

**173. Nachtrag und Berichtigung zur 3. Mitteilung über:
Die Glykoside der Blätter von *Isoplexis isabelliana* (WEBB) MASF.**

von **Helmut Freitag, Sigrid Spengel, Horst H. A. Linde** und **Kuno Meyer**

(14. VII. 67)

Nachtrag. Die in der vorangegangenen Mitteilung [1] als Ac-HF 1a (Smp. 189 bis 200°) und als Ac-HF 1b (Smp. 155–163°) bezeichneten Acetylverbindungen konnten jetzt nach DC, PR.-Spektrum und MS. im Vergleich mit Originalsubstanzen¹⁾ als 3-O-Acetyltigogenin [2] bzw. als 3-O-Acetylneotigogenin [3] identifiziert werden.

Berichtigung. In der auf S. 1343 in Fig. 1 angegebenen Formel sind die an C-2 und C-3 des Zuckerrestes stehenden Substituenten zu vertauschen und die Beschriftung «C-3 oder C-4-H» in der linken unteren Ecke der Figur durch C-2-H zu ersetzen. Dementsprechend sind auf S. 1344 in den Formelbildern **48** und **49** die Substituenten (R'O- bzw. RO-) an C-2 und C-3 des Glucomethyloserestes zu vertauschen. Ausserdem ist auf S. 1347 in der 17. Zeile von unten Digitoxigenin-4'(?)-glucosido-3'(?)-acetylglucomethylosid (**48**) durch Digitoxigenin-4'(?)-glucosido-2'-acetylglucomethylosid und in der 13. Zeile von unten Digitoxigenin-3'(?)-acetylglucomethylosid durch Digitoxigenin-2'-acetylglucomethylosid zu ersetzen.

Pharmazeutisches Institut der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. FREITAG, S. SPENDEL, H. H. A. LINDE und K. MEYER, *Helv.* **50**, 1336 (1967).
 [2] W. A. JACOBS und E. E. FLECK, *J. biol. Chemistry* **88**, 545 (1930); R. TSCHESCHE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **68**, 1090 (1935). Zur Konstitution siehe [4].
 [3] L. H. GOODSON und C. R. NOLLER, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2420 (1939). Zur Konstitution siehe [4].
 [4] R. K. CALLOW und P. N. MASSY-BERESFORD, *J. chem. Soc.* **1957**, 4482.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. KLAUS SCHREIBER, Gatersleben, danken wir bestens für die Überlassung der Substanzen.

174. Zur Nomenklatur einer neueren Klasse von Sesquiterpenen¹⁾

von **W. O. Godtfredsen²⁾, John Frederick Grove³⁾** und **Ch. Tamm⁴⁾**

(15. VII. 67)

Im letzten Jahrzehnt ist eine Reihe von Antibiotika entdeckt worden, die Ester gewisser Sesquiterpenalkohole sind. Zu letzteren gehören Trichothecolon [2] [3], Roridin C (Trichodermol) [3] [4], Verrucarol [4], Scirpentriol [5], Crotocol [6] sowie

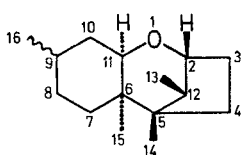
¹⁾ Verrucarine und Roridine, 15. Mitt.; 14. Mitt. vgl. [1].

²⁾ LEO PHARMACEUTICAL PRODUCTS, Ballerup, Dänemark.

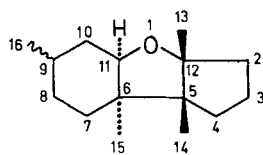
³⁾ Tropical Products Institute, London W.C. 1, England.

⁴⁾ Institut für Organische Chemie der Universität Basel, Schweiz.

Scirpentetrolon [7]. Es ist zu erwarten, dass in der Natur noch weitere Vertreter gefunden werden, die zu dieser Sesquiterpen-Klasse gehören. Chemische und physikalische Untersuchungen haben gezeigt, dass alle erwähnten Stoffe das gleiche neuartige tricyclische Grundgerüst I besitzen. Sie weisen alle identische Ringverknüpfung auf. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich voneinander lediglich in den funktionellen Gruppen. Aus praktischen Gründen ist es erwünscht, dieses Grundgerüst zu benennen und zu beziffern. Damit können alle verwandten Verbindungen systematisch erfasst werden. Die Registrierung von chemischen und physikalischen Eigenschaften, z. B. der NMR.-Daten, wird wesentlich erleichtert. Aus historischen Gründen schlagen wir für das Grundskelett I den Namen «Trichothecan» vor und beziffern es in der in



I Trichothecan

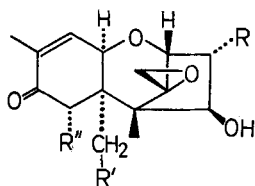


II Apotrichothecan

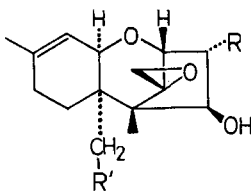
Strukturformel I angegebenen Weise. Zur Angabe der Konfiguration der Chiralitätszentren soll C-15 als Bezugsgruppe dienen. Sie ist von der Papierebene nach unten gerichtet. Diese Darstellung entspricht der absoluten Konfiguration, die durch die RÖNTGEN-Analyse des Verrucarins A [8] und die chemischen Verknüpfungen gesichert ist. In Anlehnung an bewährte Vorbilder werden Substituenten, die *cis* zu C-15 stehen, mit dem Suffix « α » und die *trans*-ständigen mit dem Suffix « β » versehen. Diese von einem von uns früher [4] verwendete und jetzt als definitiv vorgeschlagene Bezifferung und Konfigurationsbezeichnung ist bereits von der Mehrzahl der Autoren stillschweigend übernommen worden. Da nun einige Jahre seit der Revision der Strukturformel des Trichothecolons vergangen sind, dürften Verwechslungen mit dem Skelett der ursprünglichen, falschen Formel heute kaum mehr zu erwarten sein. Das Ring-system II, das einer grossen Anzahl von Umlagerungsprodukten zugrunde liegt, nennen wir «Apotrichothecan». Die in Formel II angegebene Bezifferung mag auf den ersten Blick seltsam erscheinen. Sie hat jedoch den Vorteil, dass alle Atome ihre ursprüngliche Ziffer behalten können. Dieses Vorgehen erleichtert Vergleiche von chemischen und spektralen Eigenschaften, z. B. von NMR.-Daten in den beiden Reihen.

Für die natürlichen sesquiterpenoiden Bausteine der Ester-Antibiotika ergeben sich auf Grund dieser Nomenklaturvorschläge die folgenden systematischen Bezeichnungen:

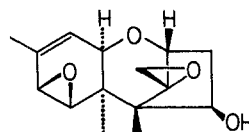
- | | |
|---|--|
| Trichothecolon (III): | 4β -Hydroxy-12,13-epoxy- Δ^9 -trichothecen-8-on. |
| Roridin C (= Trichodermol) (IV): | 4β -Hydroxy-12,13-epoxy- Δ^9 -trichothecen. |
| Verrucarol (V): | $4\beta, 15$ -Dihydroxy-12,13-epoxy- Δ^9 -trichothecen. |
| Scirpentriol (VI): | $3\alpha, 4\beta, 15$ -Trihydroxy-12,13-epoxy- Δ^9 -trichothecen. |
| « $3\alpha, 4\beta, 7\alpha, 15$ -Tetrahydroxy-scirp-9-en-8-one» (VII): | $3\alpha, 4\beta, 7\alpha, 15$ -Tetrahydroxy-12,13-epoxy- Δ^9 -trichothecen-8-on. |
| Crotocol (VIII): | 4β -Hydroxy- $7\beta, 8\beta; 12, 13$ -diepoxy- Δ^9 -trichothecen. |



III R = R' = R'' = H
VII R = R' = R'' = OH



IV R = R' = H
V R = H; R' = OH
VI R = R' = OH



VIII

SUMMARY

The name «trichothecane» (I) with a particular numbering is proposed for the basic skeleton of a series of related sesquiterpenes, the corresponding rearranged skeleton (II) (its atoms with the numbers they had in I) is called «apo-trichothecane».

LEO PHARMACEUTICAL PRODUCTS
Ballerup, Dänemark
Tropical Products Institute
London, W. C. 1, England
Institut für Organische Chemie der
Universität Basel, Schweiz

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SNATZKE & CH. TAMM, *Helv.* 50, 1618 (1967).
- [2] G. G. FREEMAN, J. E. GILL & W. S. WARING, *J. chem. Soc.* 1959, 1105; J. FISHMAN, E. R. H. JONES, G. LOWE & M. C. WHITING, *ibid.* 1960, 3948.
- [3] W. O. GODTFREDSSEN & S. VANGEDAL, *Proc. chem. Soc.* 1964, 188; *Acta chem. Scand.* 19, 1088 (1965); S. ABRAHAMSSON & B. NILSSON, *Proc. chem. Soc.* 1964, 188.
- [4] J. GUTZWILLER, R. MAULI, H. P. SIGG & CH. TAMM, *Helv.* 47, 2234 (1964).
- [5] E. FLURY, R. MAULI, H. P. SIGG, *Chem. Comm.* 1965, 26; H. P. SIGG, R. MAULI, E. FLURY & D. HAUSER, *Helv.* 48, 962 (1965); A. W. DAWKINS, J. F. GROVE & B. K. TIDD, *Chem. Comm.* 1965, 27; A. W. DAWKINS, *J. chem. Soc. [C]* 1966, 116.
- [6] J. GYIMESI & A. MELERA, *Tetrahedron Letters* 1967, 1665.
- [7] B. K. TIDD, *J. chem. Soc. [C]* 1967, 218.
- [8] A. T. MCPHAIL & G. A. SIM, *Chem. Comm.* 1965, 350; *J. chem. Soc. [C]* 1966, 1394.

Errata

Helv. 50, 1208 (1967), Abh. Nr. 123 von K. A. JAEGGI, EK. WEISS, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, 1. Zeile unter der Tabelle 6 lies: «Kristallisation» anstatt Kritsallisation. – Bei den Formeln auf S. 1212, lies bei 3, 2. Zeile, und bei 4: «³²» anstatt ³¹; bei 8: « α -Methyl-D» anstatt β -; und bei 10: « β -Methyl» anstatt α -Methyl. – S. 1217, erste Zeile unter der Legende der Fig. 17 lies: «Versuchsweise Zuordnung^{32a}» anstatt ³².

Helv. 50, 1257, Abh. Nr. 127 von P. ST. JANIÁK, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, zweitletzte Zeile unter Fig. 1a lies: « $\log(\epsilon_{4820} + \epsilon_{4819})$ » anstatt $\log(\epsilon_{4820} + \epsilon_{4810})$. – S. 1266 lies bei Ref. [42]: «*Chem. Abstr.* 63, 18207» anstatt 18, 207.