

Prom. Nr. 3462

# Konstitution der Rifamycine

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
WOLFGANG OPPOLZER  
Chemiker, Universität Wien  
Österreichischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog  
Korreferent: Herr Prof. Dr. D. Arigoni

Juris-Verlag Zürich  
1963

## ZUSAMMENFASSUNG

Für Rifamycin-B,  $C_{39}H_{49}O_{14}N$ , einem strukturell neuartigem Stoffwechselprodukt von *Streptomyces mediterranei* n. sp., sowie dessen Umwandlungsprodukte Rifamycin-O, S und SV wurden die Konstitutionsformeln (I) bis (IV) und die relative Konfiguration an den vier benachbarten Kohlenstoffen C-23 bis C-26 ermittelt.

Durch Methanolyse des Iminomethyläthers (V) aus Rifamycin-S konnte das Kohlenstoffgerüst der Rifamycine in Form von zwei Fragmenten erfasst werden: einer aromatischen Verbindung (VI) und eines Dimethylacetal-methylesters (VII).

Die Konstitution der aromatischen Verbindung (VI) liess sich auf Grund der Ozonolyse von Rifamycin-S, sowie durch Hydrogenolyse eines aus Rifamycin-O erhaltenen Chinondiazids (XV) ermitteln.

Die Konstitution des Dimethylacetal-methylesters (VII) folgt aus den Ergebnissen der Oxydation von Hydrierungsderivaten des Rifamycins-S und aus dem systematischen Abbau bis zum Oxodimethylester (XXIX).

Die Rifamycine und ihre Reaktionsprodukte wurden eingehend spektroskopisch untersucht, wodurch wertvolle Anhaltspunkte gewonnen werden konnten, die zusammen mit den erwähnten chemischen Resultaten schliesslich zu Konstitutionsformeln (I) bis (IV) führten. Demnach enthalten alle Rifamycine die gleiche aliphatische Brücke, die sich über ein aromatisches System spannt; das Rifamycin-B ist somit die erste bisher in der Natur aufgefundene Verbindung vom ansa-Typ.

Auf Grund der abgeleiteten Konstitution lässt sich vermuten, dass die Rifamycine ebenso, wie viele andere mikrobielle Metaboliten, zum grossen Teil aus den biogenetischen Aequivalenten der Essigsäure und Propionsäure aufgebaut sind.