

Burchard Franck und Gert Baumann

Mutterkorn-Farbstoffe, XIV¹⁾

Isolierung, Struktur und absolute Konfiguration der Ergochrome AD, BD, CD und DD

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 31. Mai 1966)

■
Aus Mutterkorn verschiedener Herkunft wurden vier neue Farbstoffe, die Ergochrome AD, BD, CD und DD isoliert. Sie haben die Summenformeln $C_{32}H_{32}O_{15}$, $C_{32}H_{32}O_{15}$, $C_{31}H_{30}O_{15}$ und $C_{32}H_{34}O_{16}$. Durch Umwandlung in bekannte Mutterkorn-Farbstoffe und Partialsynthesen konnten ihre Strukturen als **8**, **9**, **10** und **11** festgelegt werden. Damit sind insgesamt zehn Mutterkorn-Farbstoffe dieses Typs aufgeklärt. Sie bilden eine ungewöhnlich vollständige Naturstoffgruppe, welche alle 10 möglichen Dimerisierungsprodukte der 4 monomeren Xanthon-Derivate **A**, **B**, **C** und **D** enthält.

■
In vorhergehenden Mitteilungen¹⁻⁶⁾ beschrieben wir die vollständige Strukturermittlung der Secalonsäuren **A**, **B** und **C** sowie die der Ergochrysin **A** und **B**. Zusammen mit dem Ergoflavin⁷⁾ handelt es sich bei diesen Farbstoffen um die sechs möglichen dimeren Kondensationsprodukte der monomeren Xanthon-Derivate **A**, **B** und **C**, die in 4.4'- oder 2.2'-Stellung miteinander verknüpft sind. Damit für weitere Farbstoffe dieses Typs keine neuen Einzelnamen nötig sind, hatten wir vorgeschlagen⁶⁾, sie alle *Ergochrome* zu nennen und durch zwei Buchstaben sowie zwei Zahlen die monomeren Bausteine und deren Verknüpfung zu kennzeichnen (1-6). Um festzustellen, ob es weitere Ergochrome gibt, untersuchten wir fünf Mutterkornsorten von möglichst verschiedener Herkunft. Dabei konnten wir aus den Ätherextrakten von portugiesischem, deutschem und österreichischem Mutterkorn außer den schon aufgeklärten insgesamt vier neue Ergochrome isolieren und weitere nachweisen. Die im folgenden beschriebene Isolierung und vollständige Strukturermittlung ergab, wie schon vorläufig mitgeteilt⁶⁾, daß es sich bei den vier Farbstoffen um die Ergochrome AD, BD, CD und DD (**8-11**) handelt, welche dimere Kombinationen eines weiteren Xanthon-Derivats **D** mit den bekannten Molekülhälften **A**, **B** und **C** darstellen.

1) XIII. Mitteil.: B. Franck und G. Baumann, Chem. Ber. **99**, 3863 (1966), vorstehend.

2) B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge und F. Hüper, Chem. Ber. **99**, 3842 (1966).

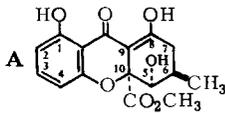
3) B. Franck, O. W. Thiele und T. Reschke, Chem. Ber. **95**, 1328 (1962).

4) B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge und G. Baumann, Angew. Chem. **76**, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 441 (1964).

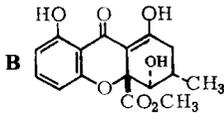
5) B. Franck, Angew. Chem. **76**, 864 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 763 (1964).

6) B. Franck, G. Baumann und U. Ohnsorge, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2031.

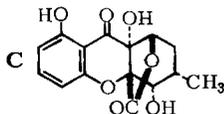
7) 7a) J. W. Apsimon, J. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim und W. B. Whalley, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4130; 7b) Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 209.



1: A-A = Ergochrom AA (4,4')
(Secalonsäure A)

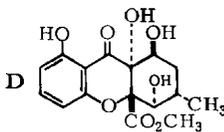


2: B-B = Ergochrom BB (4,4')
(Secalonsäure B)



3: A-B = Ergochrom AB (4,4')
(Secalonsäure C)

4: C-C = Ergochrom CC (2,2')
(Ergoflavin)



5: A-C = Ergochrom AC (2,2')
(Ergochrysin A)

6: B-C = Ergochrom BC (2,2')
(Ergochrysin B)

Isolierung der vier neuen Mutterkorn-Farbstoffe

Für die Reindarstellung der Farbstoffe wurden Ätherextrakte des zuvor entfetteten Mutterkorns durch Säulenchromatographie mit Chloroform an weinsäurehaltigem Kieselgel G^{1,2)} aufgetrennt. Dabei zeigte sich, daß die vier neuen Farbstoffe im Gegensatz zu den früher isolierten säureempfindlich sind. So gaben einheitliche Zonen nach dem Eindampfen ihrer weinsäuren Eluate im Vakuum bei erneuter Chromatographie eine zweite, schneller laufende Zone von etwa gleicher Intensität. Durch Waschen

Tab. 1. Eigenschaften der Ergochrome AD (8), BD (9), CD (10) und DD (11)

Ergochrom	AD	BD	CD	DD
R_A -Wert ⁸⁾	0.37	0.74	0.14	0.09
Mol.-Gew. (massenspektrometr.)	656	656	642	674
$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{OH})$ (m μ)	338, 246	339, 249	364, 241	361, 247
FeCl ₃ -Reaktion	rot	rot	grün	grün
CO ₂ CH ₃ (cm ⁻¹)	2 (1730)	2 (1735)	1 (1735)	2 (1735)
γ -Lacton (cm ⁻¹)	—	—	1 (1795)	—
Ergochrom, das nach Erhitzen in Eisessig entsteht	AC (Ergochrysin A)	BC (Ergochrysin B)	CC (Ergoflavin)	CC (Ergoflavin)

⁸⁾ Laufstrecke dividiert durch die von Secalonsäure A²⁾ im System Chloroform/Methanol (99:1) auf Kieselgel G, das mit 7.5% Weinsäure imprägniert ist.

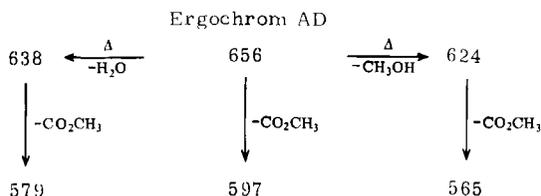
der Eluate mit Wasser und schonendes Eindampfen bei Raumtemperatur ließ sich diese Umwandlung weitgehend vermeiden. Andererseits konnten die neuen Mutterkorn-Farbstoffe durch Erhitzen mit Eisessig vollständig in das Umwandlungsprodukt von höherem R_F -Wert übergeführt werden, das jeweils mit einem der schon bekannten Mutterkorn-Farbstoffe identisch war. Wegen dieser Unbeständigkeit ließ sich keiner der neuen Farbstoffe völlig frei von seinem Umwandlungsprodukt isolieren. Dennoch konnten die Strukturen eindeutig festgelegt werden, da deren Ermittlung durch die Umwandlung in einen schon bekannten Farbstoff vereinfacht wurde.

In Tab. 1 sind die massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichte und die wichtigsten Eigenschaften der vier neuen Mutterkorn-Farbstoffe zusammengestellt.

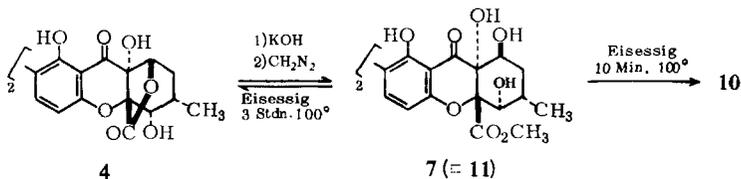
Konstitution und Konfiguration der Ergochrome AD, BD, CD und DD

Das *Ergochrom AD* $C_{32}H_{32}O_{15}$ zeigt ebenso wie die Secalonsäuren^{1,3)} (1–3) und die Ergochry sine²⁾ (5, 6) bei 1730/cm eine intensive Estercarbonylbande (Tab. 1). Ihre Intensität ist etwa ebenso groß wie die der Secalonsäuren und doppelt so groß wie die der Ergochry sine. Dies läßt vermuten, daß Ergochrom AD wie die Secalonsäuren in beiden Molekülhälften eine aliphatische Carboxylestergruppe enthält. Gemeinsam mit den Secalonsäuren hat Ergochrom AD auch im UV-Spektrum ein Maximum bei 338 $m\mu$ und gibt mit Eisen(III)-chlorid die rote Farbreaktion der β -Carbonylverbindungen.

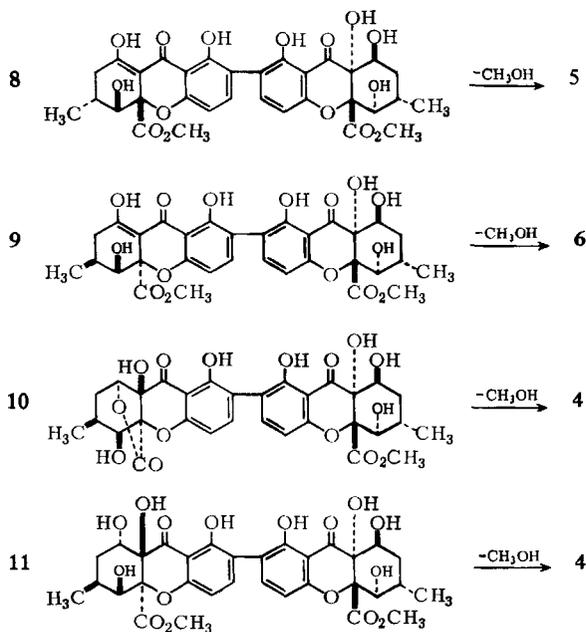
Raschen Aufschluß über die Struktur des Ergochroms AD brachte die schon erwähnte Säureumwandlung. Erhitzen in Eisessig auf 100° während drei Stunden ergab reines Ergochrysin A¹⁾ (5), das durch R_A -Wert⁸⁾ und IR-Spektrum identifiziert wurde. Auch die Molrotation des so erhaltenen Ergochrysin A ($[M]_D^{20}$: +144°) entsprach der des aus Mutterkorn isolierten Ergochrysin A ($[M]_D^{20}$: +131°)¹⁾. Bei dieser Umwandlung vermindert sich das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht um 32 Masseneinheiten, entsprechend einer Abspaltung von Methanol. Da außerdem die Intensität der Estercarbonylbande etwa auf die Hälfte abnimmt und die γ -Lactonbande des Ergochrysin A bei 1775/cm erscheint, kann angenommen werden, daß sich Ergochrom AD von Ergochrysin A (5) durch Methanolyse der γ -Lactongruppierung unterscheidet und die Struktur 8 besitzt. Da die aus Ergochrom AD sowie aus Mutterkorn gewonnenen Ergochrysin-A-Präparate¹⁾ in der Molrotation nahezu übereinstimmen, ist auch die absolute Konfiguration des Ergochroms AD dem Ergochrysin A und der Formel 8 entsprechend festgelegt. Somit wird beim Erhitzen des Ergochroms AD in Eisessig Methanol durch Umesterung abgespalten. Diese Methanolabspaltung kann auch thermisch im Massenspektrometer erfolgen. Heizt man die Substanz im Direkteinlaßsystem des Massenspektrometers Atlas CH 4 langsam auf, so lassen sich anfangs Peaks bei m/e 656 und 597 registrieren. Sie kommen dem Molekül-Ion und einem durch Abspaltung von CO_2CH_3 ¹⁾ daraus gebildeten Fragment zu. Nach kurzer Zeit sind sie verschwunden und man findet in diesem Bereich nur noch Peaks bei 624 und 565 sowie 638 und 579. Diese können darauf zurückgeführt werden, daß das Ergochrom AD nach folgendem Schema thermisch Methanol bzw. Wasser abspaltet und die entstandenen Produkte dann beim Elektronenbeschuß eine CO_2CH_3 -Gruppe verlieren.



Zur Bestätigung der Annahme, daß Ergochrom AD ein Ergochrysin A (5) darstellt, in dessen Ergoflavin-Hälfte C das γ -Lacton durch Methanolyse geöffnet ist, wurde das Verhalten des Ergoflavinsäure-dimethylesters (7) untersucht. Diese Verbindung wurde nach Whalley u. a.⁹⁾ durch alkalische Hydrolyse von Ergoflavin (4) zu Ergoflavinsäure und deren Veresterung mit Diazomethan dargestellt. Nach dreistündigem



Erhitzen in Eisessig auf 100° hatte sich 7 unter Abspaltung von Methanol wieder in Ergoflavin, das durch IR-Spektrum und R_A -Wert⁸⁾ identifiziert wurde, zurückverwandelt. Bedingungen und Verlauf dieser Reaktion entsprechen genau der Umwandlung von Ergochrom AD (8) in Ergochrysin A (5).



⁹⁾ C. Eglinton, F. E. King, G. Lloyd, J. W. Loder, J. R. Marshall, A. Robertson und W. B. Whalley, J. chem. Soc. [London] 1958, 1833.

Karl Heinz Scheit

Die Synthese der 5'-Diphosphate von 5-Methyl-uridin, 5-Hydroxymethyl-uridin und 3.5-Dimethyl-uridin*)

Aus der Chemischen Abteilung des Max-Planck-Institutes für Experimentelle Medizin, Göttingen

(Eingegangen am 18. Juni 1966)

Ausgehend von 2'.3'-*O*-Isopropyliden-uridin wurden 5-Hydroxymethyl-, 5-Methyl- und 3.5-Dimethyl-2'.3'-*O*-isopropyliden-uridin in guten Ausbeuten dargestellt. Die geschützten Nucleoside wurden durch 2-Cyan-äthylphosphat und Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) phosphoryliert. Nach Abspaltung der Schutzgruppen wurden durch Reaktion der Nucleotide mit [2-Cyan-äthyl]- α -pyridyl-phosphat die entsprechenden Nucleosid-5'-diphosphate erhalten.

DNS und RNS enthalten neben Adenin, Cytosin, Uracil und Guanin sowie deren *N*-Methylderivate auch 5-alkylsubstituierte Pyrimidine: 5-Methyl-uracil (Thymin), 5-Hydroxymethyl-uracil, 5-Methyl-cytosin, 5-Hydroxymethyl-cytosin. Wir waren daran interessiert, Polyribonucleotide mit 5-Methyl-, 5-Hydroxymethyl- und 3.5-Dimethyl-uracil darzustellen, um den Einfluß der Hydroxymethyl- oder Methylsubstituenten der Pyrimidine auf die Eigenschaften dieser Polynucleotide zu untersuchen. In dieser Arbeit wird zunächst über die Synthese der 5'-Diphosphate von 5-Methyl-, 5-Hydroxymethyl- und 3.5-Dimethyl-uridin berichtet.

Die Phosphorylierung von 5-Methyl-, sowie 3.5-Dimethyl-uridin zu 5-Methyl-uridin-5'-phosphat^{1, 2)}, 5-Methyl-uridin-5'-diphosphat^{1, 2)}, 3.5-Dimethyl-uridin-5'-phosphat²⁾ und 3.5-Dimethyl-uridin-5'-diphosphat²⁾ wurde bereits beschrieben. Das erforderliche 5-Methyl-uridin wurde durch Kondensation eines geschützten Ribofuranosylhalogenids mit Thymin dargestellt³⁾. Wir versuchten diese im allgemeinen wenig angenehme Synthese zu umgehen. Cline et al.⁴⁾ beobachteten, daß Uracil unter saurer, noch besser basischer Katalyse mit Paraformaldehyd 5-Hydroxymethyl-uracil bildet. Uridin reagierte nur in Gegenwart von Säure mit Paraformaldehyd. Aus der Reaktionsmischung ließ sich durch Anionenaustauscherchromatographie 5-Hydroxymethyl-uridin in geringer Ausbeute isolieren.

Wir fanden, daß aus 2'.3'-*O*-Isopropyliden-uridin (**1**) und Paraformaldehyd in 0.5*n* KOH als Lösungsmittel bei 50° in 85-proz. Ausbeute das 5-Hydroxymethyl-derivat **2** entstand⁵⁾. Uridin reagierte unter Basenkatalyse nicht mit Paraformaldehyd. Saure Hydrolyse des Isopropylidenrestes durch 50-proz. Essigsäure bei 100° führte zu 5-Hydroxymethyl-uridin, das im Hinblick auf UV-Spektren und Schmelzpunkt mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt identisch war. Im NMR-Spektrum von **2**

*) Vorgetragen auf der westdeutschen Chemiedozententagung in Würzburg, 25.—29. 5. 1966.

1) B. E. Griffin, A. Rich und A. Todd, Proc. nat. Acad. Sci. USA **44**, 1123 (1958).

2) W. Szer, M. Swierkowski und D. Shugar, Acta biochim. polon. **10**, 87 (1963).

3) J. J. Fox, N. Yung, J. Davoll und G. Brown, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2117 (1956).

4) R. E. Cline, R. M. Fink und K. Fink, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2521 (1959).

5) K. H. Scheit, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1031.

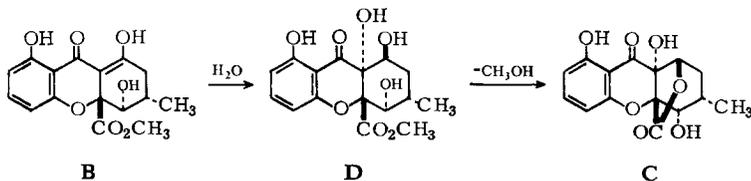
Zu diesem Zweck wurde Ergoflavinsäure-dimethylester (7) so kurz (10 Min.) in Eisessig erwärmt, daß noch keine vollständige Methanolyse zu Ergoflavin eintreten konnte. Das Reaktionsprodukt zeigte im Dünnschichtchromatogramm⁸⁾ neben wenig Ausgangsprodukt und Ergoflavin eine dazwischen liegende Zone vom gleichen R_A -Wert wie Ergochrom CD. Da die verfügbare Menge nicht ausreichte, um auch die Molrotation zu messen, ist für Ergochrom CD streng genommen nur die *relative* Konfiguration entsprechend 10 sichergestellt, d. h. es könnte sich auch um den Antipoden handeln, der sich bei Säureeinwirkung in den Ergoflavin-Antipoden umwandeln würde. Da jedoch in zahlreichen Mutterkornarten kein Antipode des Ergoflavins gefunden wurde, scheidet diese Möglichkeit mit großer Wahrscheinlichkeit aus.

Der vierte neue Mutterkorn-Farbstoff, das *Ergochrom DD* $C_{32}H_{34}O_{16}$ hatte denselben R_A -Wert⁸⁾ wie der partialsynthetisch aus Ergoflavin (4) dargestellte Ergoflavinsäure-dimethylester (7). Er stimmte mit diesem auch im IR-, UV- und Massenspektrum überein und gab nach Erhitzen in Eisessig Ergoflavin. Diese Befunde reichten aus, um trotz der sehr geringen Substanzmenge die Struktur 11 für das Ergochrom DD sicherzustellen. Die Möglichkeit, daß es sich um den Antipoden von 11 handeln könnte, ist wie bei 10 aus biogenetischen Gründen sehr unwahrscheinlich.

Da die vier somit aufgeklärten neuen Mutterkorn-Farbstoffe nur in relativ geringer Menge auftreten und leicht unter *Methanolabspaltung* in andere schon vorher bekannte Farbstoffe übergehen können, ist zu fragen, ob sie möglicherweise bei der Aufarbeitung unter *Anlagerung* von Methanol entstanden sind. Diese Möglichkeit scheidet jedoch aus, da die Farbstoffe weder bei der Isolierung noch bei der mit reinem Chloroform durchgeführten säulenchromatographischen Auftrennung mit Methanol in Berührung kamen¹⁰⁾.

Biogenetische Schlußfolgerungen

Da die Molekülhälften von allen 10 bisher vollständig aufgeklärten Ergochromen (1—6, 8—11) in *o*- oder *p*-Stellung zu einer freien phenolischen Hydroxygruppe miteinander verbunden sind, könnten sie bei der Biosynthese durch Phenoloxydation verknüpft werden. Möglicherweise entstehen zuerst die monomeren Xanthon-Derivate A, B, C und D, die dann bei der oxydativen Kondensation alle 10 möglichen und nunmehr auch aufgefundenen dimeren Kombinationen bilden. Die Molekülhälfte D der vier neuen Ergochrome AD, BD, CD und DD gewährt Einblick in biogenetische Beziehungen zwischen den monomeren Xanthon-Derivaten. Sie kann nach folgendem Schema als Zwischenprodukt der Umwandlung von B in C betrachtet werden:



10) Nur bei der Dünnschichtchromatographie⁸⁾, die gegenüber der Säulenchromatographie mit demselben System ein stärker eluierendes Lösungsmittel erfordert, wurde dem Chloroform 1% Methanol zugesetzt.

Falls die Ergochrome, wie in vorhergehenden Mitteilungen^{2,11)} diskutiert, durch oxydative Ringöffnung aus den von uns im Mutterkorn aufgefundenen Hydroxy-anthrachinonen^{12,13)} hervorgehen, wäre **B** in dieser Reihe das Anfangsglied.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Farbenfabriken Bayer AG, Werk Elberfeld, und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für großzügige Förderung.

Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas CH 4/IV bei 70 eV Elektronenenergie und 3 kV Beschleunigungsspannung, die UV-Spektren mit dem Zeiß-Spektralphotometer PMQ II und die Molrotationen mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 141 gemessen. Die Schmelzpunkte sind im Berl-Block bestimmt und korrigiert. Zur Dünnschichtchromatographie⁸⁾ beschichtete man Glasplatten mit einer Suspension von Kieselgel G (E. Merck) in der doppelten Gewichtsmenge 0.5 n wäßr. Weinsäure, trocknete erst an der Luft und dann 1 Stde. bei 110°. Die Flecken der Ergochrome wurden mit diazotierter Sulfanilsäure deutlicher sichtbar gemacht^{2, 3)}.

Isolierung und Auftrennung der Mutterkorn-Farbstoffe eines Ätherextraktes von Mutterkorn: Je 300 g gemahlene und mit Petroläther entfettete Mutterkorn verschiedener Herkunft wurden dreimal bei 20° 24 Stdn. mit je 1 l wasserfreiem Äther extrahiert. Die i. Vak. zu einem Öl eingedampften Ätherauszüge versetzte man mit Petroläther. Der ausgefallene Niederschlag wurde nochmals mit siedendem Petroläther entfettet, abzentrifugiert und i. Vak. getrocknet. Die fünf untersuchten Mutterkornsorten ergaben folgende Mengen an Rohfarbstoff:

portugiesisches Mutterkorn	1.8 g
deutsches Mutterkorn	1.1 g
polnisches Mutterkorn	0.14 g
russisches Mutterkorn	0.29 g
kanadisches Mutterkorn	0.51 g

Im Anschluß an die Behandlung mit Äther wurde das portugiesische Mutterkorn noch dreimal mit je 1 l Chloroform 8 Stdn. ausgekocht. Die abfiltrierten Chloroformauszüge dampfte man i. Vak. ein, versetzte den öligen Rückstand mit Petroläther und arbeitete auf, wie für den Ätherextrakt angegeben. Der Rückstand des Chloroformextraktes ergab weitere 2.1 g Rohfarbstoff, so daß die Gesamtausb. an Rohfarbstoff für das portugiesische Mutterkorn $3.9 \text{ g}/300 \text{ g} = 1.3 \text{ Gew.-%}$ betrug.

Die chromatographische Auftrennung erfolgte, wie in l. c.¹⁾ beschrieben. Dabei wurde eine Säule (4.5 cm Durchmesser) von 500 g mit Weinsäure imprägniertem Kieselgel G mit 800 bis 900 mg Ätherextrakt beschickt.

Ergochrom AD (8): Das Chloroformeluat der bei der Säulentrennung des Rohfarbstoffes aus dem Ätherextrakt auf Ergochrysin A folgenden Zone wurde zur Abtrennung von Weinsäure mit Wasser gewaschen und die mit Na₂SO₄ getrocknete Chloroformlösung i. Vak. bei 20° eingedampft. Aus 850 mg Ätherextrakt erhielt man so 38 mg Ergochrom AD, dessen Gehalt an Ergochrysin A nach dem Dünnschichtchromatogramm weniger als 10% betrug. Wegen der sehr leicht erfolgenden Umwandlung in Ergochrysin A wurde darauf verzichtet, die Verbindung durch Umkristallisieren weiter zu reinigen. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol rot. R_A -Wert⁸⁾ = 0.37 (Ergochrysin A = 0.57, Ergoflavin = 0.28).

¹¹⁾ B. Franck, Festschrift Prof. Dr. K. Mothes, S. 153, Fischer-Verlag, Jena 1965.

¹²⁾ B. Franck und T. Reschke, Chem. Ber. 95, 347 (1962).

¹³⁾ B. Franck und I. Zimmer, Chem. Ber. 98, 1514 (1965).

IR (KBr): 3380 m (OH), 2900 m (γ -Lacton = Spur Ergochrysin A), 1730 s (CO_2CH_3), 1650 m, 1605 s (Aryl-CO, cheliert), 1565 m, 1422 s, 1335 m, 1258 s, 1212 s, 1157 m, 1129 m, 1100 m, 1059 s, 1034 s, 1007 m, 990 m, 920 w, 897 w, 862 w, 838 w, 815 m, 760/cm w.

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 338 (4.26), 246 m μ (4.30).

Massenspektrum: m/e = 656 (M^+), 638 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 624 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}$), 597 ($\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 579 (638— CO_2CH_3), 565 (624— CO_2CH_3).

Ergochrom BD (9): Die Reindarstellung der in der Trennsäule auf Ergochrysin B folgenden Zone war wegen ihres geringen Abstandes von der Ergochrysin-B-Zone erschwert. Sie wurde in zwei Fraktionen aufgefangen und wie Ergochrom AD aufgearbeitet. Die 1. Fraktion (23 mg aus 850 mg Ätherextrakt) enthielt außer *Ergochrom BD* etwa 50% Ergochrysin B, die 2. Fraktion (4 mg) bestand zu 90% aus Ergochrom BD. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol rot. R_A -Wert⁸⁾ = 0.74 (Ergochrysin B = 0.90, Ergochrysin A = 0.57).

IR (KBr): 3400 w (OH), 2920 w, 1795 w (γ -Lacton = Spur Ergochrysin B), 1735 s (CO_2CH_3), 1610 s (Aryl-CO, cheliert), 1430 s, 1345 m, 1320 m, 1258 s, 1212 s, 1165 w, 1131 w, 1103 w, 1087 m, 1060 m, 1034 m, 1005 m, 957 w, 838 w, 814 m, 754/cm m.

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 339 (4.09), 249 m μ (4.21).

Massenspektrum: m/e = 656 (M^+), 597 ($\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3$).

Ergochrom CD (10): Die in der Trennsäule auf Ergoflavin folgende Zone wurde wegen ihrer geringen Wanderungsgeschwindigkeit herausgeschnitten und mit Essigester extrahiert. Die abzentrifugierten Auszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 20° i. Vak. eingedampft. Aus 950 mg Ätherextrakt erhielt man 7 mg *Ergochrom CD* (Ergoflavin-Gehalt unter 10%). Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol grün. R_A -Wert⁸⁾ = 0.14 (Ergoflavin = 0.28, Ergochrom DD = 0.09).

IR-Banden (KBr): 3350 m (OH), 2900 m, 1795 m (γ -Lacton), 1735 m (CO_2CH_3), 1620 s (Aryl-CO, cheliert), 1575 m, 1475 m, 1425 s, 1340 m, 1260 s, 1214 s, 1162 m, 1128 m, 1103 m, 1085 m, 1064 m, 1022 m, 1007 m, 975 w, 959 w, 928 w, 903 w, 838 w, 813 m, 763/cm.

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 364 (3.79), 241 m μ (4.34).

Massenspektrum: m/e 642 (M^+), 610 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}$).

Ergochrom DD (11): Die in der Säule auf Ergochrom CD folgende Zone wurde, wie beim Ergochrom CD beschrieben, isoliert. 850 mg Ätherextrakt ergaben ca. 2 mg Rohprodukt. Wegen der geringen Substanzmenge war eine weitere Reinigung nicht möglich. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol grün. R_A -Wert⁸⁾ = 0.09 (Ergochrom CD = 0.14).

IR (KBr): 3350 m (OH), 2900 m, 1795 w (γ -Lacton = Spur Ergochrom CD), 1735 s (CO_2CH_3), 1651 s, 1620 s, 1580 m, 1478 m, 1428 s, 1339 m, 1261 s, 1215 s, 1160 w, 1127 w, 1103 w, 1062 s, 1032 s, 1008 s, 959 w, 925 w, 904 w, 838 w, 813 m, 763/cm w.

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 361 (3.82), 247 m μ (4.35).

Massenspektrum: m/e 674 (M^+).

Ergochrom DD (11 = 7) aus Ergoflavin (4): 50 mg 4 erhitzte man in Anlehnung an Whalley u. a.⁹⁾ in 5 ccm 2n wäbr. KOH 10 Min. auf dem Dampfbad, machte die abgekühlte Lösung kongosauer, extrahierte die entstandene *Ergoflavinsäure* mit Essigester, wusch den Extrakt zweimal mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und dampfte ein. Eine Lösung des Rückstandes (45 mg) in ca. 26 ccm Aceton wurde mit einem Überschuß äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach 30 Min. gab man 50 ccm Petroläther zu, worauf sich 26 mg hellgelber, chromatographisch einheitlicher *Ergoflavinsäure-dimethylester (7)* abschieden. Er war nach R_A -Wert⁸⁾, IR- und UV-Spektrum mit Ergochrom DD identisch. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol grün.

IR (KBr): 3300 m (OH), 2900 m, 1795 w (γ -Lacton = Spur Ergochrom CD), 1730 s (CO_2CH_3), 1660 s, 1620 s, 1592 m, 1575 m, 1477 m, 1428 s, 1410 s, 1334 m, 1300 m, 1260 s, 1212 s, 1157 w, 1131 w, 1104 w, 1061 s, 1032 s, 1007 s, 990 m, 968 w, 919 w, 904 w, 839 m, 812 m, 764/cm m.

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 361 (3.91), 251 m μ (4.46).

Umwandlung der Ergochrome AD, BD, CD und DD durch Erhitzen in Eisessig: Lösungen von jeweils 3–10 mg *Ergochrom* in 3 ccm *Eisessig* (99–100-proz.) wurden 3 Std. auf dem Dampfbad erhitzt und darauf i. Vak. eingedampft. Es traten folgende Umwandlungen ein:

a) *Ergochrom AD* (8) in *Ergochrysin A* (5), identifiziert durch R_A -Wert⁸⁾, IR-Spektrum und $[\text{M}]_D^{20}$: +144° ($c = 0.201$ in Chloroform). Für das aus Mutterkorn isolierte *Ergochrysin A*¹⁾ ist $[\text{M}]_D^{20}$: +131° ($c = 0.211$ in Chloroform).

b) Ein 1:1-Gemisch von *Ergochrom BD* (9) und *Ergochrysin B* in reines *Ergochrysin B* (6), identifiziert durch R_A -Wert⁸⁾, IR-Spektrum und $[\text{M}]_D^{20}$: +743° ($c = 0.129$ in Chloroform). Aus Mutterkorn isoliertes *Ergochrysin B*¹⁾ ergab $[\text{M}]_D^{20}$: +950° ($c = 0.130$ in Chloroform).

c) *Ergochrom CD* (10) in *Ergoflavin* (4), identifiziert durch R_A -Wert⁸⁾ und IR-Spektrum.

d) *Ergochrom DD* (11) in *Ergoflavin* (4), identifiziert durch R_A -Wert⁸⁾ und IR-Spektrum.

e) Partialsynthetisch aus *Ergoflavin* dargestelltes *Ergochrom DD* (11) in *Ergoflavin* (4), identifiziert durch R_A -Wert⁸⁾ und IR-Spektrum.

f) Partialsynthetisch aus *Ergoflavin* dargestelltes *Ergochrom DD* (11) wurde nur 10 Min. in *Eisessig* erhitzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte neben wenig Ausgangsprodukt zwei etwa gleich intensive Zonen, die schnellere besaß den R_A -Wert⁸⁾ von *Ergoflavin* (4), die langsamere den von *Ergochrom CD* (10).

[244/66]