ETH zürich

ETH Library

Konstitution der Rifamycine

Doctoral Thesis

Author(s):
Oppolzer, Wolfgang

Publication date:
1963

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095030

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

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.