

Inhaltsverzeichnis.

Contents. — Table des matières.

Anwendungen der Dien-Synthese für die Erforschung von Naturstoffen. Von KURT ALDER und MARIANNE SCHUMACHER, Chemisches Institut der Universität, Köln a. Rh.	1
A. Allgemeiner Teil.	
Einleitung	2
I. Die philodiene Komponente	5
II. Die Dien-Komponente	8
1. Diene	8
2. Die Tri- und Poly-ene	9
3. Die En-Synthese (indirekte substituierende Addition)	11
III. Der Retro-Dien-Zerfall	12
IV. Die Dien-Synthese als stereochemisches Phänomen	14
1. Dien-Synthese und freie Drehbarkeit	14
2. Die sterischen Auswahlgesetze	17
V. Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden	21
VI. Dien-Synthese und Katalyse. Addition unter Bestrahlung. Anomalien in der Betätigung philodienner Funktionen. Glutaraldehyd als Aus- gangsmaterial zur Synthese von achthgliedrigen Ringen	23
B. Anwendungen.	
VII. Synthetische Versuche zur Darstellung von Aldehyden des Cyclocitral- und Safranal-typus	27
Verhalten hochmethylierter Butadiene bei Dien-Synthesen	27
VIII. Dien-Synthesen zum Nachweis von konjugierten Doppelbindungs- systemen (Thebain, Muscarufin, Spilanthol)	34
IX. Dien-Synthesen in der Reihe der Fettsäuren	36
1. Dienometrie	36
2. Säure von MANGOLD	36
3. α - und β -Eläostearinsäure	40
4. En-Synthesen mit Ölsäure-methylester	43
5. Kombinierte En- und Dien-Synthesen mit Linol- und Linolensäure	45
X. Dien-Synthesen in der Terpen-reihe	47
1. Acyclische Terpene (Myrcen und Allo-ocimen)	47
2. Analyse und Genese der Pyronene	51
3. Dien-Synthesen mit Menthadienen	53
4. Neue Wege in die Reihe des <i>m</i> - und des <i>p</i> -Menthans	55

5. Bicyclische Terpene	56
a) Nor-bornylan, Nor-borneol, Nor-campher	57
b) Synthesen von natürlichen bicyclischen Terpenen	58
c) Konfiguration der Campheralkohole	60
d) Verallgemeinerung, Ausblick	61
6. Di-terpene	67
XI. Steroide	69
1. Charakterisierung von Ergosterin und seinen Isomeren	69
2. Fraktionierte Dien-Synthesen. Vitamin D ₂ und Tachysterin	72
3. Darstellung oestrogenen Carbonsäuren. Beiträge zur Konfiguration von Equilenin und Oestron	75
4. Dien-Synthesen als Ausgangspunkt für Totalsynthesen von Steroiden	83
XII. Cantharidin-Synthese; das Cafestol	87
XIII. Dien- und En-Synthesen mit molekularem Sauerstoff	94
Ascaridol-Synthese. Zur Frage der Entstehung von aromatischen Kernen in Naturprodukten	94
XIV. Bedient sich die Natur der Dien-Synthese als Aufbauprinzip?	99
Literaturverzeichnis	101
✓ Physical Chemistry of Rubbers. By H. MARK, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York	119
I. Introduction	119
II. Fundamental Aspects of Rubberiness	120
III. Structure and Molecular Weight of Rubbery Polymers	126
A. Natural Rubber	126
B. Synthetic Polyhydrocarbon Elastomers	131
1. Polyisobutylene and its Copolymers	132
2. Polybutadiene and Polyisoprene	134
3. Polychloroprene	137
4. Butadiene—Styrene Copolymers	138
5. Butadiene—Acrylonitrile Copolymers	141
6. Synthetic Elastomers of Various Other Types	142
a) Rubber Elastic Polyesters and Polyamides	142
b) Elastic Polyalkyl-siloxanes	144
c) Other Synthetic Elastomers	145
IV. Rubbery Materials in the Condensed State	146
A. Crystallization of Polymers	146
a) Natural Rubber	146
b) Polychloroprene	147
c) Polybutadiene and Polyisoprene	147
d) Polyisobutylene	147
e) Other Rubbery Polymers	148
B. Transition Phenomena in Amorphous Polymers	149
C. Crosslinked Amorphous Chain Networks	153
V. Kinetic Theory of Rubber Elasticity	154
A. Outline of the Theory	154
B. Comparison with the Experiment	162
References	164

Chimie des lipides bactériens. Par J. ASSELINEAU et E. LEDERER, Institut de biologie physico-chimique, Paris.....	170
Introduction	172
I. Propriétés générales des lipides bactériens.....	172
II. Variations de la composition des lipides bacillaires.....	174
Première Partie.	
Chimie des constituants des lipides bactériens.....	176
I. Substances hydroxylées.....	176
a) Octadécanol et eicosanol	176
b) α - et β -Léprosols	176
c) Phtiocérol et substances apparentées	176
II. Acides gras ramifiés.....	178
a) Acide (+) méthyl-6 octanoïque.....	178
b) Acide tuberculostéarique	180
c) Acide lactobacillique.....	185
d) Acide phytomonique.....	186
e) Acides phtioïques: acides phtienoïques et acide mycolipénique-I ...	188
f) Acide coryno-mycolique	194
g) Acide coryno-mycolénique	196
h) Corynine	197
i) Acides mycoliques des Mycobactéries.....	198
1. Constitution chimique de l'acide α -mycolique <i>Test</i>	199
2. Acides β -, γ - et δ -mycoliques <i>Test</i>	206
3. Inventaire des acides mycoliques	207
A. Acides mycoliques de souches humaines 208. — B. Acides mycoliques de souches bovines 211. — C. Acides mycoliques de <i>M. phlei</i> 212. — D. Acides mycoliques de <i>M. smegmatis</i> 212.	
III. Biosynthèse des acides gras des Bactéries.....	213
Biosynthèse des acides normaux	213
Biosynthèse des acides ramifiés.....	213
IV. Pigments lipo-solubles	217
I. Caroténoïdes	217
a) Caroténoïdes spécifiques des Bactéries.....	218
1. Léprotène 218. — 2. Rhodoviolascine 219. — 3. Rhodopine 219. — 4. Rhodovibrine 219. — 5. Rhodopurpurine 220. — 6. Flavrorhodine 220. — 7. Sarcinine et sarcinaxanthine 220. — 8. Bactériorubérines α et β 220.	
b) Les caroténoïdes de diverses espèces de Bactéries	221
1. Mycobactéries 221. — 2. Corynebactéries 221. — 3. Actinomycètes 221. — 4. Rhodobacilles photosynthétiques 222. — 5. Staphylocoques 222. — 6. Streptocoques 222. — 7. Micrococcus 223.	
c) Biosynthèse des caroténoïdes des Bactéries	223

2. Naphtoquinones des Bactéries.....	223
a) Vitamine K ₂	224
b) Homologue supérieur de la vitamine K ₂	225
c) Phticol.....	225
d) Rôle biologique des naphtoquinones des Bactéries.....	226

Deuxième Partie.

Composition chimique des lipides bacillaires.....	226
1. Mycobactéries.....	226
a) Graisses solubles dans l'acétone.....	227
b) Phosphatides.....	229
c) Cires A.....	230
d) Cires B.....	230
e) Cires C.....	230
f) Cires D.....	233
g) Autres préparations de lipo-polysaccharides complexes, isolées de Mycobactéries.....	233
h) Lipides fortement liés.....	237
i) Acides gras des diverses fractions lipidiques.....	237
j) Comparaison de la composition des lipides de différentes souches de Mycobactéries.....	239
k) Acido-résistance.....	242
2. <i>Corynebacterium diphtheriae</i>	242
3. <i>Lactobacillus acidophilus</i> et <i>L. arabinosus</i>	245
4. <i>Phytomonas tumefaciens</i>	246
5. Bacilles du genre <i>Bacillus</i>	247
6. <i>Brucella</i>	249
7. <i>Escherichia</i>	250
8. <i>Malleomyces mallei</i>	251
9. <i>Neisseria gonorrhoeae</i>	252
10. Bacilles appartenant au genre <i>Pseudomonas</i>	252
11. Bacilles appartenant au genre <i>Salmonella</i>	253
12. <i>Azotobacter chroococcum</i>	253
13. Bacilles divers.....	254
14. Endotoxines.....	254
15. Membranes cellulaires.....	255

Troisième Partie.

Propriétés biologiques des lipides bacillaires.....	256
Bibliographie.....	256

✓ Syntheses of Cortisone. By G. ROSENKRANZ and F. SONDHEIMER, Syntex S. A., Mexico City.....	274
Introduction.....	275
I. Syntheses of Cortisone from Bile Acids.....	276
1. Conversion of Cholic to Desoxycholic Acid.....	277
2. Side-Chain Degradation.....	278

3.	Introduction of Oxygen at C ₍₁₁₎	282
a)	From a Δ^{11} -Ethylene by Addition of Hypobromous Acid (REICHSTEIN)	282
b)	From a C ₍₁₂₎ Ketone by Removal of the C ₍₁₂₎ Oxygen Group from an Intermediate 11,12-Ketol (GALLAGHER)	294
c)	From a Δ^{11} -Ethylene or from a C ₍₁₂₎ Ketone by Addition of Halogen to an Intermediate Δ^{11-3} $\alpha,9$ α -Oxide (KENDALL).....	299
d)	From a Δ^9 (¹¹)-Ethylene by Oxidation of the $9\alpha,11\alpha$ -Oxido- 3α -ol to a $3\alpha,9\alpha$ -Oxido- 3β -ol-11-one (HEYMANN and FIESER)	304
e)	From a Δ^9 (¹¹)-Ethylene by Oxidation with Potassium Permanganate (SARETT; WALLIS).....	306
f)	From a $\Delta^7,9$ (¹¹)-Diene (FIESER; HEUSSER and JEGER; DJERASSI and ROSENKRANZ).....	307
4.	Formation of the Dihydroxyacetone Side-chain and Introduction of the Δ^4 -3-Ketone Function	310
a)	Method Involving FISCHER Rearrangement of a Dihydroxy-aldehyde (REICHSTEIN)	310
b)	Method Involving Chromium Trioxide Oxidation of a $17\alpha,20,21$ -triol 21-Acetate (SARETT).....	312
c)	Method Involving Simultaneous Hydroxylation and Oxidation of a Δ^{17} (²⁰)-21-ol Acetate (MIESCHER)	315
d)	Method Involving Hydroxylation of a Δ^{17} (²⁰)-20-Cyano-21-ol Acetate (SARETT)	315
e)	Method Involving Hydroxylation of a Δ^{17} (²⁰)-20-Bromo-21-ol Acetate (WAGNER and MOORE).....	319
f)	Method Involving Reduction of the Oxide of a Δ^{16} -20-One-21-ol Acetate (KENDALL).....	321
g)	Methods for Introducing the Δ^4 -Double Bond into 4,5 β -Dihydrocortisone Acetate (KENDALL)	322
h)	Methods Involving the Introduction of the 17α -Hydroxyl Group Prior to that at C ₍₂₁₎ (SARETT; GALLAGHER).....	324
II.	Syntheses of Cortisone from Steroids with Ring C Unsubstituted.....	326
1.	Introduction of Oxygen at C ₍₁₁₎ and Side-chain Degradation	327
a)	Method Involving Hydration of a Δ^7 - $9\alpha,11\alpha$ -Oxide (TISHLER; HEUSSER and JEGER)	328
b)	Method Involving Oxidation of a $\Delta^7,9$ (¹¹)-Diene with Sodium Dichromate (FIESER)	335
c)	Method Involving Interaction of a $\Delta^7,9$ (¹¹)-Diene with N-Bromosuccinimide (FIESER)	338
d)	Method Involving Oxidation of a $\Delta^7,9$ (¹¹)-Diene with Performic Acid (STORK, ROSENKRANZ and DJERASSI).....	338
e)	Utilization of Δ^8 -7-Ketones (DJERASSI and ROSENKRANZ)	342
f)	Method Involving Chemical Reduction of a Δ^8 -11-One (SONDHEIMER, DJERASSI and ROSENKRANZ; TISHLER)	344
2.	Formation of the Dihydroxyacetone Side-chain and Introduction of the Δ^4 -3-Ketone Function	345
III.	Synthesis of Cortisone from Sarmentogenin.....	349
IV.	Synthesis of Cortisone from Hecogenin.....	351

V. Total Syntheses of Cortisone	353
1. Synthesis According to ROBINSON and CORNFORTH	353
2. Synthesis According to WOODWARD, SONDEHEIMER and TAUB.....	356
3. Alternative Synthesis Investigated by ROBINSON	362
4. Synthesis According to SARETT	363
VI. Biochemical Syntheses of Cortisone*	366
1. Oxygenation by Means of Adrenal Glands	366
2. Microbiological Oxygenation	369
VII. Syntheses of 17 α -Hydroxy-corticosterone	370
References	372
Addendum	388
✓ Rauwolfia Alkaloids. By ASIMA CHATTERJEE (née MOOKERJEE), University College of Science and Technology, Calcutta.....	390
I. Introduction	390
II. The Alkaloid of <i>Rauwolfia canescens</i>	393
Rauwolscine	393
The Pharmacology of Rauwolscine	400
III. The Alkaloids of <i>Rauwolfia serpentina</i>	401
Ajmaline	402
Ajmalinine.....	404
Ajmalicine.....	405
Serpentinine	405
Serpentine.....	405
Reserpine	410
Rauwolfinine.....	410
The Pharmacology of <i>Rauwolfia serpentina</i>	413
Pharmacology of Reserpine	413
IV. The Alkaloids of <i>Rauwolfia vomitoria</i> and <i>R. obscura</i>	414
Alstonine	414
The Pharmacology of <i>Rauwolfia vomitoria</i> and <i>R. obscura</i>	415
V. The Alkaloids of Further <i>Rauwolfia</i> Species	415
<i>Rauwolfia caffra</i>	415
The Pharmacology of Rauwolfine.....	415
<i>Rauwolfia heterophylla</i>	415
The Pharmacology of <i>R. heterophylla</i>	416
<i>Rauwolfia natalensis</i>	416
<i>Rauwolfia mombasiana</i>	416
VI. Conclusions	416
References	417

* This Chapter was written in collaboration with A. ZAFFARONI.

Insecticides Occurring in Higher Plants. By L. FEINSTEIN and M. JACOBSON, Division of Insecticide Investigations, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, United States Dept. of Agriculture, Beltsville, Maryland		423
I.	Introduction	424
II.	Nicotine and other Tobacco Alkaloids	426
1.	General Remarks	426
2.	Origin of Nicotine, Anabesine and Nornicotine	428
3.	Insecticidal Use	429
4.	Analysis	434
5.	Toxicity	435
III.	Rotenone and Related Compounds	436
1.	General Remarks	436
2.	Chemical Structure	437
A.	Rotenone	437
B.	Deguelin	439
C.	Tephrosin	440
D.	Toxicarol	441
E.	Sumatrol	442
F.	Malaccol	443
G.	Elliptone	443
3.	Insecticidal Action	444
4.	Pharmacology	445
IV.	Pyrethrum	447
1.	General Remarks	447
2.	Chemical Structure	447
3.	Toxicity and Pharmacology	449
4.	Synthetic Products	450
V.	Unsaturated Isobutylamides	452
1.	Pellitorine	452
2.	Spilanthol	453
3.	Affinin	453
4.	Herculin	453
5.	Sanshool-I and Sanshool-II	454
6.	Scabrin	454
VI.	Synergetic Effects	455
1.	Sesamin and Related Compounds	455
2.	Piperine	456
VII.	Essential Oils, Camphor, Turpentine, Fatty Oils	457
VIII.	Miscellaneous	459
1.	<i>Ryania speciosa</i>	459
2.	<i>Tripterygium wilfordii</i> Hook	460
3.	Quassia	461
4.	Sabadilla	462
5.	Hellebore (<i>Veratrum</i>)	463
6.	Larkspur	464
7.	Mamey	464
	References	465
	Namenverzeichnis. Index of Names. Index des Auteurs	477
	Sachverzeichnis. Index of Subjects. Index des Matières	404