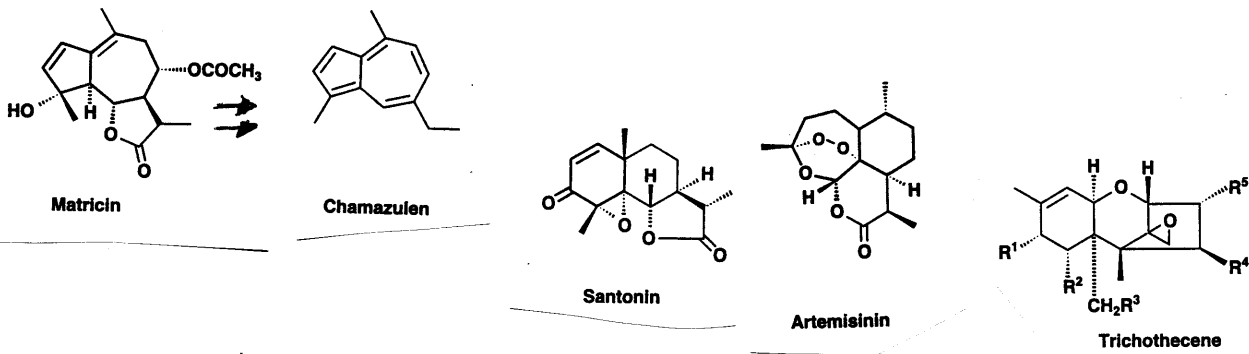
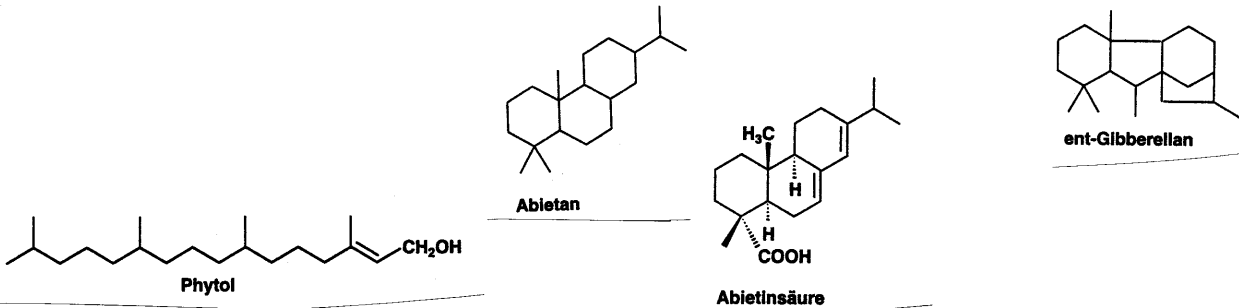


Trichotecene (auch für chemische Kriegsführung ins Gespräch gebrachte Mykotoxine, Stichwort „Yellow Rain“).

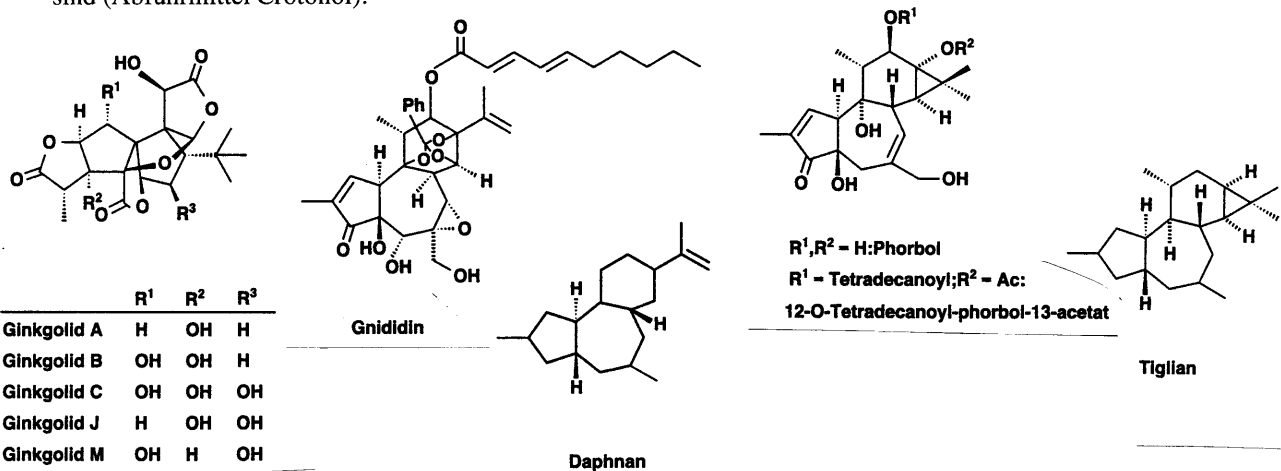


Diterpene: $C_{20}, 4 Me^M$

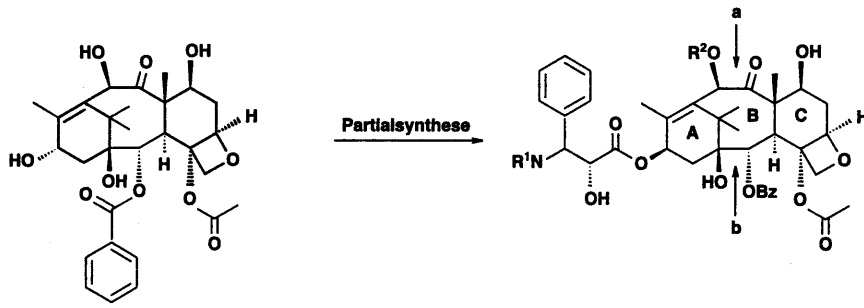
Vor allem in höher siedenden Anteilen von ätherischen Ölen und Harzen. Acaclischer Vertreter: Phytol, eine phylogenetisch sehr alte Substanz. Bestandteil von Chlorophyll und der Vitamine K1 und E. Auch in Lipiden von Archaeobakterien. Die meisten Diterpene sind jedoch cyclisch, hauptsächlich aus der Reihe der Perhydronaphthalin- (anderer Name ?) und -phenanthren-derivate. Wichtige Grundkörper: Abietan, von welchem sich die im *Kolphonium* (Coniferenharz) enthaltene Abietinsäure ableitet bzw. Giberellan, wovon sich die Giberilline (*Phytohormone*) herleiten.



In diese Gruppe gehören auch die aus dem *Ginkgo-Baum* isolierten Ginkgolide, welche als PAF-Antagonisten Bedeutung haben und auch zur Durchblutungsförderung (Tinnitus) eingesetzt werden. Auf der anderen Seite stehen Derivate des Daphnan-Grundgerüsts mit tumorhemmenden Eigenschaften (Gnididin) bzw. Der sich vom Typ des Tiglians herleitende Alkohol Phorbol, dessen Ester starke Kokarzinogene sind (Abführmittel Crotonöl):



Das in den letzten Jahren am meisten bearbeitete Terpen aus dieser Gruppe ist jedoch das Taxol (Paclitaxel) aus der Eibe *Taxus brevifolia* mit guter Antitumorwirksamkeit. Aus einem Kilogramm Baumrinde können allerdings nur 100 mg Taxol isoliert werden (% ?). Daher Partialsynthese aus 10-Desacetylbaccatin III, das in den nachwachsenden Nadeln anderer Eibenarten zu 0.1 % enthalten ist. S.a.: *Tetrahedron* 46 (1990) 3841-3850.



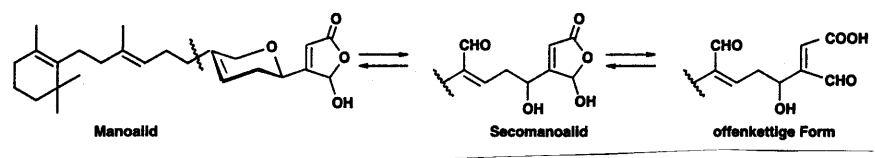
10-Deacetylbaccatin III

Docetaxel : $R_1 = \text{COOC}(\text{CH}_3)$; $R_2 = \text{H}$
 Paclitaxel : $R_1 = \text{COC}_6\text{H}_5$; $R_2 = \text{COCH}_3$

= TAKOL

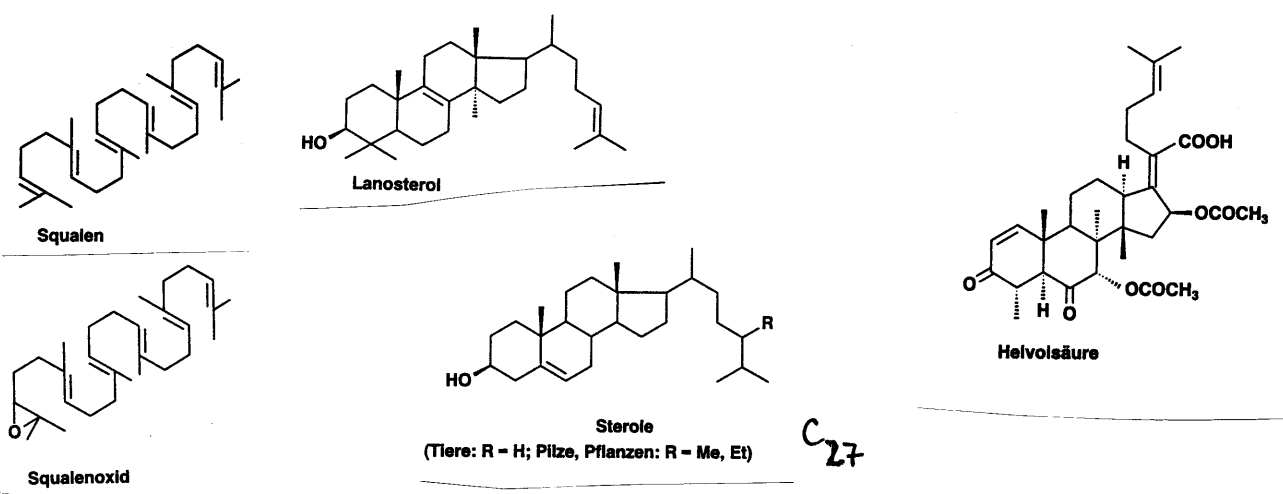
Sesterterpene: ${}^n\text{C}_{25} + 5 \text{Me}^n$

Kleine Gruppe, welche erst 1965 aus Schutzwachs von Insekten und aus Pilzen isoliert wurde. Beispiel: Entzündungshemmendes Manoalid aus Meeresschwämmen (Hemmung der *Phospholipase A₂*).

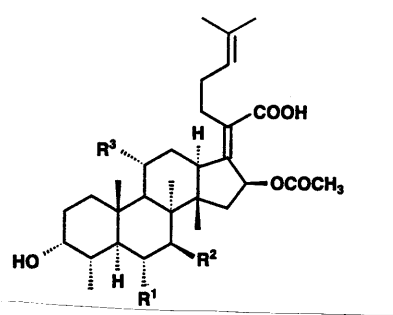


((Triterpene: ${}^n\text{C}_{30} + 6 \text{Me}^n$))

Sie entstehen durch Dimerisierung von Farnesylpyrophosphat zum acyclischen Squalen (aus dem Leberöl von Haifischarten = *Squalus*). Kleinere Mengen von Squalen sind auch in Mutterkorn, Knollenblätterpilzen und Olivenöl enthalten ! Das all-(*E*)-Produkt geht über das Oxid und Lanosterol in die Methylsterole über, welche drei Methylgruppen mehr als die Steroide enthalten.



In diese Gruppe gehören auch die Antibiotika Helvolsäure, Fusidinsäure und Cephalosporin P1:



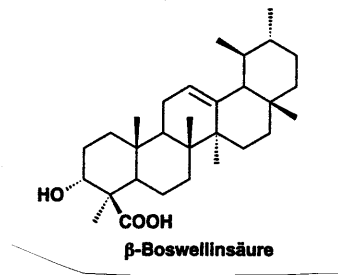
Fusidinsäure :
 $R^1, R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{OH}$
 Cephalosporin P₁ :
 $R^1 = \text{OCOCH}_3$; $R^2 = \text{OH}$; $R^3 = \text{H}$

Stellung der Methylgruppen bei verschiedenen tetracyclischen Triterpenen und Steroiden.

Verbindung	Stellung von Methylgruppen						Verknüpfung der Ringe		
	4	8	9	10	13	14	A/B	B/C	C/D
■ Protosterol	2	1	-	1	-	1	trans	trans	trans
■ Damaradienol	2	1	-	1	-	1	trans	trans	trans
■ Fusidinsäure	1	1	-	1	-	1	trans	trans	trans
■ Lanosterol	2	-	-	1	1	1	trans	x	trans
■ Cycloartenol	2	-	1	1	1	1	trans	cis	trans
■ Cucurbitane	2	-	1	-	1	1	x	cis	trans
■ Steroide	-	-	-	1	1	-	trans cis, x	trans x	trans cis

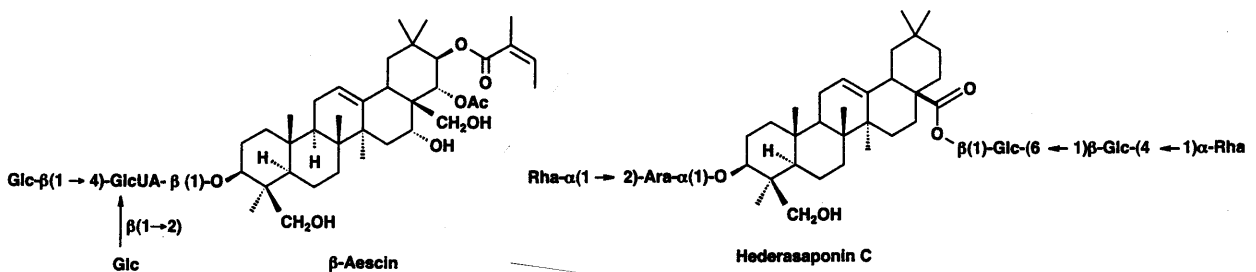
x = sp²-hybridisierte C-Atome

Zu den Triterpenen gehört auch die β -Boswellinsäure, der Hauptbestandteil des *Weihrauch*s (antiphlogistisch).



Die größte Gruppe der Triterpene wird jedoch von den Aglykonen (Sapogeninen) der Saponine gebildet.

EINSCHUB: **Saponine:** Glykoside hydrophober Alkohole, die in wässriger Lösung stark schäumende, seifenartige Lösungen bilden können. Oral meist ungiftig, parenteral aber auf Grund der Oberflächenaktivität oft hämolytisch wirksam. Stark fischtoxisch. Es gibt auch Steroidsaponine. Beispiel β -Aescin aus der Roßkastanie oder das Hederasaponin C aus Efeu. (*poison ivy!*)



In diese Gruppe gehören auch die Saponine der Ginseng-Wurzel (Panaxoside) und manchen in Tieren gefundene Steroidsaponine (Seesterne, Seegurken).

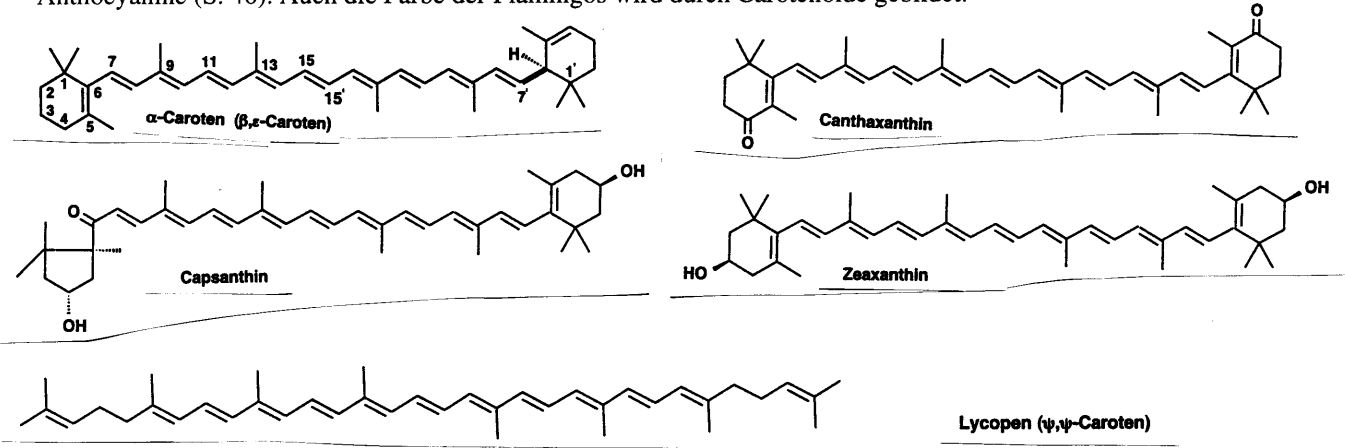
Tetraterpene: "C₄₀, 8 Me"

Wichtigste Vertreter: Carotenoide:

Die Kohlenwasserstoffe (Carotene) und sauerstoffhaltigen Derivate (Xanthophylle) sind durch das lange Doppelbindungssystem meist stark gefärbt. Sie werden nur in höheren Pflanzen und Mikroorganismen (Bakterien, Algen, Pilzen) gebildet. Nicht nur für Farbe der Karotten, sondern auch der Tomaten (Lycopene), des Paprikas (Capsanthin) und des Mais (Zeaxanthin) verantwortlich. Xanthophylle sind die Pigmente

(20 mg/kg)

gelber Blüten und rufen die Herbstfärbung der Blätter hervor. Bei Rosen: Gelb durch Carotenoide, rot durch Anthocyanine (S. 40). Auch die Farbe der Flamingos wird durch Carotenoide gebildet.



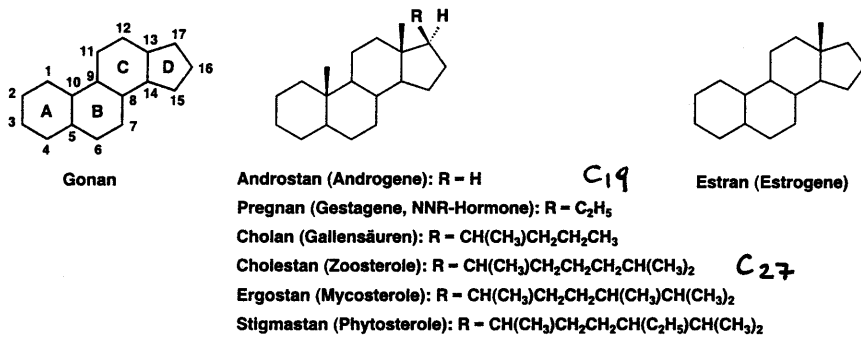
Carotenoide ermöglichen auf Grund ihrer Photosensibilität bei einigen höheren Pflanzen einen *Phototropismus*, bei Algen eine *Phototaxis*. Funktion als Provitamin, Lebensmittelfarbstoff und Futterzusatz. Canthaxanthin als Bräunungsmittel, aber schwerwiegende Nebenwirkungen.

Polyterpene:

Kautschuk (*hevea brasiliensis*; *cis*-Polyisopren) oder Guttapercha (*Palaquium*-Bäume, *trans*-Polyisopren). MG: ca 100 kD. Siehe Polymerchemie.

Steroide:

Biosynthese von Squalen ausgehend über tetracyclische Triterpene. Grundkohlenwasserstoff: Gonan. Die aus Squalenoxid abgeleiteten Steroide haben alle in 3-Position eine Sauerstofffunktion. Die einzelnen Steroidgerüste unterscheiden sich durch Anzahl der Methylgruppen und die Länge der Alkylreste an C-17.



Nor bezeichnet fehlende Teile; z.B. 19-Nor: (keine Me-Gruppe an C-10) oder A-Nor- (fünfgliedriger Ring A). Ringerweiterungen werden durch *Homo* (z.B. D-Homo-), Ringspaltungen durch *Seco*- (z.B. B-Seco-Steroide → Vitamin D) gekennzeichnet. **Brassinosteroide** haben in B einen 7-gliedrigen Lactonring. Die Cyclohexanringe liegen bevorzugt in der Sesselkonformation vor. Substituenten oberhalb der Hauptebene des Steroids werden mit β-, unterhalb mit α- bezeichnet. Bezugspunkt: Methylgruppe an C-13, die immer β- steht. OH an C-3 meist β-ständig, Ausnahme Gallensäuren (*Epi*-Verbindungen).

