

FORTSCHRITTE
DER CHEMIE ORGANISCHER
NATURSTOFFE

PROGRESS IN THE CHEMISTRY
OF ORGANIC NATURAL PRODUCTS

PROGRÈS DANS LA CHIMIE
DES SUBSTANCES ORGANIQUES
NATURELLES

HERAUSGEGEBEN VON EDITED BY RÉDIGÉ PAR

L. ZECHMEISTER

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PASADENA

BINUNDZWANZIGSTER BAND
TWENTY-FIRST VOLUME VINGT-ET-UNIÈME VOLUME

VERFASSEN AUTHORS AUTEURS

R. BANGERT · J. BONNER · H. BROCKMANN · L. CROMBIE
L. JAENICKE · C. KUTZBACH · A. D. MEBANE · H. MUXFELDT
W. OROSHNIK

MIT 14 ABBILDUNGEN WITH 14 FIGURES AVEC 14 ILLUSTRATIONS



WIEN · SPRINGER-VERLAG · 1963

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN

OHNE AUSDRÜCKLICHE GENEHMIGUNG DES VERLAGES
IST ES AUCH NICHT GESTATTET, DIESES BUCH ODER TEILE DARAUS
AUF PHOTOMECHANISCHEM WEGE (PHOTOKOPIE, MIKROKOPIE)
ODER SONSTWIE ZU VERVIELFÄLTIGEN

ALL RIGHTS INCLUDING TRANSLATION INTO OTHER LANGUAGES RESERVED
NO PART OF THIS BOOK MAY BE REPRODUCED IN ANY FORM,
BY PHOTOSTAT, MICROFILM, OR ANY OTHER MEANS, WITHOUT WRITTEN
PERMISSION FROM THE PUBLISHERS

© 1963 BY SPRINGER-VERLAG/WIEN

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1963

LIBRARY OF CONGRESS CATALOG CARD NUMBER AC 39-1015

ISBN-13: 978-3-7091-7150-9

e-ISBN-13: 978-3-7091-7149-3

DOI: 10.1007/978-3-7091-7149-3

Inhaltsverzeichnis.

Contents. — Table des matières.

The Biosynthesis of Rubber. By JAMES BONNER, California Institute of Technologie, Pasadena, California	I
I. Distribution of Rubber	I
II. Latex	2
Structure and Configuration	2
III. Biogenesis of the Monomer	4
IV. Polymerization	10
V. Further Problems	11
References	13
 The Polyene Antifungal Antibiotics. By W. OROSHNIK, Central Research Laboratory <i>Shulton</i> , Clifton, New Jersey, and A. D. MEBANE, Ortho Research Foundation, Raritan, New Jersey	 17
I. Introduction	18
II. Ultraviolet Spectra	19
1. General Observations	19
2. The Tetraenes	23
3. The Pentaenes	24
4. The Methylpentaenes	24
5. The Hexaenes	24
6. The Heptaenes	24
III. Structural Elucidation	26
1. General Features	26
2. Mycosamine	28
3. Retro-Aldol Cleavage	30
4. Fungichromin (<i>Lagosin</i>)	32
5. Filipin	37
6. Other Methylpentaenes	39
7. Pimaricin	40
8. Nystatin and Other Tetraenes	43
9. Pentaenes and Hexaenes	45
10. Trichomycin and Other Heptaenes	46
IV. Biogenetic Relationships	51
V. Tables	56
1. Typical Tetraenes: Spectral Data	56
2. Typical Pentaenes: Spectral Data	56
3. Typical Methylpentaenes: Spectral Data	57
4. Typical Hexaenes: Spectral Data	57
5. Typical Heptaenes: Spectral Data	57

6. Tetraenes: Physical and Chemical Properties	58
7. Pentaenes: Physical and Chemical Properties	62
8. Methylpentaenes: Physical and Chemical Properties	64
9. Hexaenes: Physical and Chemical Properties	66
10. Heptaenes: Physical and Chemical Properties	66
References	72
Die Chemie der Tetracycline. Von H. MUXFELDT und R. BANGERT, Department of Chemistry, The University of Wisconsin, Madison, Wisconsin	
I. Einleitung	80
II. Konstitutionsaufklärung	82
1. Terramycin	82
Alkalischer Abbau	83
Saurer Abbau	87
Reduktiver Abbau	90
2. Aureomycin	91
3. 6-Desmethyl-tetracycline	96
4. 5a,11 a-Dehydro-7-chlor-tetracyclin	96
5. 2-Acetyl-2-descarboxamido-tetracycline	97
III. Weitere chemische Eigenschaften	98
1. Reaktionen am C ₍₂₎	99
2. Reaktionen am C ₍₄₎	100
3. Reaktionen am C ₍₆₎	102
4. Reaktionen am C _(11a) und C _(12a)	108
IV. Biogenese der Tetracycline	113
V. Versuche zur Synthese von Tetracyclinen	115
Literaturverzeichnis	116
Anthracyclinone und Anthracycline (Rhodomycinone, Pyrromycinone und ihre Glykoside). Von HANS BROCKMANN, Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen	
I. Einleitung	121
II. Isolierung der Anthracyclinone und Anthracycline	123
1. Gewinnung der ε-Pyrromycinon-glykoside und Pyrromycinone	124
Cinerubin A und B	124
Pyrromycin und Pyrromycinone	124
2. Gewinnung der Rhodomycinone, Iso-rhodomycinone und ihrer Glykoside	125
Trennung von Rhodomycinon/Iso-rhodomycinon-Gemischen	126
Trennung von Rhodomycinen und Iso-rhodomycinen	127
III. Die Anthracyclinone	127
1. Vorbemerkungen zur Struktur der Anthracyclinone	127
2. Zur Konstitutionsermittlung der Anthracyclinone	130
Die Aufklärung des Chromophors	131
Die Anellierung des alicyclischen Ringes	133

Die Substituenten an Ring <i>A</i>	134
Schreibweise und Bezifferung der Anthracyclinon-Formeln	137
3. Konstitution der Anthracyclinone	137
A. Iso-rhodomyconone	137
ϵ -Iso-rhodomyconin	137
ζ -Iso-rhodomyconin	139
β -Iso-rhodomyconin	140
B. Rhodomyconone	140
ϵ -Rhodomyconin	140
ζ -Rhodomyconin	141
β -Rhodomyconin	141
γ -Rhodomyconin	145
δ -Rhodomyconin	145
C. Pyrromyconone	146
η -Pyrromyconin	146
ϵ -Pyrromyconin	151
ζ -Pyrromyconin	151
D. Aklavinone	154
Aklavinon	154
7-Desoxy-aklavinon	154
4. Die KMR-Spektren der Anthracyclinone	155
5. Zur Stereochemie der Anthracyclinone	160
6. Zur Biogenese der Anthracyclinone	163
IV. Die Anthracycline	170
1. Die Zucker der Anthracycline	171
Rhodosamin	171
2-Desoxy- <i>L</i> -fucose	173
Rhodinose	173
2. Anthracycline des ϵ -Pyrromyconins	174
Pyrromyconin	174
Cinerubine	175
Rutilantine	176
3. Anthracycline der Rhodomyconone	176
Rhodomyconin A	176
Rhodomyconin B	177
γ -Rhodomyconine	177
Iso-rhodomyconin A	178
Antibiotica der Mycetin-Violarin-Gruppe	179
4. Anthracycline des Aklavinons	179
Aklavin	179
Literaturverzeichnis	179
Folsäure und Folat-Enzyme. Von L. JAENICKE und C. KUTZBACH, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Köln	183
I. Einleitung	184
II. Das Vitamin Folsäure	187
1. Entdeckung der Folsäure und ihrer Konjugate	187

2. Konjugat-spaltende Enzyme	190
3. Vorkommen, Bedarf und Ausscheidung	190
III. Auf- und Abbau der Folsäure-Cofaktoren	192
1. Biogenese der Folsäure	192
2. Biologischer Abbau der Folsäure	195
3. Enzymatische Reduktion der Folsäure zum Cofaktor	197
IV. Chemie der Folat-Verbindungen	199
1. Folsäure	199
a. Isolierung	199
b. Konstitution und physikalische Eigenschaften	200
c. Chemische Eigenschaften	201
d. Folsäure-Synthesen	203
2. Reduktion von Folsäure	204
a. Dihydrofolsäure und das Problem der Dihydrofolat-Isomerie	204
b. 5,6,7,8-Tetrahydro-folsäure	207
3. Mit Einkohlenstoff-Körpern substituierte Folsäuren	209
a. 10-Formyl-folsäure	209
b. 10-Formyl-tetrahydrofolsäure	209
c. 5-Formyl-tetrahydrofolsäure	211
d. 5,10-Methinyl-tetrahydrofolsäure	212
e. 5-Formimino-tetrahydrofolsäure	215
f. 5,10-Methylen-tetrahydrofolsäure	216
g. 5-Methyl-tetrahydrofolsäure	219
4. Folsäure-Analogue	220
5. Spektren von Folat-Verbindungen	222
6. Analyse und Trennung von Folsäure-Verbindungen	225
a. Chemische Verfahren	225
b. Polarographie	225
c. Mikrobiologische Methoden	226
d. Chromatographische Trennung	227
V. Das Einkohlenstoff-Reservoir	229
1. Herkunft der Ameisensäure	229
2. Glycin als Quelle von Einkohlenstoffkörpern	231
3. Der Einkohlenstoff-Donator Serin	232
4. Herkunft der Methylgruppe	233
VI. Folat-katalysierte Enzym-Reaktionen	236
1. Der Transhydroxymethylierungs-Cyclus	236
a. Serin-Aldolase	236
b. Transhydroxymethylierungs-Reaktionen	239
c. Methylentetrahydrofolat-Dehydrogenase	239
2. Methylengruppen-Genese	240
a. Thymidylat-Bildung	240
b. Methylentetrahydrofolat-Reduktase: 5-Methyl-tetrahydrofolsäure..	242
c. Methionin-Bildung	243
α . Die Gesamt-Reaktion	243
β . Zusammenhänge zwischen Folsäure und Vitamin B ₁₂	244
γ . Der Acceptor der Methylgruppe	245

3. Transformylierungs-Cyclen	246
a. Abbau von Histidin	246
b. Deacylase und Glutamyl-Transferase	247
c. Aktivierte Ameisensäure im Purin-Stoffwechsel.....	248
α . Vergärung von Purinen	248
β . Tetrahydrofolat-Formylase.....	249
γ . Transformylierungen	251
VII. Zusammenfassung	253
Literaturverzeichnis	254
Chemistry of the Natural Rotenoids. By L. CROMBIE, Department of Chemistry, University of London King's College, London	
I. Introduction	275
II. General Remarks on Rotenone and the Rotenoids.....	276
1. Isolation	278
2. Colour Tests.....	278
3. Nomenclature.....	279
III. Stereochemistry of Rotenone	279
IV. Chemistry of Rotenone.....	284
V. The Rotenolones and Isorotenolones.....	290
1. The A and B Series	290
2. The C and D Series.....	294
VI. The Rotenoids	295
1. Stereochemistry	295
2. Deguelin	296
3. Elliptone	297
4. Munduserone	298
5. α -Toxicarol.....	299
6. Sumatrol.....	301
7. Malaccol	302
8. Pachyrrhizone	303
9. Erosone	304
10. Dolineone	304
VII. Biogenesis and Biogenetic Connections of the Rotenoids	305
VIII. Synthesis in the Rotenoid Group	309
Addendum	316
References.....	316
Namenverzeichnis. Index of Names. Index des Auteurs	326
Sachverzeichnis. Index of Subjects. Index des Matières	340