

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-neosamanonol-jodmethylats (2) bewiesen, in dem die Aldehydgruppe frei vorliegt. Der Cotton-Effekt bei 315 m μ zeigt das entgegengesetzte Vorzeichen wie der Cotton-Effekt von Corotoxigenin (5 α ,10 β). 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. taeniata* 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-Alkanalen und/oder n-trans-2-Alkenalen 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 feberi</i> (Scott)	2-Decenal, 2-Octenal
Graphosoma rubrolineatum (Westwood)	
<i>Scotinophara lurida</i> (Burmeister)	2-Decenal, n-Hexanal
<i>Nezara antennata</i> (Scott)	2-Decenal, 2-Octenal, 2-Hexenal[*]
Coreidae	
<i>Acanthocoris sordidus</i> (Thunberg)	2-Hexenal, n-Hexanal[*]
<i>Hygia opaca</i> (Uhler)	n-Hexanal
<i>Plinactus bicoloripes</i> (Scott)	n-Hexanal
<i>Riptortus claratus</i> (Thunberg)	n-Butanal

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

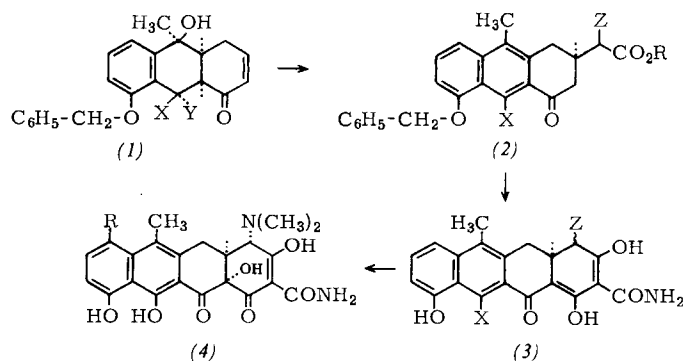
Synthese von Verbindungen, die in Beziehung zum Anhydrotetracyclin stehen

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 12 α -Stellung hydroxyliert werden können.

Die Dihydroxyketo- und Hydroxydiketo-hexahydroanthracene (1), X = OH, Y = H oder X + Y = O, wurden aus J₂glon über 6 Stufen dargestellt, der Michael-Kondensation mit Malonester oder Nitroessigester unterworfen und dann mit HCl zu den Tetrahydroanthracen-estern (2), X = H oder OH, Z = CO₂C₂H₅ oder NO₂ dehydriert. Die Nitrogruppe wurde durch reduktive Methylierung in eine Dimethylaminogruppe

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

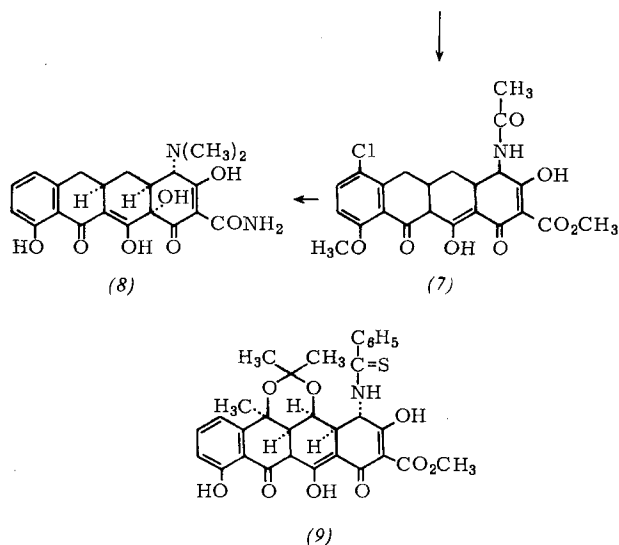
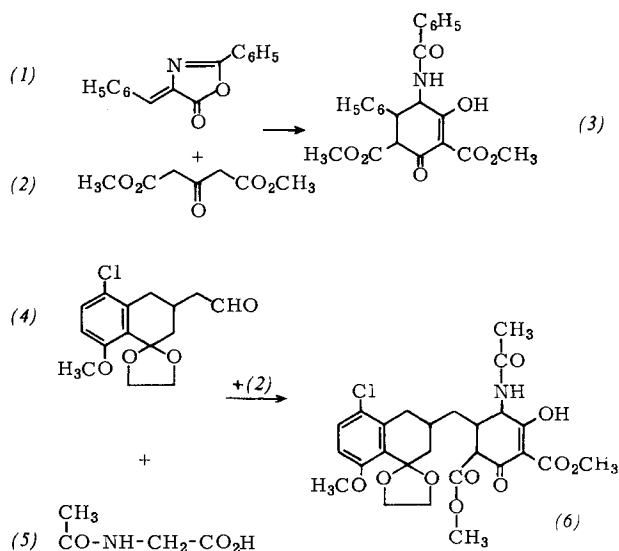


umgewandelt. Die Vervollständigung des Ringes A wurde durch Kondensation der gemischten Anhydride der Säuren (2) mit C₂H₅OMgCH(CO₂C₂H₅)CONH₂ und anschließende Cyclisierung mit CH₃S(O)CH₂Na in Dimethylsulfoxyd erreicht. Schließlich wurde (3) durch Hydrogenolyse in Gegenwart von Pd erhalten.

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

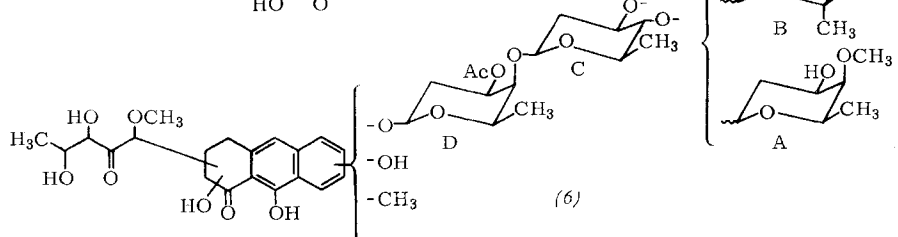
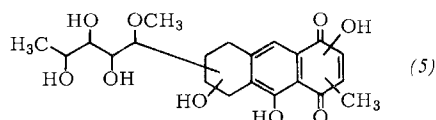
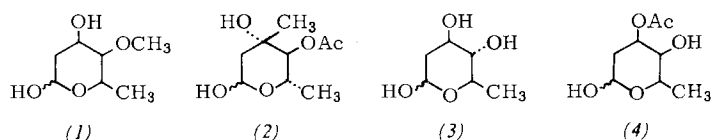


diese Reaktion ergaben folgendes: Wird der Aldehyd (4) in Gegenwart eines Überschusses von Dicyclohexylcarbodiimid mit N-Acetylglucosamin (5) behandelt, so kann nach Addition von (2) die Verbindung (6) isoliert werden, die sich nach Entketalisierung zu (7) cyclisieren und weiter in 6-Desmethyl-6-desoxytetracyclin (8) umwandeln ließ. Entsprechend kann man die Terramycin-Vorstufe (9) synthetisieren. Schließlich läßt sich die neue Azlacton-Reaktion auch auf die Synthese von Alkaloiden anwenden, z. B. zur Darstellung von Crinin und Lycorin.

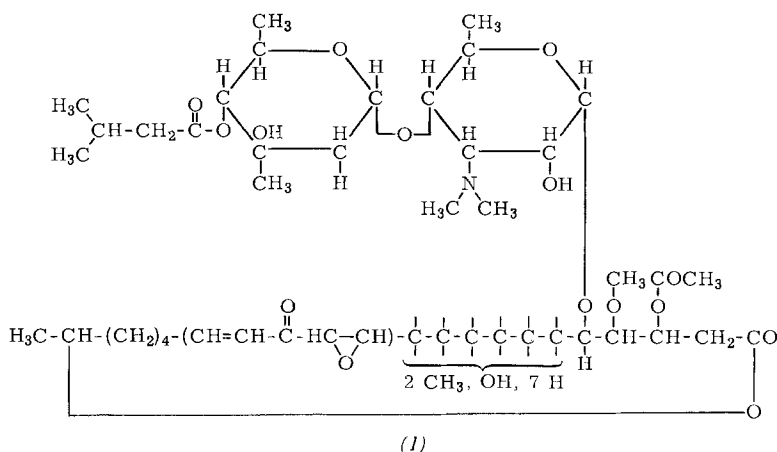
Struktur des Leukomycins

T. Watanabe, T. Fuji, H. Sakurai und J. Abe, Ohito, Shizuoka (Japan) sowie K. Satake, Tokio (Japan)

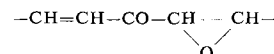
Leukomycin ist ein basisches Antibiotikum aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces kitasatoensis* (Hata). Es ist ein Gemisch aus sechs biologisch aktiven Komponenten A₁, A₂, B₁–B₄, die sich chromatographisch oder durch Gegenstromverteilung trennen lassen. Alle sechs Komponenten geben bei drastischer Hydrolyse mit Säure einen basischen Zucker, die Mycaminose (C₈H₁₇NO₄·HCl, Fp = 114–116 °C). Unter mil-



deren Bedingungen, d. h. mit methanolischer Salzsäure, erhält man aus den Komponenten A₁, A₂ und B₁ das Methylglykosid der 4-O-Isovalerylmicarose, aus den restlichen Komponenten das Glykosid der 4-O-Acetylmicarose. Das Aglykon der Hauptkomponente A₁ ist ein vielgliedriges Lacton



und enthält eine O-Methylgruppe, eine OH-Gruppe, drei C-Methylgruppen, eine Acetylgruppe und ein α,β-ungesättigtes Carbonylsystem. Aus 2-proz. KJ-Lösung setzt Leukomycin A₁ ein Mol Jod frei, ohne daß sich das UV-Spektrum der Substanz wesentlich ändert. Das läßt auf die Gruppierung



schließen. Bei der Oxydation des von der Mycarose befreiten Leukomycins A₁ mit KMnO₄ entsteht ein δ-Lacton C₁₄H₂₂O₅, das eine OH-, eine O-CH₃-Gruppe und zwei C-Methylgruppen enthält. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert hingegen Adipinsäure. Diese und zahlreiche andere Ergebnisse sprechen für die Partialstruktur (1).

Chromomycin A₃, ein cancerostatisch wirkendes Antibiotikum

S. Tatsuoka, K. Tanaka, M. Miyamoto, K. Morita und Y. Kawamatsu, Osaka, K. Nakanishi und Y. Nakadaira, Sendai (Japan) und N. S. Bhacca, Palo Alto, Calif. (USA)

Chromomycin wird von *Streptomyces griseus* Nr. 7 produziert. Es ist gegen das Yoshida-Sarkom und andere tierische Tumore wirksam. Die Hydrolyse des Hauptbestandteils Chromomycin A₃ (C₅₁H₇₂O₃₂) in 50-proz. Essigsäure ergibt das instabile Aglykon Chromomycinon sowie vier neue, als Chromose A–D bezeichnete Zucker, deren Strukturen in den Formeln (1)–(4) wiedergegeben sind.

Aus Chromomycinon entstehen u. a.: durch Zn-Staub-Destillation 2-Methylantracen und Anthracen; durch milde Reduktion mit NaBH₄ ein Dihydroderivat mit gleichem UV-Spektrum, aber fehlender C=O-Bande bei 1720 cm⁻¹; durch katalytische Reduktion ein Tetrahydroderivat, dessen UV-

Spektrum dem eines Naphthols gleicht. Bei der Reduktion in kochendem Äthanol und anschließender Luftoxydation erhält man mit schlechter Ausbeute Chromomycinchinon, dem auf Grund chemischer und spektroskopischer Daten die Struktur (5) zuzuschreiben ist.