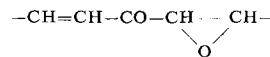


diese Reaktion ergaben folgendes: Wird der Aldehyd (4) in Gegenwart eines Überschusses von Dicyclohexylcarbodiimid mit N-Acetylglycin (5) behandelt, so kann nach Addition von (2) die Verbindung (6) isoliert werden, die sich nach Entketalisierung zu (7) cyclisieren und weiter in 6-Desmethyl-6-desoxytetracyclin (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 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).

Struktur des Leukomycins

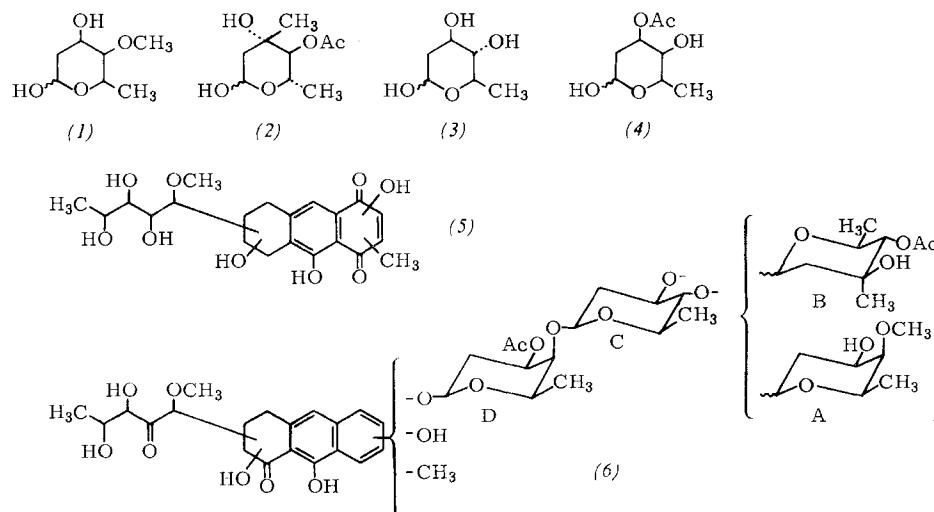
T. Watanabe, T. Fuji, H. Sakurai und J. Abe, Ohito, Shizuoka (Japan) sowie K. Satake, Tokio (Japan)

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-

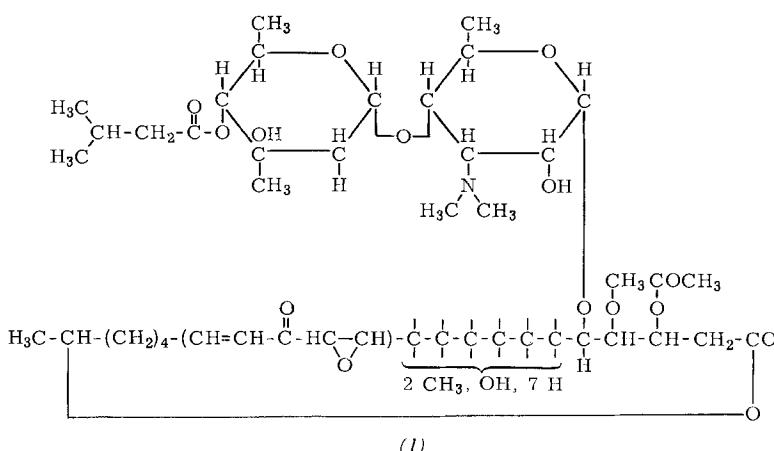
Chromomycin A₃, ein cancerostatisch wirkendes Antibiotikum

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.



deren Bedingungen, d.h. mit methanolischer Salzsäure, erhält man aus den Komponenten A₁, A₂ und B₁ das Methylglykosid der 4-O-*I*-ovalerylmycarose, aus den restlichen Komponenten das Glykosid der 4-O-Acetylmycarose. 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

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 Chromomycinon, dem auf Grund chemischer und spektroskopischer Daten die Struktur (5) zuzuschreiben ist.