

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

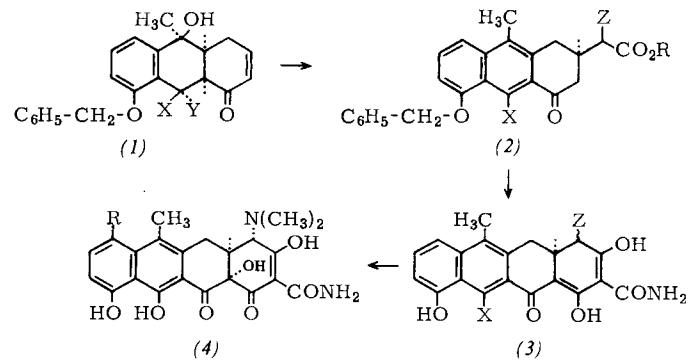
[*] Zusätzlich wurde hier eine nicht identifizierte Carbonyl-Verbindung nachgewiesen, deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone bei 265°C schmilzt.

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-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 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

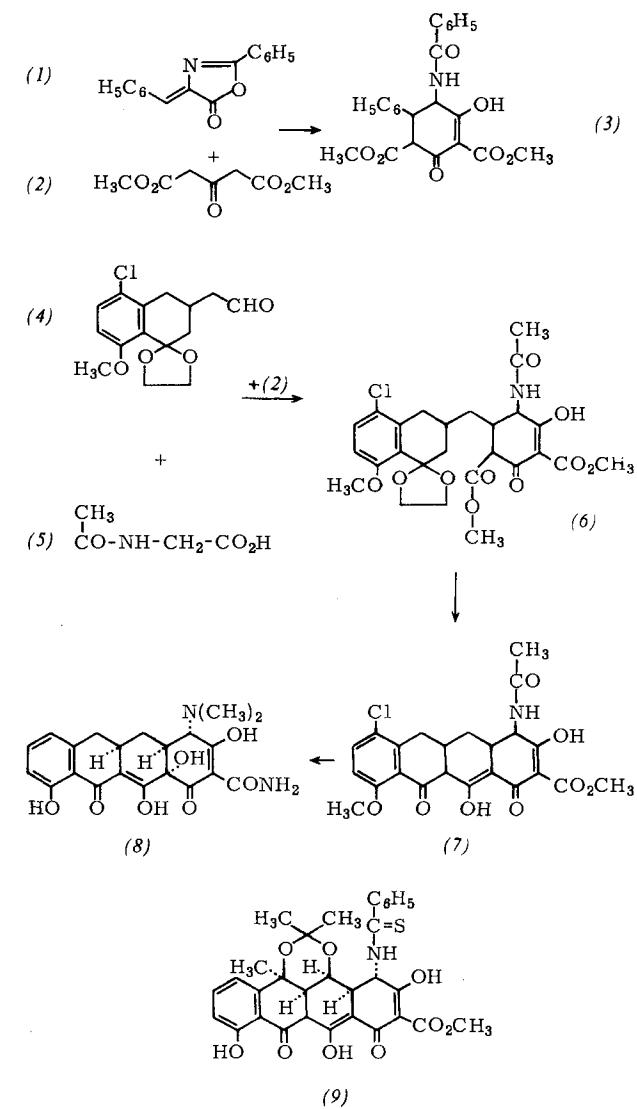


umgewandelt. Die Vervollständigung des Ringes A wurde durch Kondensation der gemischten Anhydride der Säuren (2) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONH}_2$ und anschließende Cyclisierung mit $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Na}$ in Dimethylsulfoxid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