

Vergleicht man nun die in der Tab. zusammengestellten Reihen nach Komplexbildungsvermögen und Dissoziationskonstanten, so zeigt sich, dass zwischen diesen Grössen keine einfachen Zusammenhänge bestehen.

Ein Faktor, der, wie erwähnt, möglicherweise die Stabilität der Komplexe in anderer Weise beeinflusst als die Dissoziationskonstanten, könnte der verschieden stark ausgeprägte aromatische Charakter der hier untersuchten Ringsysteme sein, mit dem die „Bond order“ der am Chelatring beteiligten Bindung und damit die Abstände und Valenzwinkel im Chelatring verbunden sind. Die Stellung der Pyridin-2-carbonsäure und der Pyrol-2-carbonsäure in unserer Reihe würde mit einer solchen Deutung übereinstimmen<sup>15)</sup>.

Herrn Prof. *H. Erlenmeyer* danken wir für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

#### SUMMARY.

The tendency of several N-heterocyclic carbonic acids towards complex formation with  $\text{Cu}^{2+}$  has been estimated. The aromatic character of the heterocyclic ring system rather than the basicity of the donor group seems to have the strongest influence on chelate stability.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel.

---

### 138. Synthese der sauren Peptidreste und der thermischen Spaltprodukte von Mutterkornalkaloiden.

41. Mitteilung über Mutterkornalkaloide<sup>1)</sup>

von **A. Stoll, A. Hofmann, H. G. Leemann, H. Ott** und **H. R. Schenk.**

(14. V. 56.)

Der Peptidteil der Mutterkornalkaloide kann als Ganzes sowohl durch vorsichtige alkalische Hydrolyse als auch durch thermische Spaltung vom Lysergsäureamid-Rest abgetrennt werden. Bei der alkalischen Hydrolyse erhält man aus den Alkaloiden der Ergotamingruppe Pyruvoyl-dipeptidsäuren, z. B. aus Ergotamin Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin, aus den Alkaloiden der Ergotoxingruppe Dimethylpyruvoyl-dipeptidsäuren, z. B. aus Ergocristin Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin<sup>2)</sup>. Bei der thermischen Spaltung hingegen fallen die Peptidteile als neutrale, gut kristallisierende Verbindungen an, deren Bruttoformeln ein  $\text{H}_2\text{O}$  weniger enthalten als die entsprechenden Pyruvoyl- bzw. Dimethylpyruvoyl-dipeptidsäuren<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> 40. Mitteilung, *Helv.* **38**, 1452 (1956).

<sup>2)</sup> *A. Stoll & A. Hofmann*, *Helv.* **33**, 1705 (1950).

<sup>3)</sup> *A. Stoll, A. Hofmann & Th. Petrzilka*, *Helv.* **34**, 1544 (1951).

Die thermischen Spaltstücke werden alkalisch äusserst leicht in Brenz- bzw. Dimethylbrenztraubensäure und in die den Dipeptidsäuren entsprechenden Diketopiperazine gespalten, in denen der Prolinrest jedoch in der *D*-Form vorliegt. Auf Grund der Bruttoformel und des vollständig gesättigten Charakters leiteten wir für die thermischen Spaltprodukte eine tetrazyklische Struktur ab und brachten dafür in unserer 24. Mitteilung<sup>3)</sup> eine Formulierung in Vorschlag, die den experimentellen Befunden Rechnung trägt. Der darin postulierte 1,3-Dioxa-cyclobutan-Ring, der ein aussergewöhnliches Strukturelement darstellt, lässt jedoch eine weitere Überprüfung wünschenswert erscheinen.

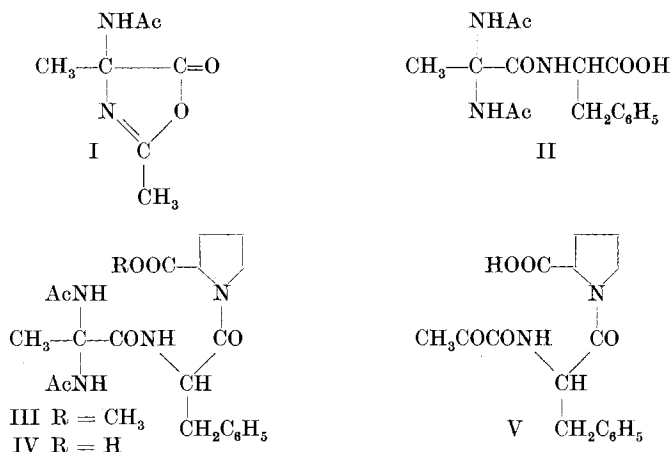
Im Rahmen unserer Versuche zur Resynthese der Mutterkornalkaloide aus den bekannten Spaltstücken haben wir die Reaktionsfähigkeit der sauren Hydrolysenprodukte und der thermischen Spaltstücke dieser Alkaloide eingehend untersucht und auch einige dieser Verbindungen synthetisch hergestellt. Inzwischen erhielten wir Kenntnis von Untersuchungen von *C. A. Grob & W. Meier*<sup>4)</sup>, die sich in der gleichen Richtung bewegten. Diese Autoren synthetisierten nämlich Pyruvoyl-DL-phenylalanyl-DL-prolin, das sie mit Essigsäureanhydrid zu einer neutralen Verbindung zyklisieren konnten. Diese besitzt praktisch das gleiche IR.-Spektrum wie das thermische Spaltprodukt des Ergotamins und stimmt mit diesem, abgesehen vom Fehlen des optischen Drehvermögens, auch in anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften überein. *C. A. Grob & W. Meier* formulieren auf Grund dieser Bildungsweise die thermischen Spaltprodukte der Peptidalkaloide als einfache Pyruvoyldioxopiperazine. Nach unseren Erfahrungen glauben wir, dass eine solche Formulierung dem vollständig gesättigten Charakter der thermischen Spaltstücke<sup>5)</sup>, in denen die Carbonylgruppe des Pyruvoylrestes nicht mehr nachweisbar ist, nicht Rechnung trägt.

Unsere eigenen Untersuchungen, über die nachstehend berichtet wird, stellen insofern eine Sicherung der experimentellen Ergebnisse und Ergänzung der Arbeit der genannten Autoren dar, als wir die entsprechenden optisch aktiven Abbauprodukte einerseits des Ergotamins und andererseits auch der Alkaloide der Ergotoxingruppe synthetisieren konnten und so einen direkten Vergleich und eine sichere Identifizierung mit den natürlichen Spaltprodukten ermöglichen.

4) *Helv.* **39**, 776 (1956). Wir danken Herrn Prof. *C. A. Grob* auch an dieser Stelle bestens für die Zustellung des Manuskriptes seiner Publikation.

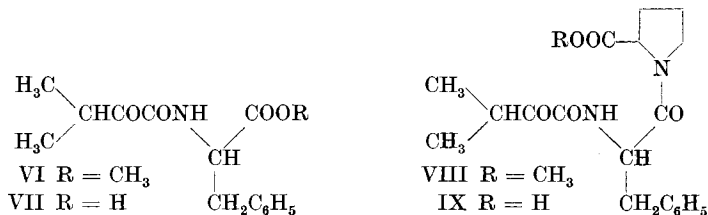
5) Die sehr langsame Aufnahme von Wasserstoff durch das thermische Spaltprodukt von Ergotamin in Eisessig mit Platinoxid, die *C. A. Grob & W. Meier* festgestellt haben, dürfte auf die Hydrierung des Benzolkernes zurückzuführen sein. Die andern thermischen Spaltprodukte, die an Stelle des Phenylalanins Valin oder Leucin enthalten, sind unter den genannten Bedingungen vollständig stabil gegen Wasserstoff.

Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (V), das saure Peptidspaltstück aus Ergotamin, wurde über die nachstehend aufgeführten Stufen synthetisiert.



$\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionsäure-azlacton (I) wurde nach *M. Bergmann & K. Grafe*<sup>6)</sup> mit L-Phenylalanin zu  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanin (II) umgesetzt und dieses nach *J. C. Sheehan*<sup>7)</sup> mit L-Prolin-methylester zum  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanyl-L-prolin-methylester (III) kondensiert. Nach der alkalischen Verseifung zur Säure IV wurde durch Hydrolyse mit verd. HCl Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (V) erhalten.

Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (IX), der saure Peptidrest aus Ergocristin, liess sich mit guter Ausbeute durch säureamidartige Verknüpfung der drei Bausteine nach der Methode von *J. C. Sheehan*<sup>7)</sup> aufbauen.



Dimethylbrenztraubensäure wurde mit L-Phenylalanin-methylester mittels N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid zu Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanin-methylester (VI) umgesetzt, dieser alkalisch zur Säure VII verseift und diese mit L-Prolin-methylester zu Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin-methylester (VIII) verknüpft. Mil-

<sup>6)</sup> Z. physiol. Chem. **187**, 196 (1930).

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **77**, 1067 (1955).

de alkalische Verseifung von VIII lieferte die Säure IX, die mit dem sauren Peptidrest von Ergocristin, wie er bei der partiellen alkalischen Verseifung dieses Alkaloids erhalten wurde<sup>2)</sup>, identisch ist.

Durch Erhitzen der synthetisch gewonnenen Peptidsäuren V bzw. IX mit Essigsäureanhydrid auf 130° oder mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Pyridin oder Natriumacetat auf 80–100° wurden kristallisierte Neutralkörper erhalten, die nach Zusammensetzung, Smp. und Misch-Smp., optischem Drehvermögen und IR.-Spektren mit den thermischen Spaltprodukten von Ergotamin bzw. Ergocristin übereinstimmten. Auf gleiche Weise liessen sich auch Dimethylpyruvoyl-L-leucyl-L-prolin und Dimethylpyruvoyl-L-valyl-L-prolin, die wir durch alkalische Hydrolyse aus Ergokryptin bzw. Ergocornin gewonnen haben, zu neutralen Verbindungen zyklisieren, die mit den thermischen Spaltprodukten dieser Alkaloide identisch waren.

Bei der Zyklisierung der Pyruvoyl- bzw. Dimethylpyruvoyl-dipeptidsäuren ändert das Prolin seine Konfiguration. In den sauren Peptidresten liegt es in der L-, in den thermischen Spaltprodukten in der D-Form vor. Ob nur die Peptidsäure mit D-Prolin den Ring zu schliessen vermag, d. h. ob vor der Zyklisierung Umlagerung eintritt oder ob das Zyklisierungsprodukt mit dem L-Prolinrest nicht stabil ist und sich sofort durch Konfigurationsänderung des Prolins stabilisiert, ist noch nicht abgeklärt. Die Tatsache, dass der Diketopiperazinring im thermischen Spaltprodukt anscheinend nur mit der D-Form des Prolinrestes stabil ist, deutet darauf hin, dass der Pyruvoyl- bzw. Dimethylpyruvoyl-Rest in den thermischen Spaltprodukten nicht linear, sondern zyklisch an den Diketopiperazinring angebaut ist.

### Experimenteller Teil<sup>8)</sup>.

#### A. Synthese der sauren Peptidreste von Ergotamin und Ergocristin.

1.  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanin (II). 8,36 g L-Phenylalanin wurden nach der Vorschrift von *M. Bergmann & K. Grafe*<sup>6)</sup> mit 8,6 g  $\alpha, \alpha$ -Diacetaminopropionsäure-azlacton (I)<sup>9)</sup> umgesetzt. Ausbeute: 12,52 g farblose Kristalle (74% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol schmolz das  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanin bei 215–217° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = +9^\circ$  ( $c = 0,22$  in Äthanol).

$C_{16}H_{21}O_5N_3$	Ber. C 57,30	H 6,31	O 23,86	N 12,53%
(335,35)	Gef. „ 57,21	„ 6,21	„ 24,06	„ 12,37%

2.  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanyl-L-prolin-methylester (III). 4,40 g II, 1,68 g L-Prolin-methylester und 2,94 g Dicyclohexyl-carbodiimid wurden in Methylenchlorid nach *Sheehan*<sup>7)</sup> umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 4,86 g

<sup>8)</sup> Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Dr. *W. Schöniger*) ausgeführt.

<sup>9)</sup> Hergestellt nach *M. Bergmann & K. Grafe*, Z. physiol. Chem. **187**, 187, 196 (1930).

Ester III (83%). Aus Essigester/Äther Kristalle vom Smp. 175°.  $[\alpha]_D^{20} = -58^\circ$  ( $c = 0,34$  in Äthanol).

$C_{22}H_{30}O_6N_4$	Ber. C 59,18	H 6,77	O 21,50	N 12,55%
(446,49)	Gef. ,, 58,91	,, 6,47	,, 21,61	,, 12,77%

3.  $\alpha, \alpha$ -Diacetamino-propionyl-L-phenylalanyl-L-prolin (IV). Der Ester III wurde in alkoholischer Lösung mit 3 Äquivalent KOH  $\frac{1}{2}$  Std. bei Raumtemperatur zu IV verseift. Aus Essigester/Petroläther tetragonale Platten vom Smp. 225° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$  ( $c = 0,20$  in Äthanol).

$C_{21}H_{28}O_6N_4$	Ber. C 58,32	H 6,53	O 22,20	N 12,95%
(432,47)	Gef. ,, 57,96	,, 6,31	,, 22,61	,, 12,66%

4. Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (V). 0,708 g IV wurden in 5 cm<sup>3</sup> n. HCl 1 Std. auf 100—115° erhitzt, worauf man im Vakuum abdampfte und den Rückstand durch Auskochen mit insgesamt 100 cm<sup>3</sup> Äther extrahierte. Die Reinigung der Verbindung geschah durch Ausschütteln mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung, Freisetzen aus dem Natriumsalz durch vorsichtiges Ansäuern, Ausschütteln mit Essigester und Filtration mit Aktivkohle. Ausbeute 0,304 g Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin, das sich wie die durch milde alkalische Hydrolyse aus Ergotamin gewonnene Peptidsäure<sup>2)</sup> nicht kristallisieren liess. Für die Analyse trocknete man die hygroskopische Verbindung im Hochvakuum bei 50°.  $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$  ( $c = 0,4$  in Äthanol).

$C_{17}H_{20}O_5N_2$	Ber. C 61,43	H 6,07	O 24,07	N 8,43%
(332,35)	Gef. ,, 61,10	,, 6,21	,, 23,70	,, 8,49%

Das auf übliche Weise hergestellte Phenylhydrazon von V kristallisierte aus Methanol in gelben, flachen Prismen vom Smp. 216° (Zers.).

$C_{23}H_{26}O_4N_4$	Ber. C 65,38	H 6,20	O 15,15	N 13,26%
(422,48)	Gef. ,, 65,50	,, 6,33	,, 15,10	,, 13,00%

5. Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-methylester (VI). Aus 5,25 g L-Phenylalanyl-methylester und 3,50 g Dimethylbrenztraubensäure wurden beim Umsatz mit 6,80 g N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid in Methylchloridlösung nach Sheehan<sup>7)</sup> 8,7 g roher Ester VI erhalten. Destillation im Kugelrohr im HV. bei 115—120° lieferte 7,06 g (86,5%) reine Verbindung als farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$  ( $c = 0,33$  in Äthanol).

$C_{15}H_{21}O_4N$	Ber. C 64,49	H 7,58	O 22,91	N 5,02%
(279,33)	Gef. ,, 64,98	,, 7,12	,, 22,88	,, 5,30%

6. Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanin (VII). 7,06 g VI lieferten bei der Verseifung mit 1,1 Äqu. NaOH in verd. Methanol bei der üblichen Aufarbeitung 6,58 g (98%) VII als farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$  ( $c = 0,44$  in Äthanol).

$C_{14}H_{17}O_4N$	Ber. C 63,86	H 6,51	O 24,31	N 5,32%
(263,28)	Gef. ,, 63,59	,, 6,82	,, 24,09	,, 5,17%

p-Nitrophenylhydrazon von VII: Gelbe Nadeln vom Smp. 184—185°.

$C_{20}H_{22}O_5N_4$	Ber. C 60,29	H 5,57	O 20,08%
	Gef. ,, 60,44	,, 5,85	,, 19,82%

7. Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin-methylester (VIII). 2,84 g VII und 1,39 g L-Prolin-methylester wurden mit 2,43 g Dicyclohexyl-carbodiimid nach Sheehan<sup>7)</sup> kondensiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 3,63 g (90%) VIII. Schwach gelbliches Öl, Sdp. = 160—163°/0,05 mm.  $[\alpha]_D^{20} = -52^\circ$  ( $c = 0,30$  in Äthanol).

$C_{20}H_{26}O_5N_2$	Ber. C 64,15	H 7,00	N 7,48%
	Gef. ,, 64,51	,, 6,91	,, 7,47%

8. Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (IX). 0,86 g VIII wurden mit 1,1 Äqu. NaOH in verd. Methanol bei 50° verseift. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0,55 g amorphe Säure IX, die sich nicht kristallisieren liess.  $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$  ( $c = 0,56$  in Äthanol).

$C_{10}H_{24}O_5N_2$	Ber. C 63,32	H 6,71	O 22,20	N 7,77%
(360,40)	Gef. ,, 62,94	,, 6,60	,, 21,72	,, 7,80%

p-Nitrophenylhydrazon von IX: Aus Benzol gelbe Nadeln, Smp. 160°.

$C_{25}H_{29}O_6N_5$	Ber. C 60,59	H 5,90	O 19,37	N 14,13%
(495,52)	Gef. ,, 60,31	,, 6,01	,, 19,33	,, 13,81%

### B. Zyklisierung der Peptidsäuren zu den thermischen Spaltprodukten.

1. Thermisches Spaltprodukt von Ergotamin,  $C_{17}H_{18}O_4N_2$ , 2,8 g Pyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (V) wurden unter Zusatz von 0,9 g geschmolzenem Na-Acetat mit 24 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Acetanhydrid 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Den Eindampfrückstand löste man in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform, verdünnte mit 495 cm<sup>3</sup> Äther, filtrierte vom Ungelösten ab und schüttelte die Lösung zur Entfernung von saurem Ausgangsmaterial dreimal kurz mit je 30 cm<sup>3</sup> 0,5-n. eiskalter  $NaHCO_3$ -Lösung aus. Der Eindampfrückstand der getrockneten Ätherlösung kristallisierte beim Aufnehmen mit 5 cm<sup>3</sup> Methanol. Ausbeute 1,8 g (68%) farblose Kristalle. Aus Methanol massive Platten und Prismen vom Smp. 183°.  $[\alpha]_D^{20} = +136^{\circ}$  ( $c = 0,29$  in Äthanol). Für die Analyse wurde im HV. bei 150° sublimiert.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 64,94	H 5,77	O 20,37	N 8,92%
(314,35)	Gef. ,, 64,84	,, 5,69	,, 20,53	,, 9,09%

Das Präparat stimmte in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften mit dem thermischen Spaltprodukt aus Ergotamin überein.

2. Thermisches Spaltprodukt von Ergocristin,  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ , 2,0 g Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin (IX) wurden in 20 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 1 Std. auf 130° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Anhydrids verbleibende ölige Rückstand wurde in 500 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und bei 0° zur Entfernung von nicht zyklisierter Peptidsäure kurz mit 0,5-n.  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Der im Äther verbliebene Neutralteil (1,7 g) wurde im HV. bei 140° destilliert. Ausbeute: 1,1 g rohes Zyklisierungsprodukt.  $[\alpha]_D^{20} = +76^{\circ}$  ( $c = 0,5$  in Äthanol). Das Rohprodukt wurde an der 50fachen Menge saurem Alox (*Woelm*) chromatographiert. Mit Benzol, das ½% Äthanol enthielt, liessen sich 0,6 g Zyklisierungsprodukt eluieren, das aus wenig Methanol beim Verdünnen mit Wasser kristallisierte und in seinen Eigenschaften mit dem thermischen Spaltprodukt aus Ergocristin übereinstimmte. Aus Äther/Petroläther Nadeln vom Smp. 126°.  $[\alpha]_D^{20} = +145^{\circ}$  ( $c = 0,3$  in Äthanol).

$C_{19}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 66,63	H 6,48	O 18,70	N 8,19%
(342,40)	Gef. ,, 66,52	,, 6,70	,, 18,94	,, 8,10%

3. Thermisches Spaltprodukt von Ergokryptin,  $C_{16}H_{23}O_4N_2$ , 3,4 g Dimethylpyruvoyl-L-leucyl-L-prolin,  $C_{16}H_{26}O_5N_2$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -64^{\circ}$  ( $c = 0,5$  in Äthanol), das durch partielle alkalische Hydrolyse von Ergokryptin (siehe 20. Mitteilung<sup>2</sup>) hergestellt war, wurden mit 17 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 17 cm<sup>3</sup> Pyridin 1 Std. auf 100° erhitzt. Der Eindampfrückstand wurde durch Aufnehmen in Äther und Ausschütteln mit eiskalter 0,5-n.  $NaHCO_3$ -Lösung in eine saure und eine neutrale Fraktion zerlegt. Saure Fraktion: 1,50 g Ausgangsmaterial,  $[\alpha]_D^{20} = -62^{\circ}$  (Äthanol). Neutrale Fraktion: 1,7 g  $[\alpha]_D^{20} = +81^{\circ}$  (Äthanol).

Die neutrale Fraktion wurde an der 50fachen Menge saurem Alox (*Woelm*) chromatographiert. Mit Benzol liessen sich 0,75 g aus Äther kristallisierende Substanz eluieren, die aus Äther/Petroläther umkristallisiert wurde. Smp. 102°,  $[\alpha]_D^{20} = +117^{\circ}$  ( $c = 0,3$  in Äthanol). Für die Analyse wurde im HV. bei 130° sublimiert.

$C_{16}H_{24}O_4N_2$	Ber. C 62,30	H 7,85	O 20,76	N 9,09%
(308,39)	Gef. ,, 62,22	,, 7,97	,, 20,54	,, 9,20%

4. Thermisches Spaltprodukt von Ergocornin,  $C_{15}H_{22}O_4N_2$ , 2,0 g Dimethylpyruvoyl-L-valyl-L-prolin, die durch partielle alkalische Hydrolyse von Dihydro-ergocornin<sup>2</sup>) gewonnen waren, wurden durch einstündiges Erwärmen mit 20 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 0,7 g Na-Acetat zyklisiert. Die gleiche Aufarbeitung wie im Abschnitt B. 3. lieferte 0,36 g aus Äther in sechseckigen Platten kristallisierendes Zyklisierungsprodukt.

Smp. 111°,  $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$  ( $c = 0,29$  in Äthanol). Für die Analyse wurde im HV. bei 130° sublimiert.

$C_{15}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 61,18	H 7,54	O 21,76%
(294,36)	Gef. „ 61,20	„ 7,43	„ 21,75%

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von Pyruvoyl- und Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin, der sauren Peptidreste, die bei der alkalischen Hydrolyse von Ergotamin bzw. Ergocristin anfallen, beschrieben. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gehen diese offenen sauren Peptide unter Abspaltung von Wasser und Umlagerung des Prolinrestes von der L- in die D-Form in zyklische, neutrale, gesättigte Verbindungen über, die mit den thermischen Spaltprodukten von Ergotamin bzw. Ergocristin identisch sind. Ferner wurden auch Dimethyl-pyruvoyl-L-leucyl-L-prolin und Dimethylpyruvoyl-L-valyl-L-prolin, die Peptidsäuren aus der alkalischen Spaltung von Ergokryptin bzw. Ergocornin, zyklisiert und mit den Produkten der thermischen Spaltung dieser Alkaloide als identisch befunden.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium  
„Sandoz“, Basel.

## 139. Linearkombination *Hermite*'scher Orthogonalfunktionen, ein Verfahren zur Behandlung eindimensionaler Molekel-Modelle der Quanten-Chemie.

1. Mitteilung

von E. Heilbronner, Hs. H. Günthard und R. Gerdil.

(18. IV. 56.)

Zahlreiche Probleme der Quanten-Chemie führen zu Modellvorstellungen, in denen die beobachtbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften gewisser Molekeln mit der eindimensionalen Bewegung einer Partikel (Elektron, Proton usw.) in einem vorgegebenen Potential verknüpft werden können. Als repräsentative Beispiele seien angeführt: a) Die Deutung der spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften von Wasserstoff-Brücken des Typs  $A \cdots H \cdots B$  durch ein Modell, in welchem sich das Wasserstoffatom H in einem Potential bewegt, das zwei, durch eine Potentialschwelle getrennte Minima aufweist<sup>1)</sup>, und b) die Vorausberechnung spektroskopischer und chemischer Eigenschaften von Verbindungen die ein lineares  $\pi$ -Elektronen-System aufweisen mittels des sog. Kasten-

<sup>1)</sup> Vgl. K. S. Pitzer, J. chem. Phys. 7, 251 (1939).