso-rhomycinon, β -Rhodomycinon (1c)⁶⁾ und γ -Rhodomycinon (1d)⁶⁾ hauptsächlich ϵ -Rhodomycinon (1g)⁵⁾, δ -Rhodomycinon⁷⁾ und ϵ -Iso-rhomycinon (1e)⁸⁾.

Zur Isolierung des β -Iso-rhomycinons wandten wir zunächst das vorstehend geschilderte analytische Verfahren im präparativen Maßstab an. Später stellte sich

1) VIII. und LI. Mittel.: H. Brockmann und E. Wimmer, Chem. Ber. 98, 2797 (1965).

2) H. Brockmann und P. Patt, Chem. Ber. 88, 1455 (1955).

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

4) H. Brockmann und B. Franck, Chem. Ber. 88, 1792 (1955); Th. Waehnelde, Diplomarb. Univ. Göttingen 1960.

5) H. Brockmann und H. Brockmann jr., Chem. Ber. 94, 2681 (1961).

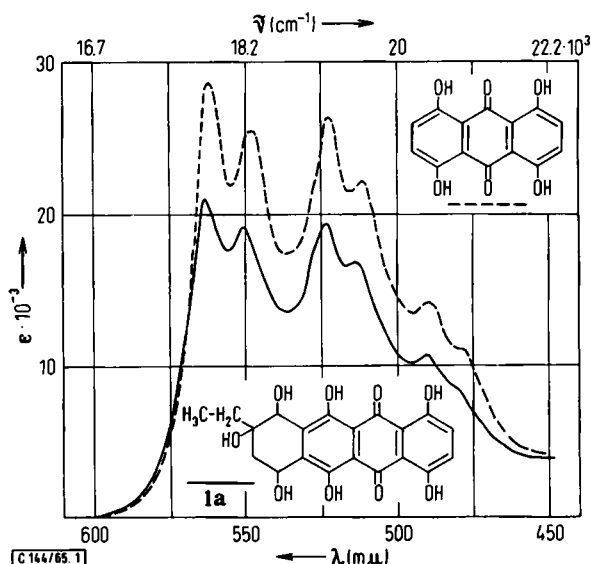
6) H. Brockmann, P. Boldt und J. Niemeyer, Chem. Ber. 96, 1356 (1963).

7) H. Brockmann und H. Brockmann jr., Chem. Ber. 96, 1771 (1963).

8) H. Brockmann und P. Boldt, Chem. Ber. 94, 2174 (1961).

heraus, daß die Trennung der aus den Glykosiden freigesetzten Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone bequemer durch Adsorptionschromatographie zu erreichen ist, und zwar die Trennung in die Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Paare im System Chloroform/Aceton (10:1), Oxalsäure-Kieselgel⁹⁾ und die der Paare in die Partner im System Chloroform/Aceton (1:1), NaHCO₃-Kieselgel¹⁰⁾.

Reines β -Iso-rhodomycinon kristallisiert in dunkelroten Nadelchen. Seine blau-stichig rote Chloroformlösung zeigt das für Iso-rhodomycinone charakteristische Absorptionsspektrum des 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinons (Abbild. 1). Ebenso wie die anderen Iso-rhodomycinone löst sich β -Iso-rhodomycinon in wäßr. Alkali-hydroxid und in konz. Schwefelsäure blau. C,H-Werte und massenspektroskopisch ermitteltes Mol.-Gew.¹¹⁾ ergeben die Bruttoformel C₂₀H₁₈O₉, die nur um ein O-Atom größer ist als die des β -Rhodomycinons (1c). Wie dieses zeigt β -Iso-rhodomycinon im IR-Spektrum keine Estercarbonylbande und enthält demnach im Gegensatz zum ϵ -Iso-rhodomycinon (1e) und ζ -Iso-rhodomycinon (1f) keine Carbomethoxygruppe. Nach diesen Befunden war anzunehmen, daß sich β -Iso-rhodomycinon von β -Rhodomycinon (1c) — so wie ϵ -Iso-rhodomycinon (1e) von ϵ -Rhodomycinon (1g) — lediglich durch den Mehrgehalt einer zum Chinonsauerstoff α -ständigen Hydroxygruppe unterscheidet und somit die Konstitution 1a hat. Die Bestätigung brachten folgende Befunde.



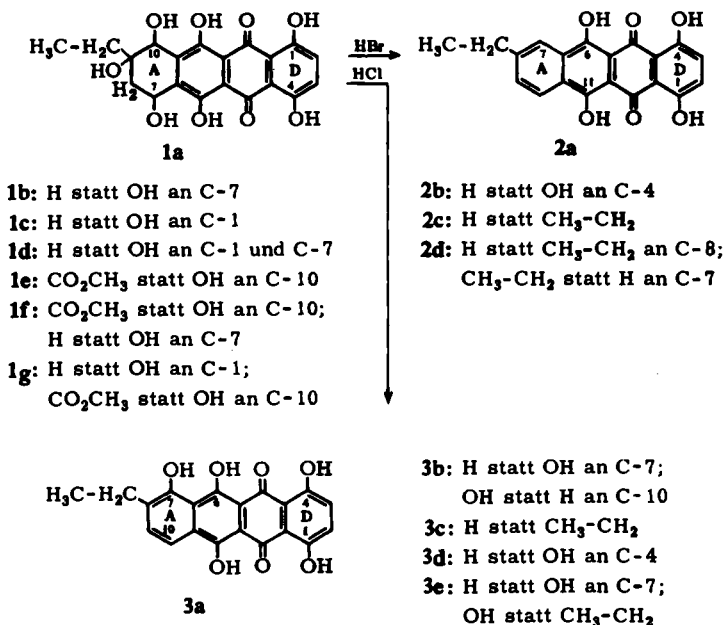
Abbild. 1. Absorptionsspektren in Chloroform. — β -Iso-rhodomycinon (1a) (λ_{\max} 564, 552, 524, 514, 491 m μ) und --- 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon (λ_{\max} 562, 548, 523, 511, 488 m μ)

⁹⁾ 1 kg Kieselgel (E. Merck, unter 0.08 mm) mit 2 l 0.5*n* Oxalsäure verrührt und bei 110° getrocknet.

¹⁰⁾ 1 kg Kieselgel (E. Merck, unter 0.08 mm) mit 2 l 0.5*n* NaHCO₃ verrührt und bei 110° getrocknet.

¹¹⁾ Die Massenspektren verdanken wir Dr. C. Cordes und Dr. J. W. Buchler, Braunschweig.

Aus β -Rhodomycinon (1c) entsteht beim Erhitzen mit Salzsäure/Eisessig Bisanhydro- β -rhodomycinon (3d)^{1, 6, 12} und mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig — neben wenig 3d — 1.6.11-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (2b)^{6, 12}. Analog reagiert β -Iso-rhodomycinon. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig gab ein Reaktionsprodukt, aus dem sich chromatographisch als Hauptanteil eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_6$ und in geringerer Menge eine rotviolette, kristallisierte Verbindung $C_{20}H_{14}O_7$ abtrennen ließ. $C_{20}H_{14}O_6$ stimmte im IR- und Elektronen-Spektrum sowie in den R_F -Werten mit 1.4.6.11-Tetrahydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12)¹³ überein und hat demnach die Konstitution 2a. Damit war bewiesen, daß: 1. β -Iso-rhodomycinon das Kohlenstoffgerüst, die chinoiden Sauerstoffatome und die phenolischen Hydroxygruppen der Formel 1a enthält und 2. am aliphatischen Ring A drei Hydroxyle stehen, von denen Bromwasserstoffsäure eines reduktiv und zwei durch β -Eliminierung abspaltet.



$C_{20}H_{14}O_7$ läßt sich ebenso wie 2a im Hochvakuum sublimieren und ist seiner Formel nach ein Bisanhydro- β -iso-rhodomycinon. Bei einem Teil des β -Iso-rhodomycinons wird demnach Ring A durch Eliminierung von 2 Moll. Wasser aromatisiert, bevor es zur reduktiven Abspaltung eines der aliphatischen Hydroxyle kommt. Die übrig bleibende, nunmehr an einem aromatischen Ring stehende Hydroxygruppe ist gegen Bromwasserstoffsäure beständig. Wie zu erwarten, wird die Bisanhydroverbindung zum Hauptprodukt, wenn man zur Eliminierung eine nicht reduzierende Säure verwendet und β -Iso-rhodomycinon z. B. mit Salzsäure/Eisessig erhitzt.

¹²) Die Formel ist spiegelbildlich zur üblichen Schreibweise gezeichnet, um die Beziehung zu den Rhodomycinonen deutlicher zu machen. Zur Bezifferung der Substituenten in den Rhodomycinonen und Iso-rhodomycinonen vgl. *H. Brockmann*³⁾.

¹³) *H. Brockmann und E. Wimmer*, Chem. Ber. **96**, 2399 (1963).

Über die Stellung der zu Ring A gehörenden Hydroxygruppe des Bisanhydro- β -iso-rhodomycinons gibt das Absorptionsspektrum Auskunft, dessen langwellige Maxima in Chloroform gegen die von **2a** um 27 bzw. 22 m μ nach Rot verschoben sind (Tab.). Das Hydroxyl an Ring A wirkt demnach stark bathochrom. Das aber ist — wie der spektroskopische Vergleich von **2c** mit **3c**¹³⁾ und **3e**¹³⁾ zeigt (Tab.) — nur möglich, wenn das Hydroxyl einer zum Chinonsauerstoff α -ständigen OH-Gruppe benachbart und Bisanhydro- β -iso-rhodomycinon ein Äthylderivat von **3c**¹²⁾ ist. Die Entscheidung zwischen **3a**¹²⁾ oder **3b**¹²⁾, je nachdem, ob bei der Aromatisierung von Ring A des β -Iso-rhodomycinons eine an C-7 oder an C-10 stehende Hydroxygruppe am Ring verbleibt, brachte der spektroskopische Vergleich.

Die charakteristische Absorptionskurve des Bisanhydro- β -iso-rhodomycinons in Chloroform ist in ihrem Verlauf deckungsgleich mit der von **3c**. Die langwelligen Maxima sind jedoch gegen die von **3c** um 5 m μ nach Rot verschoben. Eine ähnliche Verschiebung beobachtet man in Schwefelsäure (Tab.). Die Äthylgruppe des Bisanhydro- β -iso-rhodomycinons wirkt demnach bathochrom.

Farbe und Absorptionsmaxima (in m μ *); $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ in Klammern) von Hydroxy-tetracen-
chinonen in Chloroform, Schwefelsäure und Piperidin **)

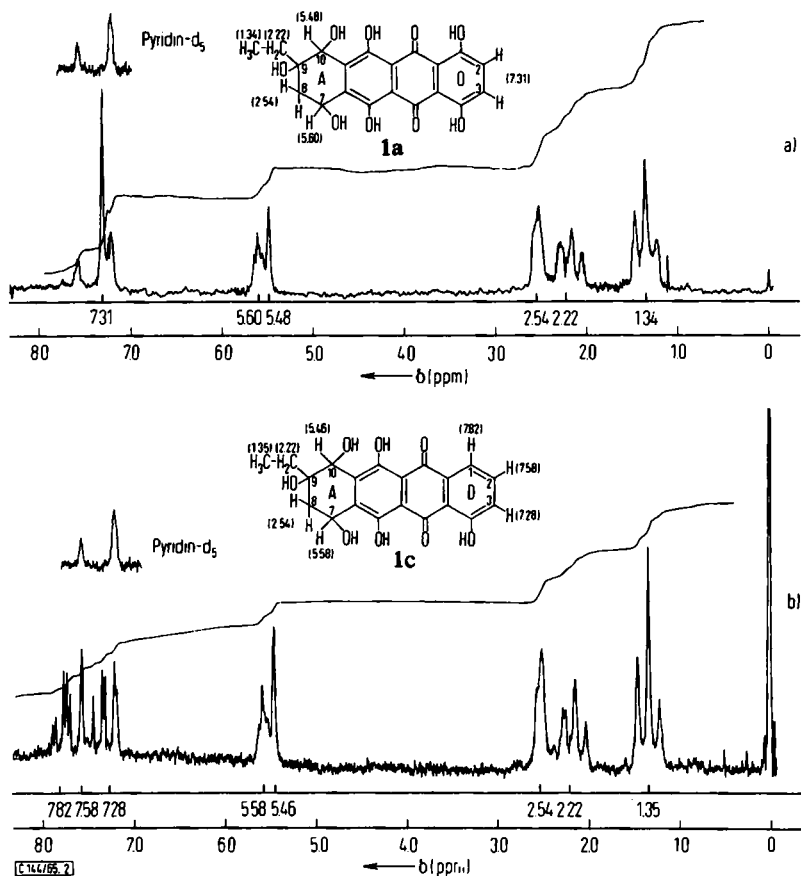
		Chloroform			Schwefelsäure		Piperidin **)	
2c		rot			blau		blau	
		561	521	487	617	575	617	571
		(43)	(34)	(16)	(41)	(36)		
3c		bläulich rot			blau		blau	
		584	540	504	653	601	620	573
		(48)	(36)	(45)	(49)	(24)		
3e		rot			blau		blau	
		565	525	490	625	580	614	569
		(38)	(30)	(12)	(44)	(24)		
2a		rot			blau		blau	
		562	523	488	618	576	616	572
		(48)	(37)	(16)	(50)	(32)		
3a		rot			blau		blau	
		589	545	508	660	607	620	572
		(54)	(40)	(16)	(73)	(32)		

*) Der Übersicht wegen sind nur die Hauptmaxima angeführt.

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

Da sich die isoliert stehende Äthylgruppe in **2a** spektroskopisch kaum bemerkbar macht (vgl. **2c** mit **2a**, Tab.), die einem bathochromen Hydroxyl benachbarte in **2d** dagegen die langwelligen Maxima verglichen mit **2c** um 25 bzw. 21 m μ nach Rot verschiebt¹³⁾, ist der bathochrome Effekt der Äthylgruppe im Bisanhydro- β -is-rhodomycinon zweifellos durch deren Nachbarstellung zu einem bathochromen Hydroxyl bedingt und Bisanhydro- β -iso-rhodomycinon dementsprechend nach **3a** zu formulieren. Im Einklang damit stehen Überlegungen zum Reaktionsverlauf der Eliminierung¹⁾ sowie der Befund, daß die Äthylgruppe im Bisanhydro- β -rhodomycinon (**3d**) ebenfalls bathochrom wirkt.

Aus der Bisanhydro- β -iso-rhodomycinon-Formel **3a** folgt, daß C-10 des β -Iso-rhodomycinons eine Hydroxygruppe trägt. Die Stellung der beiden übrigen, zu Ring A gehörenden OH-Gruppen ergibt sich aus dem bei 60 MHz in Pyridin- d_5 (Varian-Spektrograph, Mod. A-60) aufgenommenen NMR-Spektrum (Abbild. 2) des β -Iso-rhodomycinons. Es stimmt in den Protonen-Signalen des Ringes A völlig mit dem NMR-Spektrum des β -Rhodomycinons (**1c**) überein.



Abbild. 2. NMR-Spektren a) von β -Iso-rhodomycinon und b) von β -Rhodomycinon in Pyridin- d_5

Das Singulett bei $\delta = 5.48$ (1) (relative Intensitäten in Klammern hinter den δ -Werten) zeigt das Vorliegen eines Protons an einem C-Atom, das 1. dem aromatischen Ringsystem und 2. einem C-Atom benachbart ist, das kein Proton trägt. Damit ist die Stellung der OH-Gruppe an C-10 bestätigt und gezeigt, daß an C-9 eine tertiäre OH-Gruppe sitzt.

Das Multiplett bei $\delta = 5.60$ (1) muß einem Proton zugeordnet werden, das 1. dem aromatischen Ringsystem und 2. einer Methylengruppe benachbart ist. Damit ist die Stellung der OH-Gruppe an C-7 bewiesen. Als einziges C-Atom des Ringes A trägt C-8 zwei Protonen, deren Signal bei $\delta = 2.54$ (2) durch das Proton an C-7 zu einem Multiplett aufgespalten ist.

Die beiden Signale bei $\delta = 1.34$ (3) und $\delta = 2.22$ (2) sind der Äthylgruppe zuzuordnen, das Singulett bei $\delta = 7.31$ (2) den beiden aromatischen Protonen an Ring D.

Damit ist bewiesen, daß β -Iso-rhodomycinon die Konstitution **1a** hat. Über die Stereochemie des Ringes A werden wir später berichten.

Durch katalytische Hydrierung in Triäthanolamin/Äthanol entsteht aus β -Rhodomycinon (**1c**) unter reduktiver Abspaltung der 7-Hydroxygruppe und nach Rückoxydation zum Chinon γ -Rhodomycinon (**1d**)⁶⁾. Die analoge Reaktion fanden wir beim β -Iso-rhodomycinon. Chromatographie des Hydrierungsproduktes lieferte eine amorphe, braunrote Verbindung, die dem massenspektroskopisch bestimmten Mol.-Gew. nach ein O-Atom weniger enthält als das Ausgangsmaterial, im Absorptionsspektrum (Chloroform) mit diesem übereinstimmt und im Papierchromatogramm ebenso schnell wandert wie γ -Rhodomycinon. Bei der Hydrierung wird demnach eine Hydroxygruppe von Ring A abgespalten, und zwar eine dem aromatischen Ringsystem benachbarte, denn in Piperidin⁶⁾ liegen die Absorptionsmaxima um 10 m μ kürzerwellig als die des β -Iso-rhodomycinons. Da die Unterschiede zwischen Ausgangsmaterial und Hydrierungsprodukt die gleichen sind wie zwischen β -Rhodomycinon und γ -Rhodomycinon und sich β -Iso-rhodomycinon (**1a**) von β -Rhodomycinon (**1c**) nur durch die an C-1 stehende Hydroxygruppe unterscheidet, darf als sicher gelten, daß bei der Hydrierung des β -Iso-rhodomycinons die 7-Hydroxygruppe durch Wasserstoff ersetzt wird und das Hydrierungsprodukt die Konstitution **1b** hat.

Eine Verbindung, die laut IR-Spektrum und R_F -Wert mit dem Hydrierungsprodukt identisch ist, konnten wir in geringer Menge bei der Isolierung des β -Iso-rhodomycinons aus einer schmalen Chromatogrammzone abtrennen, die unter der β -Iso-rhodomycinon-Zone lag. Das Hydrierungsprodukt ist demnach ein Naturstoff, der seinem chromatographischen Verhalten entsprechend³⁾ als γ -Iso-rhodomycinon zu bezeichnen ist.

Das rote, gegen *Corynebacterium diphtheriae* hochwirksame Antibioticum Rhodomycin A²⁾ ist ein 2 Moll. Rhodosamin¹⁴⁾ enthaltendes Glykosid des β -Rhodomycinons¹⁵⁾. Nimmt man in Analogie dazu an, daß das Antibioticum Iso-rhodomycin A ein 2 Moll. Rhodosamin enthaltendes Glykosid des β -Iso-rhodomycinons (**1a**) ist, so wäre die Bruttoformel des Iso-rhodomycin A-hydrochlorides $C_{36}H_{48}N_2O_{13} \cdot 2HCl$, mit der die Analysenzahlen¹⁵⁾ gut übereinstimmen.

¹⁴⁾ H. Brockmann, E. Spohler und Th. Waehnelde, Chem. Ber. 96, 2925 (1963).

¹⁵⁾ H. Brockmann und E. Spohler, Naturwissenschaften 48, 716 (1961).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

***β*-Iso-rhodomycinon (1a):** Ein aus Mycel und Kulturlösungen von *Streptomyces purpurascens*-Stämmen gewonnenes⁴⁾ Gemisch aus Glykosiden von Rhodomycinonen und Iso-rhodomycinonen hydrolysierte man mit *n*HCl 1 Stde. bei 70°. Das ausgefallene, getrocknete Gemisch von Rhodomycinonen und Iso-rhodomycinonen (2.4 g) wurde aus 2 l Chloroform/Aceton (10:1) an vier 100×7.7-cm-Säulen aus Oxalsäure-Kieselgel⁹⁾ unter Nachwaschen mit dem Lösungsmittel chromatographiert.

Das Eluat derjenigen Zone, die laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, mit NaHCO₃ aktiviert, Chloroform/Aceton 1:1) *β*-Rhodomycinon und *β*-Iso-rhodomycinon enthielt, wurde verdampft und der in 600 ccm Chloroform/Aceton (1:1) gelöste Rückstand an vier 33×5-cm-Säulen aus NaHCO₃-Kieselgel¹⁰⁾ unter Nachwaschen mit dem Lösungsmittel chromatographiert. Dabei bildeten *β*-Rhodomycinon die untere, rotviolette und *β*-Iso-rhodomycinon die obere, blauviolette Zone.

Die aus der Säule herausgeschnittenen Zonen eluierte man mit essigsäurehaltigem Chloroform und erhielt aus den mit Wasser essigsäurefrei gewaschenen Eluaten beim Verdampfen amorphes, chromatographisch reines *β*-Rhodomycinon (800 mg) und *β*-Iso-rhodomycinon (300 mg). Die Kristallisation des *β*-Iso-rhodomycinons gelang schließlich bei längerem Aufbewahren einer wenig übersättigten Chloroformlösung. *β*-Iso-rhodomycinon löst sich mit blautichig roter Farbe gut in Pyridin, mäßig in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig. In Cyclohexan ist es unlöslich, von Piperidin wird es mit blauer Farbe aufgenommen (λ_{\max} 636, 590 m μ).

C₂₀H₁₈O₉ (402.4) Ber. C 59.70 H 4.51 Gef. *) C 59.15 H 5.00 Mol.-Gew. 402 **)

*) 6 Stdn. bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

**) Aus dem Massenspektrum.

***Bisanhydro-β*-iso-rhodomycinon (3a):** Eine Lösung von 110 mg 1a in 30 ccm Eisessig wurde nach Zugabe von 10 ccm 35-proz. Salzsäure 1 Stde. auf 100° erwärmt, wobei sich 3a in braunroten Kriställchen (69 mg) abschied. Nach Chromatographie aus Chloroform/Aceton (10:1) an NaHCO₃-Kieselgel¹⁰⁾, bei der geringe Mengen an Nebenprodukten abgetrennt wurden, kristallisierte 3a aus Chloroform in violettroten Nadelchen vom Schmp. 254° (Berl-Block, korr.).

C₂₀H₁₄O₇ (366.3) Ber. C 65.57 H 3.86 Gef. *) C 65.19 H 3.84 Mol.-Gew. 366 **)

*) 6 Stdn. bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

**) Aus dem Massenspektrum.

Überführung von *β*-Iso-rhodomycinon (1a) in 1.4.6.11-Tetrahydroxy-8-äthyl-tetracen-chinon-(5.12) (2a): Eine Lösung von 44 mg 1a in 25 ccm Eisessig erhitze man nach Zugabe von 8 ccm Bromwasserstoffsäure (*d* 1.78) 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden, wobei sich braunrote Kriställchen abschieden, goß nach Erkalten in 300 ccm Wasser und chromatographierte den getrockneten Niederschlag aus Chloroform/Aceton (10:1) an einer 9×3.2-cm-Säule aus Kieselgel G (E. Merck, „zur Dünnschichtchromatographie“). Dabei trennte sich eine blauviolette Zone (1) von einer im oberen Teil der Säule verbleibenden, tiefblauen Zone (2). Die aus der Säule herausgeschnittenen Zonen eluierte man mit essigsäurehaltigem Chloroform und schüttelte die Eluate zum Entfernen der Essigsäure mit Wasser aus.

Der Inhaltsstoff von Zone 1 zeigte im Dünnschichtchromatogramm [a) Kieselgel G, Chloroform/Aceton (10:1); b) Kieselgel G, mit NaHCO₃ aktiviert, Chloroform/Aceton (10:1)] den gleichen *R_F*-Wert, in Chloroform das gleiche Absorptionsspektrum und in KBr das gleiche IR-Spektrum wie synthetisches 2a¹³⁾.

C₂₀H₁₄O₆ (350.2) Gef. Mol.-Gew. 350 *)

*) Aus dem Massenspektrum.

Aus dem eingeeengten Eluat von Zone 2 schied sich nach Zugabe von Petroläther *Bisanhydro-β-iso-rhodomyconin* (3a) in schwarzen Kristallen ab.

Überführung von β-Iso-rhodomyconin (1a) in γ-Iso-rhodomyconin (1b): Eine Lösung von 50 mg 1a in 10 ccm Triäthanolamin/Äthanol (1:1) wurde mit 200 mg PdO₂/BaSO₄-Katalysator (Degussa) hydriert, wobei die Farbe von Violett nach Rot umschlug. Als nach 1 Stde. die Wasserstoffaufnahme sehr träge wurde, verdünnte man mit 100 ccm Methanol, versetzte nach Abfiltrieren des Katalysators mit 2n NaOH, schüttelte die blauviolett gewordene Lösung einige Min. unter Luftzutritt, säuerte mit 2n HCl an und extrahierte mit Chloroform.

Den Verdampfungsrückstand des Chloroformauszuges chromatographierte man aus Chloroform/Aceton (10:1) an einer 62×5-cm-Säule aus Oxalsäure-Kieselgel⁹⁾ und wusch die beiden orangeroten Hauptzonen ins Filtrat. Der Verdampfungsrückstand des Eluates der schneller wandernden Zone wurde aus Chloroform/Aceton (1:1) an einer 20×2-cm-Säule aus NaHCO₃-Kieselgel¹⁰⁾ chromatographiert. Dabei bildeten sich zwei rote und eine darüberliegende blauviolette Zone. Das aus der blauvioletten Zone isolierte amorphe *γ-Iso-rhodomyconin* (1b) löste sich bläulich rot in Chloroform (λ_{\max} 564, 552, 525, 514, 491 m μ) und hatte im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, mit Oxalsäure aktiviert, Chloroform/Aceton 10:1) und Ringchromatogramm (Tetralin/Décalin/Eisessig/Wasser 5:5:10:1) den gleichen R_F -Wert wie *γ-Rhodomyconin*. Von Piperidin wird 1b mit blauer Farbe aufgenommen (λ_{\max} 626, 581 m μ).

C₂₀H₁₈O₈ (386.4) Gef. Mol.-Gew. 386 *)

*) Aus dem Massenspektrum.

γ-Iso-rhodomyconin (1b) aus Str. purpurascens: Bei der oben (S. 3151) beschriebenen Chromatographie von 2.4 g eines Gemisches aus Rhodomyconinen und Iso-rhodomyconinen bildete sich unter der *β*-Rhodomyconin und *β*-Iso-rhodomyconin enthaltenden Hauptzone eine schwache Zone, deren Eluat beim Verdampfen nur wenige Milligramm Rückstand hinterließ. Bei dessen Chromatographie aus Chloroform/Aceton (1:1) an NaHCO₃-Kieselgel entstand eine rotviolette Zone mit dem R_F -Wert des *γ-Rhodomyconins* und eine langsamer wandernde, blauviolette, deren Eluat beim Verdampfen braunrotes, amorphes *γ-Iso-rhodomyconin* hinterließ. [144/65]