

Tableau III. Dosage chromatographique d'un mélange synthétique de Sm-Eu-Gd

Elément	at.-g % donné	at.-g % A	trouvé B	moyenne	erreur relative
Sm	44,30	44,00	44,20	44,10	-0,5%
Eu	12,40	12,05	12,35	12,20	-1,6%
Gd	43,30	43,95	43,45	43,70	+0,9%

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le *Fonds National de la Recherche Scientifique* que nous remercions sincèrement de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Communication précédente: *Helv.* 52, 1847 (1969).
 [2] *J. E. Powell & F. H. Spedding*, *Chem. Engng. Prog. Symp. Series* [24] 55, 101 (1959).
 [3] *B. Tremillon*, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 1621.
 [4] *M. Randin*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1959.
 [5] *M. Randin & G. Brunisholz*, *Helv.* 46, 2107 (1963).
 [6] *G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg*, *Helv.* 37, 937 (1954).
 [7] *J. E. Powell & H. R. Burkholder*, *J. Chromatogr.* 29, 210 (1967).
 [8] *G. Brunisholz & R. Roulet*, *Chimia* 21, 188 (1967); *R. Roulet*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1966.
 [9] *G. Brunisholz & J. P. Quinche*, *Chimia* 13, 331 (1959); *G. Brunisholz & R. Moret*, *Chimia* 15, 313 (1961).

15. Isolierung von (-)-allo-Muscarin aus *Amanita muscaria*

33. Mitteilung über Inhaltsstoffe von Fliegenpilzen¹⁾

von **E. Schleusener** und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4. XII. 69)

Zusammenfassung. Aus Fliegenpilzen (*Amanita muscaria*) wurde (-)-allo-Muscarin isoliert.

In der 30. Mitteilung dieser Reihe [2] wurde der gas-chromatographisch-analytische Nachweis von allo-Muscarin, *epi*-Muscarin und vermutlich *epiallo*-Muscarin in Mutterlaugen von Muscarinpräparaten aus *Amanita muscaria* (*L. ex Fries*) *Hooker* erbracht. Um abzuklären, welcher Antipode im Pilz vorliegt, haben wir nun allo-Muscarin mikropräparativ isoliert:

90 mg Muscarinchlorid-Mutterlaugenpräparat²⁾, in 4 Ansätzen in Pyrexröhrchen bei 200–240°/0,0001 Torr pyrolysiert, ergaben 37 mg ätherlösliche Norbasen, die wir chromatographisch nach dem früher beschriebenen Verfahren [3] an Aluminiumoxid trennten. Fraktion 12 (Benzol + 5% Methanol) ergab 7 mg allo-Normuscarin, das noch 10% einer unbekannteren Verunreinigung, sowie eine Spur *epi*-Normuscarin enthielt. In den Fraktionen 13 und 14 befanden sich 17 mg Normuscarin mit Spuren von allo-Normuscarin.

¹⁾ 32. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Entspricht Probe Nr. 3 aus Tabelle in [2].

Nach Quaternierung mit Methyljodid und 2-maliger Umkristallisation des Salzes aus Aceton-Äther fielen 6,7 mg (–)-*allo*-Muscarinjodid, Smp. 128–129°³); $[\alpha]_D^{22} = -32^\circ$ ($c = 1,1\%$, H₂O) an.

Wir nehmen an, dass diesem Befund Bedeutung für die Diskussion der Biogenese des Muscarins zukommt, sofern es gelingt, die Chiralität der enantiomeren *allo*-Muscarine zu bestimmen. Wir hoffen, darüber später berichten zu können.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 4176) für die finanzielle Hilfe.

Experimentelles. – Die Gas-Chromatographie wurde wie in [2] beschrieben durchgeführt. Pyrolyse: 90 mg in 4 Portionen analog der Vorschrift in [2]. Chromatographie: 37 mg ätherlösliche Norbasen wurden an 10 g Aluminiumoxid (*Woelm*, neutral, deaktiviert mit 0,5 g Wasser) chromatographiert; zuerst eluierte man mit reinem Benzol, hierauf mit Benzol steigenden Mengen Methanol [3]. Fraktion 1 (20 ml Benzol) enthielt 2 mg einer unbekanntes Substanz mit grösserer Retentionszeit als Normuscarin; Fr. 2–4 (je 10 ml Benzol) und Fr. 5–8 (je 5 ml Benzol mit 0,5% Methanol) enthielten keine Norbasen; Fr. 9 (10 ml Benzol mit 1,5% Methanol), Fr. 10 (10 ml Benzol mit 2,5% Methanol) und Fr. 11 (10 ml Benzol mit 5% Methanol) enthielten Spuren von Norbase; Fr. 12 (10 ml Benzol mit 10% Methanol) gab 7 mg *allo*-Normuscarin, das neben einer Spur *epi*-Normuscarin noch 10% Verunreinigung unbekannter Natur enthielt; Fr. 13 und 14 (je 50 ml Benzol mit 10% Methanol) enthielten 17 mg Normuscarin mit verunreinigten, geringen Mengen *allo*-Normuscarin.

(–)-*allo*-Muscarinjodid: Quaternierung des *allo*-Normuscarins mit JCH₃ in Äther; Umkristallisationen aus Aceton-Äther; erhalten wurden 6,7 mg blass-crémefarbene Kriställchen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Fräter-Schröder, R. Good & C. H. Eugster*, *Helv.* 52, 720 (1969).
 [2] *C. H. Eugster & E. Schleusener*, *Helv.* 52, 708 (1969).
 [3] *C. H. Eugster, F. Häfliger, R. Denss & E. Girod*, *Helv.* 41, 205 (1958).
 [4] *C. H. Eugster, F. Häfliger, R. Denss & E. Girod*, *Helv.* 41, 583 (1958); *H. Maekawa, A. Ichihara & T. Matsumoto*, *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 1161 (1965).
 [5] *E. Hardegger, N. Chariatte & N. Halder*, *Helv.* 49, 580 (1966).
 [6] *H. Corrodi, E. Hardegger & F. Kögl*, *Helv.* 40, 2454 (1957).

³) Für rac.-*allo*-Muscarinjodid sind Smp. 131–132° [4] bzw. 171° [5] (Kristallmodifikation?) angegeben; das früher beschriebene Präparat [6] mit Smp. 178° ist kein *allo*-Muscarin.

16. *Russula*-Farbstoffe: Erkennung der roten Hauptkomponenten als dimere Pteridinglykoside; Trennung von Pterinen durch isoelektrische Fokussierung in einem pH-Saccharose-Gradienten

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von **C. H. Eugster, E. F. Frauenfelder²⁾** und **H. Koch³⁾**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4. XII. 69)

Summary. The genus *Russula* is rich in colourless, yellow and red pteridine derivatives. The main dyestuffs of the pileus of the red species (*R. emetica*, *badia*, *sardonina*, *obscura*, *paludosa*) are

¹⁾ Erstmals vorgetragen von C.H.E. am 30.7.1969 an der Gordon Research Conference on Steroids and other Natural Products; New Hampton, N.H. USA. – Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Dissertation *Frauenfelder* [1].

³⁾ Diplomarbeit *H. Koch*, Universität Zürich, voraussichtlich 1970.