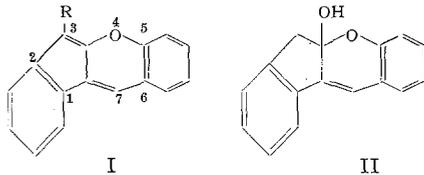


u. J. R. MENDIVE: J. Biol. Chemistry 140, 445 (1941). — <sup>4</sup>) KELLER, H., u. U. H. PETERS: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 317, 228 (1959). — <sup>5</sup>) TISELIUS, A., S. HJERTÉN u. Ö. LEVIN: Arch. Biochem. Biophys. 65, 132 (1956).

### Neuere Untersuchungen über Oxalene<sup>1)</sup>

Das 1,2; 5,6-Dibenzoxalen I (R=H) wurde erstmalig von uns aus Indanon-(2) und Salicylaldehyd gewonnen<sup>2)</sup>. Da das reaktionsfreudige I (R=H) schon in schwach mineralisaurer Lösung zur Dimerisation (Dimeres: rote Kristalle, Schmp. 269°) und Polymerisation neigt und sowohl mit Indanon-(2) als auch Salicylaldehyd weiter zu reagieren vermag, ist die Anwendung sehr milder Kondensationsmittel erforderlich.



Vorteilhafter für die Synthese von I (R=H) als unser bisheriges Verfahren<sup>2b)</sup>, bei dem die sehr labile Laktol-Zwischenstufe II (Ausbeute etwa 60% d.Th.) isoliert werden mußte, erwies sich die Direktkondensation von Indanon-(2) und Salicylaldehyd mittels Piperidinacetats<sup>3)</sup>. Beispiel: Je 50 Millimol Indanon-(2) und Salicylaldehyd werden mit 1,4 g frisch bereitetem Piperidinacetat in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol unter Rühren 20 Min. bei 72° behandelt, worauf sich I (R=H) in 60 bis 80%iger Ausbeute abscheidet. Kupferrote Blättchen (Toluol), Schmelzpunkt 187,5°.

Die Oxalene sind den gleichen elektrophilen Reaktionen zugänglich wie die isoelektronischen Azulene. Zum Beispiel läßt sich I (R=H) ohne Katalysatoren ebenso wie mit Oxalylhalogeniden<sup>4)</sup> auch mit Malonylhalogeniden<sup>5)</sup>, <sup>6)</sup> zu Oxalenoylessigsäure-(3)-derivaten (z. B. R = -CO-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, rote Nadeln, Schmp. 186°) umsetzen, die zu heterozyklisch substituierten Verbindungen kondensiert (z. B. R = Phenyl-(2)-pyrazolon-(3)-yl-(5), schwarzrote Kristalle, Schmp. 78°; R = Isoxazol-(3)-yl-(5), rote Nadeln, Schmp. 225° [Zers.] und zur Acetylverbindung (R = -CO-CH<sub>3</sub>, rote Nadeln, Schmp. 233°) gespalten wurden. I (R=H) reagiert mit Säurehalogeniden (bei Gegenwart von BF<sub>3</sub>) zu Ketonen (z. B. R = -CO-CH<sub>3</sub>; R = -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, purpurrote Nadeln, Schmp. 203°). Während sich der nach VILSMEIER<sup>7)</sup> gewonnene Aldehyd (R=CHO, zinnberrote Nadeln, Schmp. 196°) ohne Schwierigkeiten durch HUANG-MINLON-Reduktion<sup>8)</sup> in die Methylverbindung<sup>1b)</sup> überführen läßt, bewirkt die gleiche Behandlung bei obigen Ketonen vorwiegend Öffnung des Pyranringes.

Institut für Organische Chemie der Universität, Leipzig

WILHELM TREIBS, WERNER SCHROTH,  
DIETRICH KIPPING und EBERHARD LEIBNITZ

Eingegangen am 20. Februar 1961

<sup>1)</sup> VII. Mittell. über Pseudoaromaten aus Indanon-(2); [VI. Mittell.: TREIBS, W., W. SCHROTH u. P. LOHMANN: Z. Chemie 1, 24 (1961).] <sup>2a)</sup> TREIBS, W., u. W. SCHROTH: Angew. Chem. 71, 71 (1959). — <sup>b)</sup> III. Mittell.: Liebigs Ann. Chem. (im Druck). — <sup>3)</sup> Siehe z. B. KUHN, R., W. BADSTÜBNER u. CH. GRUNDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 98 (1936). — BERNHAUER, K., u. K. IRRGANG: Liebigs Ann. Chem. 525, 43 (1936). — <sup>4)</sup> TREIBS, W., u. H. ORTMANN: Chem. Ber. 93, 545 (1960). — <sup>5)</sup> TREIBS, W.: Vgl. Naturwissenschaften 47, 179 (1960). — <sup>6)</sup> Über Umsetzungen von Azulenen mit Malonylhalogeniden vgl. TREIBS, W., u. B. STRECKENBACH: Chem. Ber. (im Druck). — <sup>7)</sup> VILSMEIER, A., u. A. HAACK: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 121 (1927). — <sup>8)</sup> HUANG-MINLON: J. Amer. Chem. Soc. 68, 2487 (1946).

### Über Griseorhodin A, ein neues rotes Antibiotikum aus Actinomyceten

Vor einiger Zeit wurde im Jenaer Institut ein zur Streptomyces-griseus-Gruppe gehörender Stamm (Nr. JA 2640) isoliert, aus dem eine antibiotisch wirksame rote Substanz gewonnen werden konnte<sup>1)</sup>. Der Farbstoff wurde von uns als Griseorhodin A bezeichnet und scheint mit keinem der bisher in der Literatur beschriebenen Actinomycetenfarbstoffe identisch zu sein. Die Tabelle gibt die noch wirksamen Grenzkonzentrationen des Antibiotiums im Agardiffusionstest gegen einige unserer Mikroorganismen wieder:

Bacillus subtilis (ATCC 6633)	0,2 $\gamma$ /ml
Bacillus globifer (OH 11)	0,2 $\gamma$ /ml
Bacillus globifer, erythromycingefestigt (EH 11)	0,2 $\gamma$ /ml
Micrococcus pyogenes var. aureus (SG 511)	0,2 $\gamma$ /ml
Bacillus mycoides (SG 756)	2,0 $\gamma$ /ml
Escherichia coli mutabile (SG 458)	—
Mycobacterium (BCG-Stamm) Flüssigkeitstest	—

Der rote Farbstoff liegt vorwiegend im Mycel vor. Aus dem stark verunreinigten Rohprodukt lassen sich neben Griseorhodin A papierchromatographisch mit den Systemen formamidgesättigtes Benzol und Propanol/Wasser 7:3 noch drei weitere rote Komponenten B, C und K nachweisen. Sie sind im Gegensatz zu zwei in geringsten Mengen isolierten Anteilen (gelbe und weiße Nadeln) ebenfalls antibakteriell wirksam.

Präparativ rein erhält man Griseorhodin A aus dem Rohprodukt durch mehrfache Umkristallisation in Dioxan. (Kontrolle durch Papierchromatographie in drei Systemen, Gegenstromverteilung und Säulenchromatographie zeigten sich un-

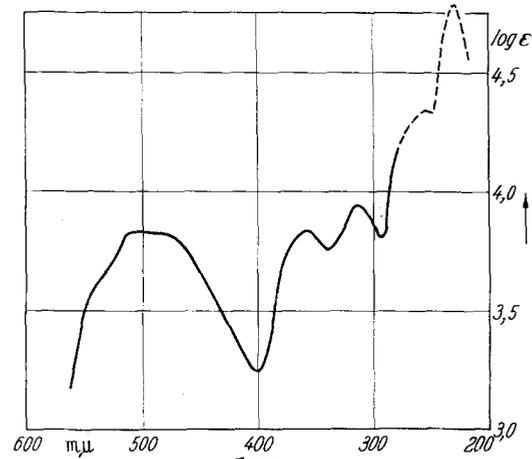


Fig. 1. Absorptionsspektrum von Griseorhodin A. ----- in Dioxan; ——— in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

geeignet.) Rote amorphe Substanz, Fp. 282–283° C (Zers.). Gef. C: 57,40, H: 4,05, OCH<sub>3</sub>: 6,10. Absorptionsspektrum s. Fig. 1.

Das UR-Spektrum zeigt eine starke Ähnlichkeit zu den Spektren der Cinerubine<sup>2)</sup> und weist im C:O-Bereich Banden bei 1605 K, 1645 K und 1690 K (KBr) auf.

Griseorhodin A ist praktisch unlöslich in Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Alkoholen, Aceton, Benzol, Chloroform und Natriumbicarbonatlösung, leicht löslich in Dimethylformamid, 2 n NaOH [blauviolett, Maxima (540 m $\mu$ ), 570 m $\mu$ ], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. [rot, Maxima (500 m $\mu$ ), 530 m $\mu$ , 570 m $\mu$ ]. Pyroboracetatreaktion: rotviolett. Mit Natriumdithionitlösung wird Griseorhodin A reduziert und ist leicht rückoxydierbar an der Luft (Chinon).

Acetat: Orangegelbe Mikrokristalle, Fp. 213–215° C. Benzoat: Gelbe Oktaeder, Fp. 215–216° C. Reduziertes Acetat: Hellgelbe Kristalle, Fp. 163–166° C.

Umsetzungsprodukt mit CH<sub>3</sub>OH/HCl: Rote Nadelchen, Fp. 242–245° C (Zers.) Gef. C: 56,20, H: 4,15, OCH<sub>3</sub>: 8,65, MG: 390 (Mikrohydrierung). Acetat: Orangegelbe Mikrokristalle, Fp. 207–210° C. Reduziertes Acetat: Hellgelbe Kristalle, Fp. 157–160° C.

Die reduzierten Acetate zeigen im UV als Substanz gelbe, in Lösung blaugrüne Fluoreszenz. Ein Zinkstaubdestillat konnte nicht erhalten werden.

Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig (Direktor: Prof. Dr. W. TREIBS)

W. TREIBS

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. med. H. KNÖLL)

K. ECKARDT

Eingegangen am 7. März 1961

<sup>1)</sup> THURM, H.: Unveröff. — <sup>2)</sup> ETLINGER, L., E. GÄUMANN, R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, F. KRADOLFER, L. NEIPP, V. PRELOG, P. REUSSER u. H. ZÄHNER: Chem. Ber. 92, 1867 (1959).