

Alle sauren Wasserphasen werden vereinigt, mit 3,4 ml 25-proz. NH_4OH unter Kühlung auf pH $\sim 8,7$ gestellt und 6mal mit 90 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phasen werden 2mal mit je 30 ml Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und liefern 163 mg rohe Base, nach DC. reines Meloscin (**1**). Analoge Extraktion 3mal mit CH_2Cl_2 -Alkohol-(3:1) liefert 14 mg Basengemisch (Meloscin und polarere Verunreinigungen). Alle Wasserphasen werden vereinigt (offenbar enthalten sie noch die freie Säure von Scadin), mit 3N H_2SO_4 auf pH ~ 1 gestellt und 2 Std. unter N_2 rückfliessend gekocht. Danach wird wieder wie oben auf pH $\sim 8,7$ gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert, wobei noch weitere 60 mg rohes Meloscin erhalten werden. Kristallisation aus Methanol bzw. Methanol-Äther liefert total 126 mg Kristalle vom Smp. 177–182° sowie noch 36 mg Kristalle vom Smp. ca. 172–180°, alle nach DC. rein. Umkristallisation der besten Kristalle aus Methanol liefert 90 mg teils würfelartige, teils oktaederartige farblose Kristalle vom Smp. 181–185°. Identisch mit authentischem Meloscin (**1**) nach Smp., DC. (3 Systeme), UV., IR. und MS.

Bei einem analogen Verseifungsversuch in abs. Methanol waren nach 10 Std. Rückflusskochen nur Spuren von Scadin umgewandelt. In Methanol mit 1% Wasser erfolgte die Umwandlung immer noch relativ langsam.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BERNAUER, G. ENGLERT & W. VETTER, Experientia 27, 374 (1965).
- [2] M. HESSE, «Indol-Alkalioide in Tabellen», Springer-Verlag, Berlin 1964, sowie Ergänzungswerk, 1968.
- [3] M. FISCHER & C. DJERASSI, Chem. Ber. 99, 750 (1966).
- [4] W. KLYNE, R. J. SWAN, B. W. BYCROFT & H. SCHMID, Helv. 49, 833 (1966).
- [5] W. KLYNE, R. J. SWAN, A. A. GORMAN, A. GUGGISBERG & H. SCHMID, Helv. 51, 1168 (1968).
- [6] W. E. OBERHÄNSLI, Helv. 52, 1905 (1969).

192. Kristallstruktur und absolute Konfiguration von (+)-Meloscin-N_b-methobromid¹⁾

von W. E. Oberhänsli

Abteilung für Physik und physikalische Chemic der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

(14. VIII. 69)

Summary. The crystal structure of the N_b-methobromid of the alkaloid meloscin has been determined by three-dimensional X-ray crystallographic methods. The crystals belong to the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with four molecules per unit cell. The cell constants are $a = 10.01$, $b = 17.79$, $c = 11.43$ Å. The absolute configuration has been obtained by the use of anomalous dispersion effects.

Das Alkaloid Meloscin, $C_{19}H_{20}N_2O$, stammt aus der neukaledonischen Apocynacee *Melodinus scandens* FORST. [1] [2] und gehört zu einer neuen Klasse (Melochinoline [2]) von Chinolin-Alkaloiden. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, genauere strukturelle Informationen über diese Molekel zu gewinnen und damit auch die von BERNAUER *et al.* [2] vorgeschlagene Struktur sicherzustellen. Weiter sollte die absolute Konfiguration der Molekel festgelegt werden.

Von den hergestellten Meloscin-Derivaten konnten zwei, das Methobromid und das Methojodid, kristallin erhalten werden. Beide Derivate zeigen die weiter unten

¹⁾ Das Alkaloid wurde mir freundlicherweise von Prof. K. BERNAUER und Dr. E.K. WEISS zur Verfügung gestellt. Ich möchte diesen Herren bestens danken für wertvolle Hinweise und Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

erwähnten Verwitterungsscheinungen. Zur RÖNTGEN-Strukturanalyse diente das Meloscin-methobromid.

Kristalldaten. -- Meloscin-methobromid, $C_{20}H_{23}N_2OBr$ (M.G. = 387,3), kristallisiert aus Äthanol unter Einschluss von Lösungsmittel. Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10,01$, $b = 17,79$, $c = 11,43 \text{ \AA}$, $U = 2035 \text{ \AA}^3$. Die Zellkonstanten wurden aus mit dem Diffraktometer²⁾ bestimmten θ -Werten berechnet. Die gemessene Dichte der Kristalle beträgt $1,40 \text{ g/cm}^3$. Unter Annahme von 4 Formeleinheiten $C_{20}H_{23}N_2OBr \cdot C_2H_5OH$ pro Elementarzelle folgt für die berechnete Dichte $1,42 \text{ g/cm}^3$. Die Kristalle sind farblos durchsichtig und verlieren -- wenn luftgetrocknet -- Kristallalkohol. Dabei wird der Kristall undurchsichtig und das Kristallgefüge wird zerstört. Der lineare Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt für $MoK\alpha$ -Strahlung $21,4 \text{ cm}^{-1}$.

Intensitätsmessungen. -- Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Computer-gesteuerten Vierkreisdiffraktometer²⁾ mit $MoK\alpha$ -Strahlung. Der Kristall hatte Abmessungen von $0,35 \times 0,40 \times 0,42 \text{ mm}$. Zur Messung musste der Kristall zusammen mit Kristallflüssigkeit in eine LINDEMANN-Kapillare eingeschlossen werden. Es trat jedoch auch unter diesen Bedingungen während des Messvorganges eine Zerstörung des Kristallgefüges mit einem damit verbundenen Intensitätsabfall ein. Ein während regelmässigen Intervallen gemessener Standardreflex zeigte vom Anfang der Messung bis zum Ende einen Intensitätsabfall von 28%. Die Intensitäten dieses Standardreflexes wurden zur Korrektur des Intensitätsabfalles der übrigen Reflexe verwendet.

Die Intensitäts-Messung erfolgte von $\theta = 0-15^\circ$ mittels Differenzfilter (ω -scan) und zur Verkürzung des Messvorganges von $\theta = 15-20^\circ$ mit normalen β -Filtern ($\omega - 2\theta$ -scan). Von 1118 gemessenen Reflexen wurden 783 als beobachtet angenommen und zur Strukturanalyse verwendet³⁾.

Strukturbestimmung und Chiralität. -- Die Strukturbestimmung geschah mittels der Schweratom-Methode. Die mit der LORENTZ- und Polarisationskorrektur⁴⁾ verselbten Streuintensitäten wurden zur Berechnung einer PATTERSON-Funktion verwendet. Die Bromkoordinaten konnten aus den HARKER-Schnitten erhalten werden. Es zeigte sich, dass diese Koordinaten angenähert durch $[0, \frac{3}{4}, z]$ gegeben sind und die Bromatome in der Elementarzelle somit eine höhere Symmetrie als der Rest der Atome besitzen. Dieser Umstand liess auf Schwierigkeiten in der nachfolgenden Strukturanalyse schliessen.

Nach drei Runden Kleinste-Quadrat-Verfeinerung⁴⁾ der Bromkoordinaten ($R = 42,5\%$) wurde eine Elektronendichtheberechnung mit den beobachteten Strukturfaktoren und entsprechenden Bromphasen durchgeführt. Eine Interpretation dieser Elektronendichthe-Verteilung gelang vorerst nicht. Unter Zuhilfenahme von PATTERSON-Vektoren konnten schliesslich einige Leichtatomlagen erhalten und die Struktur nach einer Reihe von weiteren FOURIER- und Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen bestimmt werden. Die Strukturbestimmung ergab die Lagen aller Atome (Wasserstoff

²⁾ HILGER & WATTS Vierkreisdiffraktometer Y 290/PDP-8.

³⁾ Reflexe, deren Netto-Intensität grösser als die zweifache Standardabweichung der Messung war, wurden als beobachtet angenommen.

⁴⁾ Die Berechnungen wurden am IBM 1130- und 360/40-Rechner durchgeführt. LP-Korrekturen, blockdiagonale Kleinste-Quadrat-Verfeinerung, Elektronendichtheberechnungen sowie Bindungslängen und -winkel wurden mit Programmen von F. R. AHMED und Mitarbeitern (National Research Council, Ottawa, Canada) gerechnet. Die übrigen verwendeten Programme entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. H. JAGGI (J. R. GEIGY AG, Basel).

Für die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung wurde folgendes Gewichtsschema verwendet (F_0 beobachteter Strukturfaktor):

$$\sqrt{w} = 1/(30,0 + |F_0| + 0,011 |F_0^2| + 0,0002 |F_0^3|)^{1/2}.$$

Die Parameter dieser Gleichung wurden so gewählt, dass Gruppen von n-Reflexen aus verschiedenen Bereichen von $\sin \theta/\lambda$ und $|F_0|$ möglichst gleiche Werte von $(\sum_n w |F|^2)/n$ ergaben.

ausgenommen) in der Meloscin-Molekel. Die Atomlagen des Kristallalkohols hingegen konnten nicht festgelegt werden. Das deutet darauf hin, dass der Alkohol im Kristallverband nicht geordnet vorliegt.

Die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung⁴⁾ der Koordinaten und Temperaturfaktoren erfolgte in 9 Runden. Für die Bromatome wurden anisotrope, für die übrigen isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Runden 1–6 verwendeten reelle Streufaktoren [3] für Br^{-1} ($f = f_0 + \Delta f'$), während für Runden 7–9 die anomale Streuung ($f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$) mitberücksichtigt wurde. Tabelle 1 zeigt den Verlauf dieser Verfeinerung.

Tabelle 1. Verfeinerung der Atomparameter (24 Atome) und Bestimmung der absoluten Konfiguration

Runde	Koordinaten	Brom-Streufaktoren	R-Wert (%)
1	$x_i y_i z_i$	reell	19,25
6	$x_i y_i z_i$	reell	14,82
7	$x_i y_i z_i$	anomal	14,61
8	$x_i y_i z_i$	anomal	14,56
9	$x_i y_i z_i$	anomal	14,54
7	$x_i y_i z_i$	anomal	15,21
8	$x_i y_i z_i$	anomal	15,20

Bestimmung der Chiralität. Brom zeigt mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlen eine ziemlich grosse anomale Streuung ($\Delta f' = -0,3$, $\Delta f'' = 2,6 - 2,3$) und ermöglicht somit die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Molekel. In der Raumgruppe $P2_12_12_1$ sind die beiden Antipodenpaare z. B. durch die Atomkoordinaten $x_i y_i z_i$ und durch $x_i y_i - z_i$ gegeben. Wird die Verfeinerung mit anomalen Streufaktoren für beide Koordinatensätze durchgeführt, so wird derjenige, welcher die richtige absolute Konfiguration beschreibt, den niedrigeren R-Wert ergeben. In Tabelle 1 sind dies die Koordinaten

Tabelle 2. Koordinaten der Atome in Bruchteilen der Zellkanten und Temperaturfaktoren
Durchschnittliche Standardabweichung der Koordinaten: 0,046 Å

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
N(a)	0,2042	0,6151	0,3324	4,7	C-13	0,1747	0,4975	0,4280	4,8
N(b)	0,4229	0,3405	0,3907	3,1	C-14	0,0932	0,4424	0,4978	5,4
C-2	0,3247	0,6074	0,2926	4,7	C-15	-0,0310	0,4699	0,5413	4,9
C-3	0,3985	0,5292	0,3399	6,2	C-16	-0,0655	0,5448	0,5172	5,2
C-4	0,4743	0,5498	0,4511	4,8	C-17	0,0087	0,5901	0,4567	4,9
C-5	0,5208	0,4653	0,4804	3,5	C-18	0,1241	0,5673	0,4100	4,0
C-6	0,6416	0,4433	0,4121	5,7	C-19	0,3954	0,4158	0,4543	3,1
C-7	0,6689	0,3671	0,3890	5,3	C-20	0,5440	0,4579	0,6260	7,7
C-8	0,5671	0,3098	0,4066	6,7	C-21	0,5833	0,5154	0,6886	5,2
C-10	0,4031	0,3589	0,2609	5,9	C-22	0,3202	0,2781	0,4186	7,2
C-11	0,2847	0,4107	0,2557	5,1	O	0,3904	0,6508	0,2464	5,3
C-12	0,3020	0,4644	0,3683	6,1	Br	0,0172	0,7620	0,2267	*)

*) Anisotroper Temperaturfaktor für das Bromatom:

$$T = \exp - (B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + B_{23} k l + B_{13} h l + B_{12} h k).$$

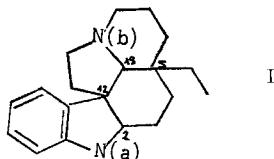
B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
0,0180	0,0040	0,0073	-0,0013	-0,0040	-0,0034

x, y, z , welche denjenigen in Tabelle 2 entsprechen. Die Unterschiede in den R -Werten für beide Antipodenpaare sind nach HAMILTON [4] äusserst signifikant.

Die Atomkoordinaten besitzen relativ hohe Standardabweichungen (z. B. für C-Atome 0,036–0,060 Å), welche vor allem auf das nicht ideale Kristallmaterial und die Zersetzung desselben während des Messvorgangs zurückzuführen sind.

Diskussion. – Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen die auf Grund von chemischen und spektroskopischen Arbeiten [2] vorgeschlagene Struktur. Die absolute Konfiguration der Molekel wurde bestimmt und ist durch die Koordinaten in Tabelle 2 und Figuren 1 und 2 gegeben. Die Gestalt der Molekel ist aus Figur 2 ersichtlich.

Das Meloscin besitzt ein neuartiges Alkaloidskelett. Im Gegensatz zur Klasse der Indol-Alkaloiide liegt Ring B als sechsgliedriger Lactamring vor. Die grösste Ähnlichkeit zeigt das Meloscin zu den Indol-Alkaloiden vom Aspidospermin-Typ (Skelett I) [5].



Von zwei Verbindungen vom Aspidospermin-Typ, dem (–)-Aspidospermin-N(b)-methojodid [6] und dem N(a)-Acetyl-7-äthyl-5-desäthyl-aspidospermidin-N(b)-methojodid [7], sind die Kristallstrukturen bestimmt worden. In beiden Verbindungen wurden die relativen Konfigurationen der Atome C-2, C-5, C-12 und C-19 (I) identisch mit denjenigen der entsprechenden asymmetrischen Atome C-3, C-5, C-12

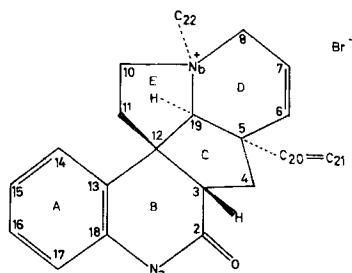


Fig. 1. Absolute Konfiguration und Numerierung der Atome.

und C-19 (Fig. 1) im Meloscin gefunden. Von dem Aspidospermidin-Derivat wurde zusätzlich die absolute Konfiguration bestimmt [7]. Meloscin zeigt hinsichtlich der vergleichbaren Zentren eine identische absolute Konfiguration. Im Meloscin sowie in den beiden Aspidospermin-Alkaloiden sind die Ringe *cis*-verknüpft (Fig. 2).

Die berechneten Bindungslängen und -winkel im Meloscin sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Der kürzeste Abstand vom Brom zu einem Teil des Meloscin-Skeletts liegt bei 3,43 Å (für Br[–] ... N(b)). Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen Meloscinmolekülen ist 3,29 Å (für C-14 ... O). Auf eine weitere Diskussion einzelner Bindungslängen und -winkel muss wegen der hohen Standardabweichungen derselben verzichtet werden.

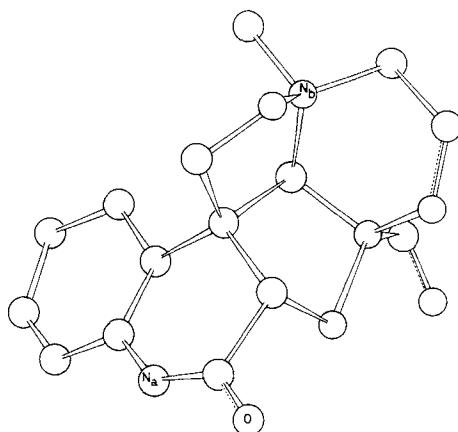


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des (+)-Meloscin N(b)-methobromid-Skeletts.

Tabelle 3. Bindungslängen (\AA)
Durchschnittliche geschätzte Standardabweichungen betragen 0,06 \AA .

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
N(a)-C 2	1,30	C 5-C 20	1,69	C 12-C 18	1,56
N(a)-C 17	1,47	C 6-C 7	1,41	C 12-C 19	1,61
C 2-O	1,14	C 7-C 8	1,46	C 13-C 14	1,50
C 2-C 3	1,67	N(b)-C 8	1,55	C 13-C 18	1,36
C 3-C 4	1,52	N(b)-C 10	1,53	C 14-C 15	1,43
C 3-C 12	1,54	N(b)-C 19	1,55	C 15-C 16	1,40
C 4-C 5	1,61	N(b)-C 22	1,55	C 16-C 17	1,30
C 5-C 6	1,49	C 10-C 11	1,50	C 17-C 18	1,34
C 5-C 19	1,56	C 11-C 12	1,61	C 20-C 21	1,31

Tabelle 4. Bindungswinkel (Grad).
Durchschnittliche geschätzte Standardabweichungen betragen 3,8°.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C 2-N(a)-C 17	131	C 6-C 5-C 20	113	N(b)-C 10-C 11	106	C 13-C 14-C 15	116
N(a)-C 2-O	129	C 19-C 5-C 20	105	C 10-C 11-C 12	104	C 14-C 15-C 16	118
N(a)-C 2-C 3	113	C 5-C 6-C 7	121	C 3-C 12-C 11	110	C 15-C 16-C 17	124
O-C 2-C 3	117	C 6-C 7-C 8	121	C 3-C 12-C 13	109	C 16-C 17-C 18	121
C 2-C 3-C 4	107	C 7-C 8-N(b)	113	C 3-C 12-C 19	100	N(a)-C 18-C 13	115
C 2-C 3-C 12	115	C 8-N(b)-C 10	108	C 11-C 12-C 13	119	N(a)-C 18-C 17	123
C 4-C 3-C 12	108	C 8-N(b)-C 19	114	C 11-C 12-C 19	103	C 13-C 18-C 17	123
C 3-C 4-C 5	95	C 8-N(b)-C 22	110	C 13-C 12-C 19	114	N(b)-C 19-C 5	116
C 4-C 5-C 6	112	C 10-N(b)-C 19	104	C 12-C 13-C 14	115	N(b)-C 19-C 12	106
C 4-C 5-C 19	105	C 10-N(b)-C 22	106	C 12-C 13-C 18	126	C 5-C 19-C 12	106
C 4-C 5-C 20	109	C 19-N(b)-C 22	114	C 14-C 13-C 18	118	C 5-C 20-C 21	121
C 6-C 5-C 19	114						

Tabelle 5 gibt die Resultate der Berechnung bester Ebenen durch ausgesuchte Atomgruppen. Ring A ist erwartungsgemäss planar (Tabelle 5a). Die grösste Abweichung von der besten Ebene beträgt $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Ring B kann, wie die Berechnungen

zeigen, entweder als Halbwanne oder aber als Halbsessel charakterisiert werden (Tabelle 5b). In beiden Fällen liegen 4 Ringatome in einer Ebene. Im ersten Fall befinden

Tabelle 5. Atom-Abstände (Å) von Ebenen.

a) Ebene durch Ring A					
C-13	-0,01	C-16	0,00	N(a)	0,13
C-14	0,00	C-17	-0,01	C-12	0,15
C-15	0,01	C-18	0,02		
b) Ebene durch C-12, C-13, C-18, N(a)					
C-12	0,01	C-18	0,02	C-3	-0,64
C-13	-0,02	N(a)	-0,01	C-2	-0,27
Ebene durch N(a), C-2, C-13, C-18					
N(a)	0,05	C-18	-0,05	C-3	-0,28
C-2	-0,03	C-13	0,02	C-12	0,27
c) Ebene durch C-5, C-6, C-7, C-8					
C-5	-0,03	C-7	-0,06	C-19	0,63
C-6	0,06	C-8	0,03	N(b)	0,92
d) Ebene durch C-5, C-12, C-19					
C-3	0,25	C-4	-0,54		
e) Ebene durch N(b), C-19, C-12, C-11					
N(b)	-0,00 ₄	C-12	-0,00 ₅	C-10	0,58
C-19	0,00 ₅	C-11	0,00 ₃		

sich C-2, C-3 gleichseitig ausserhalb der Ebene, während im zweiten Falle die Atome C-3, C-12 je unter- und oberhalb der Ebene liegen. Ring D (Tabelle 5c) kann als Halbwanne mit N(b) und C-19 ausserhalb der Ebene durch die übrigen vier Ringatome bezeichnet werden. Die 5-Ringe C und E liegen als Halbsessel (Tabelle 5d) bzw. C-10-«Envelope» (Tabelle 5e) vor [8].

Wie am Beispiel vom Ring B ersichtlich, ist diese Art der Charakterisierung von 5- und 6-gliedrigen Ringsystemen nicht immer eindeutig, und Begriffe wie Sessel, Wannen usw. genügen nicht, um komplizierte polycyclische Ringsysteme eindeutig zu beschreiben. Eine weitaus bessere Methode zur Charakterisierung von Ring-Konfor-

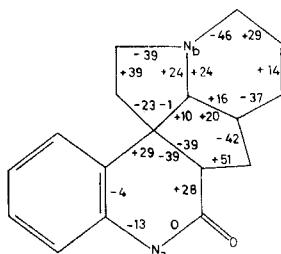


Fig. 3. Torsionswinkel im Melosin-Skelett.

mationen stellt die Bestimmung von Torsionswinkeln [9] dar. Die Resultate solcher Berechnungen für die Ringe B, C, D und E sind in Figur 3 wiedergegeben. Der Vinyl-Kohlenstoff C-20 steht in axialer bzw. äquatorialer Stellung zu den Ringen D und C. Die relative Lage der Vinyl-Gruppe zur Molekel kann durch den Torsionswinkel C-4 (C-5, C-20) C-21 von -31° charakterisiert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BERNAUER, G. ENGLERT & W. VETTER, Experientia 21, 374 (1965); K. BERNAUER, Kurzvortrag am IUPAC Symposium «The Chemistry of Natural Products» in Stockholm am 28. 6. 66.
- [2] K. BERNAUER, G. ENGLERT, W. VETTER & E.K. WEISS, Helv. 52, 1886 (1969).
- [3] «International Tables for X-Ray Crystallography», vol. III, The Kynoch Press, Birmingham, England 1962.
- [4] W.C. HAMILTON, Acta cryst. 18, 502 (1965).
- [5] M. HESSE, «Indolalkaloide in Tabellen», Hauptwerk (1964) und Ergänzungswerk (1968), Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- [6] J.F.D. MILLS & S.C. NYBURG, Tetrahedron Letters 11, 1 (1959); J. chem. Soc. 1960, 1458.
- [7] A. CAMERMAN, N. CAMERMAN & J. TROTTER, Acta cryst. 19, 314 (1965); A. CAMERMAN, N. CAMERMAN, J.P. KUTNEY, E. PIERS & J. TROTTER, Tetrahedron Letters 11, 637 (1965).
- [8] C. ALTONA, H. J. GEISE & C. ROMERS, Tetrahedron 24, 13 (1968).
- [9] W. KLYNE & V. PRELOG, Experientia 16, 521 (1960).

193. Revidierte Struktur von Verrucarin E. Eine Synthese des Antibioticums und verwandter β -Acetyl-Pyrrol-Derivate

Verrucarine und Roridine, 18. Mitteilung [1]

von P. Pfäffli und Ch. Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(14. VIII. 69)

Summary. The structure of Verrucarin E, an antibiotic isolated from *Myrothecium verrucaria*, has been corrected (cf. [4]) and shown to be that of 3-acetyl-4-hydroxymethyl-pyrrole (**2**) by comparison with a variety of β -acetylpyrrole-derivatives, whose NMR. chemical shifts and coupling constants are reported. Verrucarin E (**2**) has been synthesized in low yield from 3-acetylpyrrole (**12**). The following previously unknown β -acetylpyrrole-derivatives are described: 3-acetyl-5-methyl-pyrrole-2-carbonic-acid (**11**), 4-acetyl-2-methyl-pyrrole (**13**), 3-acetyl-4-formyl-pyrrole (**7**), 3-acetyl-1-hydroxymethyl-pyrrole (**14**), 3-(3-hydroxypropionyl)-pyrrole (**15**), 3-(3-hydroxy-2-hydroxymethyl-propionyl)-pyrrole (**16**), and 3-(3-acetyl-pyr-1-yl)-1-(pyrr-3-yl)-propan-1-one (**17**).

Dem Antibioticum Verrucarin E, einem Vertreter aus der Klasse der Verrucarine und Roridine [2], das 1962 HÄRRI *et al.* [3] aus der Schimmelpilzart *Myrothecium verrucaria* isoliert hatten, wurde 1966 von FETZ *et al.* [4] gestützt auf chemische Umsetzungen und einem Identitätsvergleich die Struktur des 4-Acetyl-2-hydroxymethyl-pyrrols (**1**) zugeschrieben.

Neuere Untersuchungen ergaben nun, dass Verrucarin E die Struktur des isomeren 3-Acetyl-4-hydroxymethyl-pyrrols (**2**) besitzt, dies auf Grund der nachfolgend angeführten Strukturverknüpfung, spektroskopischen Befunde und anderer Hinweise. Die Fehlerquelle bei der älteren Zuordnung hatte wohl darin gelegen, dass es sich bei den zum Vergleich herangezogenen Äthyl-methyl-pyrrol-Derivaten um oxydationsempfindliche Flüssigkeiten handelte, die sich in ihren Eigenschaften unglücklich wenig voneinander unterschieden und infolgedessen Identität vortäuschten.

Die neue Strukturzuordnung stützt sich auf folgende Befunde: