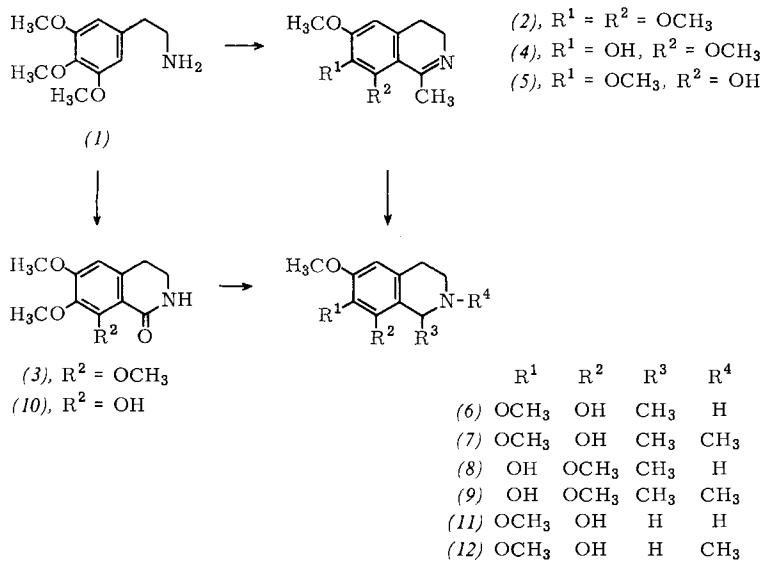


Neue Synthesen der Kaktus-Alkaloide vom Typ des 8-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins

A. Brossi, M. Baumann, F. Schenker und W. Leimgruber, Nutley, N.J. (USA), und Basel (Schweiz)

Das 3,4-Dihydroisochinolin-Derivat (2) und das Lactam (3) können leicht nach bekannten Methoden aus Mezcalin (1) dargestellt werden. Partielle Ätherspaltung von (2) mit 20-proz. Salzsäure ergibt 7-O-Desmethyl-(4) und 8-O-Desmethyl-(5). Letzteres wurde zu den bekannten Kaktus-Alkaloiden Anhalonidin (6) und Pellotin (7) umgesetzt, während

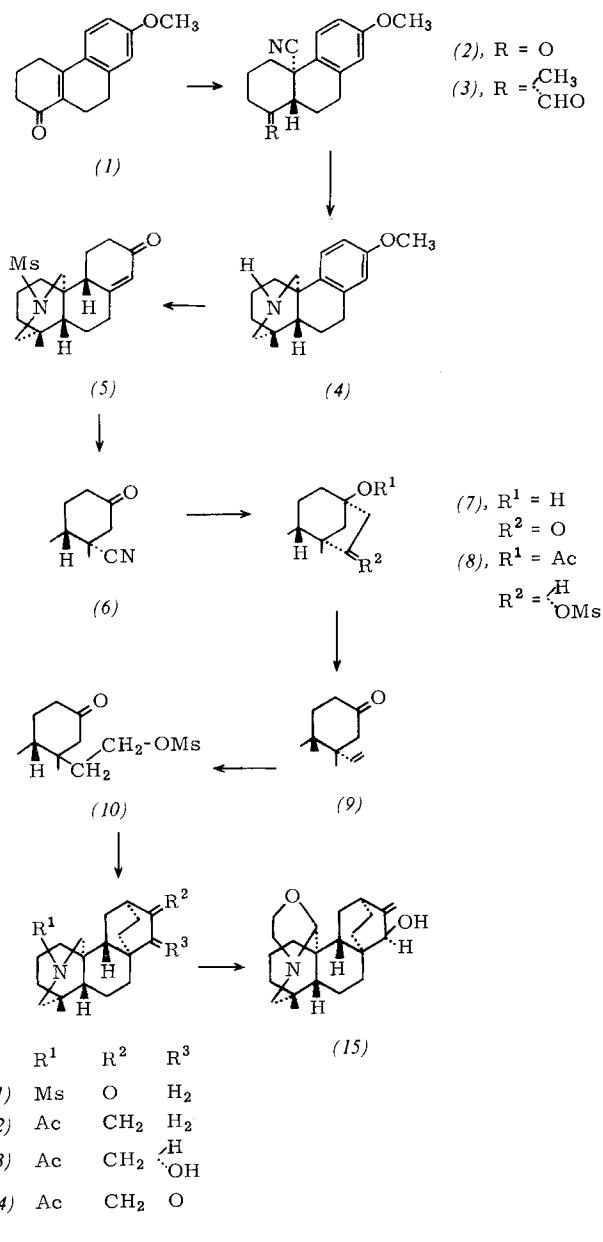


ersteres die isomeren Basen (8) und (9) lieferte. Die beiden übrigen 8-Hydroxy-tetrahydroisochinoline Anhalamin (11) und Anhalidin (12) konnten leicht aus dem 8-Hydroxylactam (10) dargestellt werden, das das Hauptprodukt der partiellen Ätherspaltung von (3) ist.

Totalsynthese von (\pm)-Atisin

W. Nagata, T. Sugasawa, M. Narisada, T. Wakabayashi und Y. Hayase, Osaka (Japan)

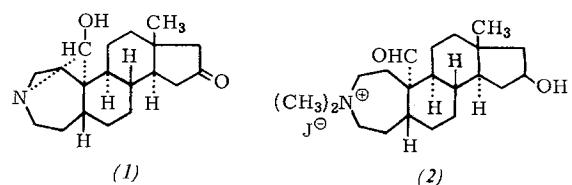
Als Ausgangsmaterial dieser ersten Totalsynthese des (\pm)-Atisins diente das Keton (1), das durch Hydrocyanierung in 68-proz. Ausbeute in die Verbindung (2) übergeführt wurde. Durch Wittig-Reaktion, Säurehydrolyse und Methylierung entstand (3). Die tetracyclische Verbindung (4) wurde in einer dreistufigen Synthese über das cyclische Lactamol dargestellt. Modifizierte Birch-Reduktion, Mesylierung und Säurebehandlung ergaben das konjugierte Keton (5). Die Gesamtausbeute betrug bis hierhin 36 %. Um Ring D aufzubauen, wurde (5) hydrocyaniert zum trans-Cyaneketon (6), das sich über die 14α -Acetylverbindung in das cyclische Ketol (7) umwandeln ließ. Hieraus wurde über die Verbindung (8) durch Abbau mit Alkali (9) erhalten und dieses in fünf Schritten über (10) in (11) verwandelt. Die Ausbeute von (11) bezogen auf (6) betrug 19 %. Nach Umwandlung von (11) in das exo-Olefin wurde die Mesylgruppe durch Birch-Reduktion entfernt und die Acetylgruppe eingeführt (12). Die Einführung der β -Hydroxygruppe gelang durch Umsetzung von (12) mit N-Bromsuccinimid zum umgelagerten Allylbromid, Epoxydierung und Reduktion mit Zink. Die entstehende Verbindung (13) wurde zum Enon (14) oxydiert. Es konnte bewiesen werden, daß (13) und (14) die Racemate der entsprechenden natürlichen Verbindungen waren. Da diese Verbindungen bereits von Pelletier und Mitarbeitern zum Atisin umgesetzt worden waren, stellt diese Arbeit eine stereospezifische Totalsynthese von (\pm)-Atisin (15) dar.



Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions

G. Habermehl und S. Göttlicher, Darmstadt [1]

Die Strukturen von Samandarin, Samandaron und Samandarin, Alkaloiden aus dem Hautdrüsensekret von *Salamandra maculosa*, konnten vor einiger Zeit aufgeklärt werden. Durch eine Röntgenstrukturuntersuchung wurde nun auch die Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions bestimmt. Cycloneosamandion-hydrojodid kristallisiert in orthorhombischen Prismen. Die Gitterkonstanten sind $a = 10,87 \text{ \AA}$; $b = 9,59 \text{ \AA}$; $c = 19,51 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist $P_{21}2_12_1$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Im Cycloneosamandion (1) ist die bei den anderen Salamander-



[1] In Angew. Chem. 76, 583 (1964) muß es im Referat zum gleichen Thema heißen: S. Göttlicher als Mitautor statt G. Sommer; außerdem Zeile 3 von unten: N-Methyl-neosamanonol-jodmethyle statt N-Methyl-neosamandion-jodmethyle.

Alkaloiden und bei den übrigen Steroiden β -ständige Methylgruppe an C-10 durch eine α -ständige Aldehydgruppe ersetzt. Diese anomale Konfiguration wird auch durch die Rotationsdispersionskurve des N-Methyl-neosamanol-jodmethylats (2) bewiesen, in dem die Aldehydgruppe frei vorliegt. Der Cotton-Effekt bei $315 \text{ m}\mu$ zeigt das entgegengesetzte Vorzeichen wie der Cotton-Effekt von Corotoxigenin ($5\alpha,10\beta$). Durch den starken, negativen Cotton-Effekt von (1) ist auch die absolute Konfiguration im Sinne der natürlichen Steroide bewiesen. Damit ist erstmalig in der Natur ein Steroid mit anomaler Konfiguration an C-10 gefunden worden.

Es konnte weiter festgestellt werden, daß sich die Zusammensetzung des Alkaloidgemisches der beiden Subspecies von *Salamandra maculosa* unterscheidet. Während in *S. m. tae-niata* Samandarin das Hauptalkaloid ist, fehlt dieses in *S. m. maculosa* völlig; an seiner Stelle tritt Samandaron als Hauptalkaloid auf.

Geruchsstoffe der Stinkwanze

I. Yamamoto und T. Tsuyuki, Tokio (Japan)

Die Geruchsstoffe einer Stinkwanze töten im geschlossenen Gefäß 30 Ameisen innerhalb 30 Minuten. Die Geruchsstoffe aus 10 Arten japanischer Stinkwanzen wurden isoliert. Die Petroläther-Extrakte der Wanzen verloren ihren abscheulichen Geruch, sobald 2,4-Dinitrophenylhydrazin zugegeben wurde. In allen Fällen ließen sich die Dinitrophenylhydrazone von n-Alkanen und/oder n-trans-2-Alkenen nachweisen. Sie wurden durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, R_f -Wert, IR- und UV-Spektrum identifiziert. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

Pentatomidae	
<i>Nezara viridula</i> (L)	2-Decenal [*]
<i>Menida Scotti</i> (Puton)	2-Decenal [*]
<i>Aelia fiebri</i> (Scott)	2-Decenal, 2-Octenal
<i>Graphosoma rubrolineatum</i> (Westwood)	2-Decenal, n-Hexanal
<i>Scotinophara lurida</i> (Burmeister)	2-Decenal, 2-Octenal, 2-Hexenal [*]
<i>Nezara antennata</i> (Scott)	2-Decenal
Coreidae	
<i>Acanthocoris sordidus</i> (Thunberg)	2-Hexenal, n-Hexanal [*]
<i>Hygia opaca</i> (Uhler)	n-Hexanal
<i>Plinachtus bicoloripes</i> (Scott)	n-Hexanal
<i>Riptortus claratus</i> (Thunberg)	n-Butanal

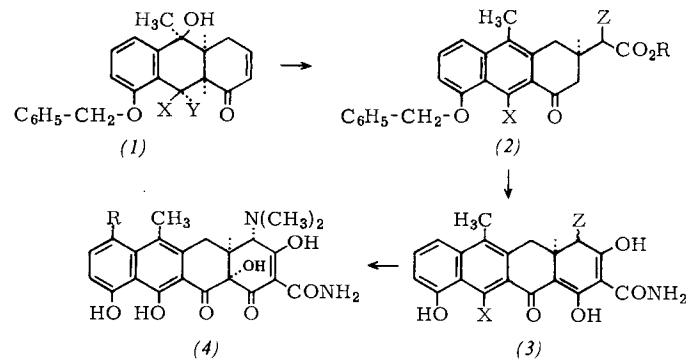
[*] Zusätzlich wurde hier eine nicht identifizierte Carbonyl-Verbindung nachgewiesen, deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone bei 265°C schmilzt.

Synthese von Verbindungen, die in Beziehung zum Anhydrotetracyclin stehen

M. M. Schemjakin, M. N. Kolosow und A. I. Gurewitsch, Moskau (UdSSR)

Anhydrotetracycline (4) sind biogenetisch direkte Vorstufen der Tetracyclin-Antibiotica bei *Streptomyces*. Sie sind ebenso Zwischenstufen in der chemischen Synthese dieser Antibiotica, da 7-Chloranhydrotetracyclin in Tetracyclin umgewandelt werden konnte [2]. Im Hinblick auf eine Totalsynthese natürlicher Tetracycline wurde daher ein Verfahren zur Darstellung von Hydronaphthacenen (3) ausgearbeitet, die dann in 12α -Stellung hydroxyliert werden können.

Die Dihydroxyketo- und Hydroxydiketo-hexahydroanthracene (1), $X = \text{OH}$, $Y = \text{H}$ oder $X + Y = \text{O}$, wurden aus Juglon über 6 Stufen dargestellt, der Michael-Kondensation mit Malonester oder Nitroessigester unterworfen und dann mit HCl zu den Tetrahydroanthracen-estern (2), $X = \text{H}$ oder OH , $Z = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder NO_2 dehydriert. Die Nitrogruppe wurde durch reduktive Methylierung in eine Dimethylaminogruppe

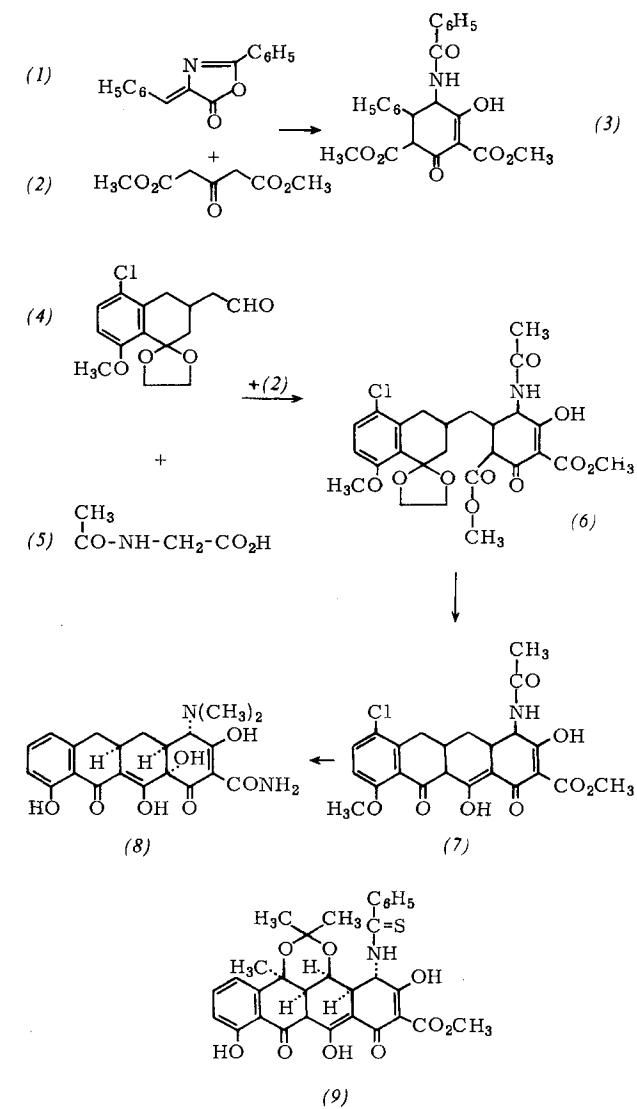


umgewandelt. Die Vervollständigung des Ringes A wurde durch Kondensation der gemischten Anhydride der Säuren (2) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONH}_2$ und anschließende Cyclisierung mit $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Na}$ in Dimethylsulfoxid erreicht. Schließlich wurde (3) durch Hydrogenolyse in Gegenwart von Pd erhalten.

Eine neue Reaktion von Azlactonen und ihre Anwendung auf Tetracyclin- und Alkaloid-Synthesen

H. Muxfeldt, W. Rogalsky, F. G. Kathawala, G. Grethe und J. Behling, Madison, Wisc. (USA)

Wir konnten kürzlich zeigen, daß das ungesättigte Azlacton (1) in Gegenwart einer Base bei Zimmertemperatur mit Acetondicarbonsäure-dimethylester (2) zum Amino-dihydroresorcin-Derivat (3) reagiert. Weitere Untersuchungen über



[2] A. I. Scott u. C. T. Bedford, J. Amer. chem. Soc. 84, 2271 (1962).