

present as an impurity may have been responsible for this interest. Racemic I has been synthesized, but no mention was made of tests with cats^{4,5}.

Zusammenfassung. Die beiden stereoisomeren Nepetalactone wurden durch Gaschromatographie getrennt. Es wurde gezeigt, dass das *trans-cis*-Isomere (II) auf Katzen anziehend wirkt. Das *cis-trans*-Isomere (I), das etwa 75% der Mischung darstellt, ist bedeutend weniger aktiv, möglicherweise völlig inaktiv.

R. B. BATES and C. W. SIGEL

Department of Chemistry and Chemical Engineering,
University of Illinois, Urbana (U.S.A.),
July 5, 1963.

⁴ T. SAKAN, A. FUJINO, F. MURAI, A. SUZUI, and Y. BUTSUGAN, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1737 (1960).

⁵ The authors gratefully acknowledge financial support from the U.S. Public Health Service (GM-07689).

Zur Konstitution von Helvolinsäure und Cephalosporin P₁

DJERASSI et al.¹ haben kürzlich durch massenspektrometrische Untersuchung gezeigt, dass Helvolinsäure, ein Antibiotikum aus *Aspergillus fumigatus*², die Zusammensetzung C₃₃H₄₄O₈ besitzt, wodurch die früher aufgestellte Formel I³, entspricht C₃₂H₄₂O₈, revisionsbedürftig geworden ist. Auch die für Cephalosporin P₁, eine antibiotische Substanz aus Cephalosporium-Stämmen, vorgeschlagene Formel II⁴, entspricht C₃₂H₄₂O₈, ist nicht kongruent mit der neuerdings zu C₃₃H₅₀O₈ ermittelten⁵ Zusammensetzung dieser Verbindung. Bereits von anderer Seite⁶ ist auf eine mögliche Verwandtschaft dieser zwei Antibiotika mit der Fusidinsäure, einem biologisch wirksamen Metaboliten aus Fusidium-Stämmen, hingewiesen worden. Für diese letztere ist inzwischen auf Grund neuerer Experimente die Konstitutionsformel III (R = H) gesichert worden⁷, welche sich lediglich in der Haftstelle einer Hydroxylgruppe von einem früheren Vorschlag⁸ unterscheidet.

Wir haben die NMR-Spektren der kristallinen Methylester der drei Antibiotika aufgenommen⁹. Die dabei erhaltenen, in der Tabelle zusammengestellten Daten sprechen ebenfalls gegen die früher angenommenen Formeln I und II von Helvolinsäure und Cephalosporin P₁ und beweisen, dass das bisher vermisste Kohlenstoffatom in beiden Fällen als tertiär gebundene Methylgruppe vorhanden ist.

Das NMR-Spektrum des Helvolinsäure-methylesters (vgl. Figur) zeigt, dass beide Acetoxygruppen an Kohlenstoffatomen haften, welche je ein Wasserstoffatom tragen. Die Lage und Multiplizität des Signals eines der beiden Protonen stimmt genau überein mit derjenigen des C₁₆-Protons von Fusidinsäure-methylester, III (R = CH₃). Da das gleiche Signal auch im NMR-Spektrum des Methylesters von Cephalosporin P₁ vorhanden ist, zwingt sich die

Vermutung auf, dass beide Verbindungen im fünfgliedrigen Ring ähnliche Substitutionsverhältnisse wie die Fusidinsäure aufweisen, und dass die Verwandtschaft zu dieser letzteren eine engere ist als bisher vermutet. Die bekannte



