

149. Isolierung von Ergosin und Ergosinin neben Agroclavin aus den Samen von *Ipomoea argyrophylla* VATKE (*Convolvulaceae*)

64. Mitteilung über Mutterkornalkaloide [1]

von D. Stauffacher, H. Tschertter und A. Hofmann

(25. VI. 65)

Vor einigen Jahren wurde die überraschende Entdeckung gemacht, dass die Samen von *Rivea corymbosa* und *Ipomoea violacea* L., die in Mexiko schon in präkolumbianischer Zeit unter der Bezeichnung «Ololiuqui» für magische Zwecke Verwendung fanden und auch heutzutage noch von Zauberern und Heilpriestern in gleicher Weise gebraucht werden, Mutterkornalkaloide enthalten [2]. Es handelte sich dabei um einfachere Typen, d. h. um einfache Lysergsäure-Derivate wie Lysergsäureamid, Isolysergsäureamid und Ergobasin, und um Clavine, wie Elymoclavin, Chanoclavin und Lysergol. Diese Alkaloide, die bis dahin nur als Produkte von niederen Pilzen, vor allem der Gattung *Claviceps*, bekannt waren [3], konnten in den letzten Jahren noch in weiteren, verschiedenen Convolvulaceen nachgewiesen werden [4]. Die komplizierter gebauten Mutterkornalkaloide vom Peptidtypus mit ihrem speziell zusammengesetzten Peptidteil waren bis anhin nur im Mutterkorn aufgefunden worden und konnten daher mit Recht als typische Produkte des Mutterkornpilzes betrachtet werden.

Wir konnten nun aber auch Mutterkornalkaloide vom Peptidtyp in Samen von Pflanzen aus der Familie der *Convolvulaceae* nachweisen und in verhältnismässig guter Ausbeute präparativ isolieren. Besonders die Samen von *Ipomoea argyrophylla* VATKE¹⁾ erlaubten eine einfache Isolierung des bekannten Alkaloidpaares Ergosin/Ergosinin [3] neben Agroclavin [3].

Experimentelles. – Den fein gemahlten Samen wurden nach Befeuchten mit der gleichen Menge 2N wässriger Sodalösung neutrale und basische Inhaltsstoffe mit Essigester entzogen. Aus diesem Extrakt wurden die Alkaloide mit 1-proz. wässriger Weinsäurelösung abgetrennt. Die daraus mit Soda freigesetzten und dann mit Essigester extrahierten rohen Gesamtalkaloide (0,27% der eingesetzten Samenmenge) wurden an einer Säule aus der ca. 100fachen Menge basischem Aluminiumoxyd «CAMAG» der Aktivität V nach dem Durchlaufverfahren chromatographiert.

Absolutes Chloroform eluierte Agroclavin (0,04%), aus Aceton Krist. vom Smp. 210°. Das Agroclavin, ebenso die nachfolgend isolierten Alkaloide Ergosinin und Ergosin wurden durch Misch-Smp., spez. opt. Drehung, Dünnschichtchromatographie, IR-, UV- und NMR.-Spektren mit authentischem Material identifiziert. Die Elementaranalysen ergaben mit der Theorie gut übereinstimmende Werte.

Chloroform, das 0,25% Methanol enthielt, eluierte anschliessend Ergosinin (0,07%), aus Aceton Krist. vom Smp. 226° (Zers.).

Mit Chloroform, das 0,5% Methanol enthielt, wurde schliesslich Ergosin eluiert (0,05%), aus Essigester Krist. vom Smp. 220° (Zers.).

¹⁾ Die Beschaffung der Samen verdanken wir Herrn Dr. E. SEEBECK. Sie stammen aus Kenya aus der Umgebung von Nairobi und wurden von Herrn P. R. O. BALLY gesammelt und bestimmt. Für seine Hilfe sei ihm bestens gedankt.

SUMMARY

The isolation of ergosine und ergosinine as well as agroclavine from seeds of *Ipomoea argyrophylla* VATKE is described. This is the first case where ergot alkaloids of the peptide type have been found in higher plants.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien
SANDOZ A.G., Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 63. Mitteilung: D. STAUFFACHER & H. TSCHERTER, *Helv.* **47**, 2186 (1964).
 [2] A. HOFMANN & H. TSCHERTER, *Experientia* **16**, 414 (1960); A. HOFMANN, *Planta medica* **9**, 354 (1961); A. HOFMANN & A. CERLETTI, *Deutsche Med. Wochenschrift* **86**, 885 (1961).
 [3] Vgl. A. HOFMANN, «Die Mutterkornalkaloide», Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964.
 [4] W. A. TABER & R. A. HEACOCK, *Canadian J. Microbiol.* **8**, 137 (1962); W. A. TABER, L. C. VINING & R. A. HEACOCK, *Phytochemistry* **2**, 65 (1963); W. A. TABER, R. A. HEACOCK & M. E. MAHON, *Phytochemistry* **2**, 99 (1963); D. GRÖGER, *Flora* **153**, 373 (1963); H. C. BEYERMAN, A. VAN DE LINDE & G. J. HENNING, *Chemisch Weekblad* **59**, 508 (1963); A. H. MARDEROSIAN, R. L. HAUKE & H. W. YOUNGKEN JR., *Economic Botany* **18**, 67 (1964); J. W. HYLIN & D. P. WATSON, *Science* **148**, 499 (1965).

150. Peroxidbildung bei der Autoxydation N²-substituierter Methylhydrazine

von H. Aebi, Beatrice Dewald und Hedi Suter

(25. VI. 65)

In Gegenwart eines geeigneten Katalysators werden Methylhydrazin-Verbindungen bei neutraler Reaktion rasch zum entsprechenden Azoderivat oxydiert, wobei gleichzeitig H₂O₂ bzw. peroxid-äquivalente Produkte (Radikale) entstehen [1]. In einer vorangehenden Arbeit ist die Oxydation verschiedener N²-substituierter Methylhydrazine, speziell solcher mit cytotostatischer Wirkung, unter verschiedenen Versuchsbedingungen manometrisch verfolgt worden [1a]. Dabei hat sich am Beispiel von 1-Methyl-2-[*p*-(isopropyl-carbamoyl)-benzyl]-hydrazin-HCl (= Methylhydrazin I)¹⁾ gezeigt, dass neben verschiedenen Schwermetall-Ionen (z.B. Cu²⁺, Co²⁺, V³⁺, Mn²⁺) auch komplexe Eisenverbindungen (z.B. Fe-EDTA, Ferritin, Myoglobin) recht wirksame Katalysatoren dieses Oxydationsvorganges sind. Da sich unter diesen mehrere befinden, die im Organismus ubiquitär vorkommen, besteht die Möglichkeit, dass auch die *in vivo* auftretende Dehydrogenierung der Methylhydrazine (RAAF-LAUB & SCHWARTZ [2]) wenigstens teilweise auf einer Schwermetall-Katalyse beruht.

Von den bisher untersuchten Katalysatoren der Methylhydrazin-Oxydation weisen die meisten auch eine mehr oder weniger ausgeprägte Katalase- bzw. Peroxidase-Aktivität auf. Zahlreiche Schwermetallverbindungen bewirken – besonders wenn an einen geeigneten Träger adsorbiert – bereits in geringer Konzentration (ca. 10⁻⁷M) eine starke Beschleunigung der H₂O₂-Spaltung («Katalase-Modelle» von KRAUSE [3]).

¹⁾ Markenname NATULAN («Roche»).