

Alkaloiden und bei den übrigen Steroiden  $\beta$ -ständige Methylgruppe an C-10 durch eine  $\alpha$ -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  $315 \text{ m}\mu$  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. tenebriata* 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-Alkenalen nachweisen. Sie wurden durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, R<sub>f</sub>-Wert, IR- und UV-Spektrum identifiziert. Die Ergebnisse zeigen 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

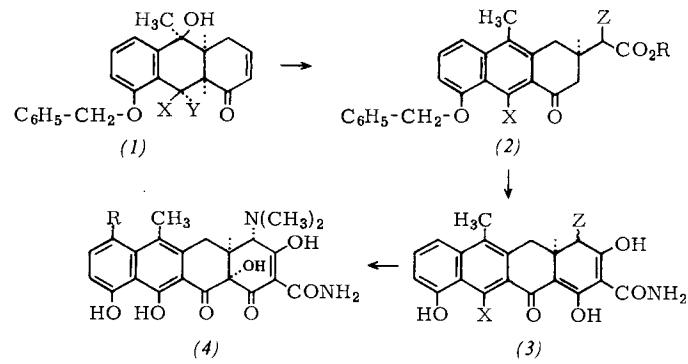
[\*] Zusätzlich wurde hier eine nicht identifizierte Carbonyl-Verbindung nachgewiesen, deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone bei  $265^\circ\text{C}$  schmilzt.

### 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-Antibiotika bei *Streptomyces*. Sie sind ebenso Zwischenstufen in der chemischen Synthese dieser Antibiotika, 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  $12\alpha$ -Stellung hydroxyliert werden können.

Die Dihydroxyketo- und Hydroxydiketo-hexahydroanthracene (1), X = OH, Y = H oder X + Y = 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 = H oder OH, Z =  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{NO}_2$  dehydriert. Die Nitrogruppe wurde durch reduktive Methylierung in eine Dimethylaminogruppe

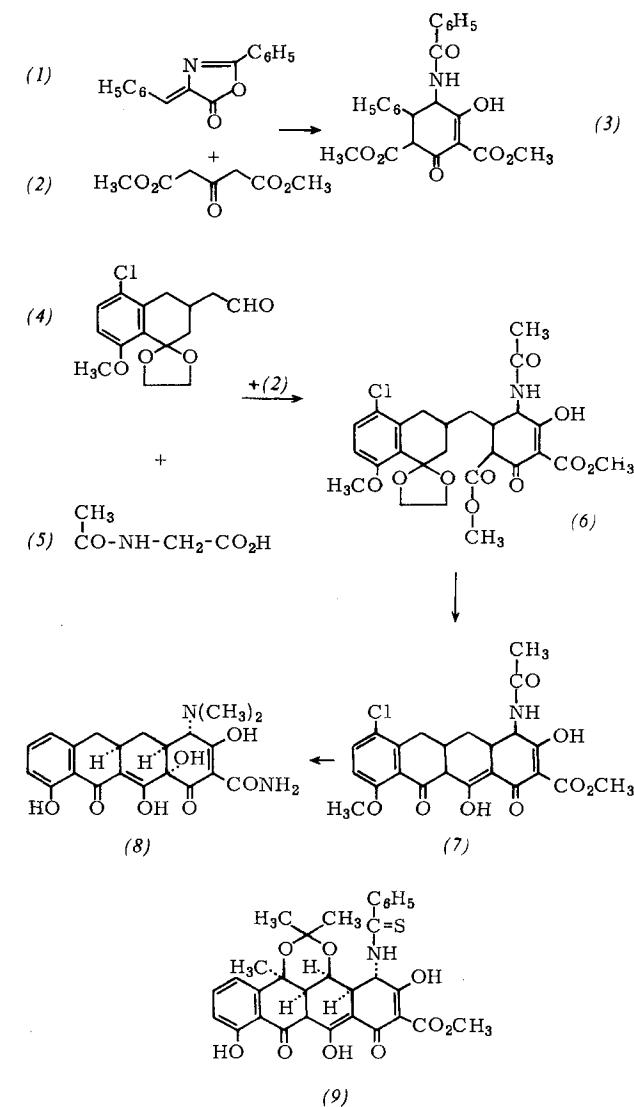


umgewandelt. Die Vervollständigung des Ringes A wurde durch Kondensation der gemischten Anhydride der Säuren (2) mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONH}_2$  und anschließende Cyclisierung mit  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Na}$  in Dimethylsulfoxid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

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

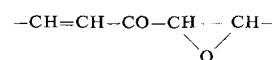
H. Muxfeldt, W. Rogalsky, F. G. Kathawala, G. Grethe und J. Behling, Madison, Wisc. (USA)

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).

diese Reaktion ergaben folgendes: Wird der Aldehyd (4) in Gegenwart eines Überschusses von Dicyclohexylcarbodiimid mit N-Acetylglycin (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.



schließen. Bei der Oxydation des von der Mycarose befreiten Leukomycins A<sub>1</sub> mit KMnO<sub>4</sub> entsteht ein  $\delta$ -Lacton C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, das eine OH-, eine O-CH<sub>3</sub>-Gruppe und zwei C-Methylgruppen enthält. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert hingegen Adipinsäure. Diese und zahlreiche andere Ergebnisse sprechen für die Partialstruktur (1).

### Struktur des Leukomycins

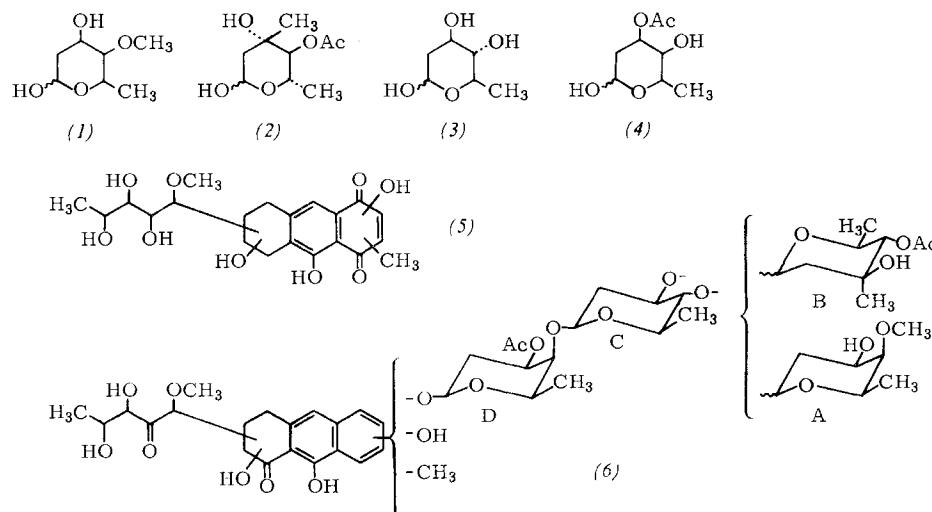
T. Watanabe, T. Fuji, H. Sakurai und J. Abe, Ohito, Shizuoka (Japan) sowie K. Satake, Tokio (Japan)

Leukomycin ist ein basisches Antibiotikum aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces kitasatoensis* (Hata). Es ist ein Gemisch aus sechs biologisch aktiven Komponenten A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>-B<sub>4</sub>, die sich chromatographisch oder durch Gegenstromverteilung trennen lassen. Alle sechs Komponenten geben bei drastischer Hydrolyse mit Säure einen basischen Zucker, die Mycaminose (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>·HCl, Fp = 114–116 °C). Unter mil-

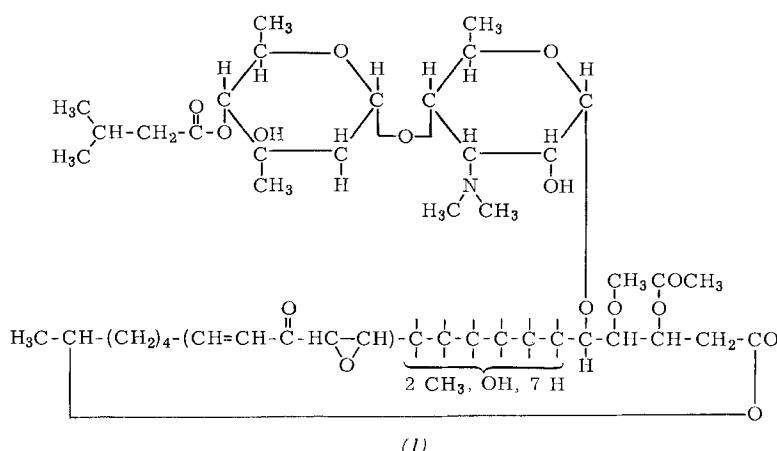
### Chromomycin A<sub>3</sub>, ein cancerostatisch wirkendes Antibiotikum

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 A<sub>3</sub> (C<sub>51</sub>H<sub>72</sub>O<sub>32</sub>) 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.



deren Bedingungen, d.h. mit methanolischer Salzsäure, erhält man aus den Komponenten A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und B<sub>1</sub> das Methylglykosid der 4-O-Iovalerylmycarose, aus den restlichen Komponenten das Glykosid der 4-O-Acetylmycarose. Das Aglykon der Hauptkomponente A<sub>1</sub> ist ein vielgliedriges Lacton



und enthält eine O-Methylgruppe, eine OH-Gruppe, drei C-Methylgruppen, eine Acetylgruppe und ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonylsystem. Aus 2-proz. KJ-Lösung setzt Leukomycin A<sub>1</sub> ein Mol Jod frei, ohne daß sich das UV-Spektrum der Substanz wesentlich ändert. Das läßt auf die Gruppierung

Aus Chromomycinon entstehen u.a.: durch Zn-Staub-Destillation 2-Methylanthen und Anthracen; durch milde Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> ein Dihydroderivat mit gleichem UV-Spektrum, aber fehlender C=O-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup>; 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.