

- [18] *P. St. Janiak, E. K. Weiss, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **46**, 374 (1963).
[19] *T. Reichstein*, *Naturwissenschaften* **54**, 53 (1967), u. frühere Lit. daselbst.
[20] *K. Meyer*, *Helv.* **29**, 718 (1946); *A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 76 (1950).
[21] *A. Aebi & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1013 (1950).
[22] a) *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 465 (1950); b) *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 522 (1950); c) *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 98 (1955).
[23] *H. Fuhrer, R. F. Zürcher & T. Reichstein*, *Helv.* **52**, 616 (1969).
[24] *C. Mannich & G. Siewert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 737 (1942).
[25] *H. Kiliani*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2866 (1930).
[26] *S. M. Partridge*, *Nature* **164**, 433 (1949).
[27] *F. Brüscheweiler, W. Stöcklin, K. Stöckel & T. Reichstein*, *Helv.* **52**, 2086 (1969); *F. Brüscheweiler, K. Stöckel & T. Reichstein*, *Helv.* **52**, 2276 (1969).
[28] *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, *Discuss. Trans. Farady Soc.* **1949**, 305.
[29] *G. M. Barton, R. S. Evans & J. A. F. Gardner*, *Nature* **170**, 249 (1952).

147. Eine Abfangmethode zum Nachweis kurzlebiger Carbenium-Ionen in stark sauren Reaktionsmedien

von **H. Bosshard, M. E. Baumann** und **G. Schetty**

Wissenschaftliche Laboratorien der *J. R. Geigy AG*, Basel

(22. V. 70)

Summary. In a new approach, unstable carbenium ions produced in strong protic media could be trapped by thioethers yielding sulfonium compounds. The method has successfully been applied to the rearrangement reactions of *sec*-butyl alcohol and pinacol, where carbenium ions could be trapped before their rearrangement.

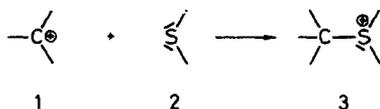
In the case of the pinacol-pinacon rearrangement the carbenium ion **13** has already been discussed but for the first time its existence is proved.

Since compound **16** has been found, a new mechanism for the pinacol-pinacon rearrangement is postulated starting with diprotonated pinacol.

Wo immer bei Reaktionsabläufen intermediäre Carbenium-Ionen postuliert werden, stellt sich die Frage nach deren Nachweis. Die bisher bekannten Abfangreaktionen mit starken Nucleophilen wie Azid-, Rhodanid- oder Thiophenolat-Ionen sind nur in annähernd neutralen Lösungen verwendbar, womit der für die Erzeugung von Carbenium-Ionen wichtigste Bereich, in stark sauren Medien, entfällt [1] [2].

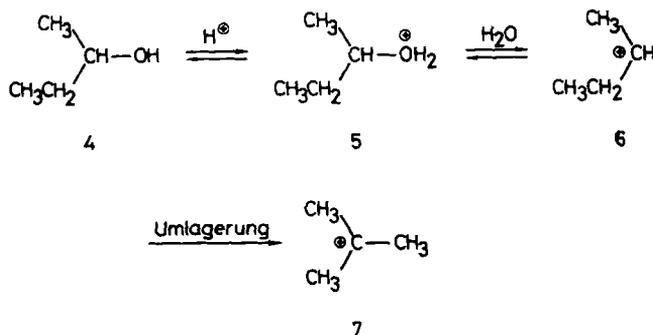
Ausserdem greifen diese Reagenzien oft in den Reaktionsmechanismus ein und verschieben eine Carbenium-Ionen (S_N1)-Reaktion in eine Synchron-Reaktion (S_N2). In neuester Zeit wurde die Kernresonanzspektroskopie erfolgreich zur Untersuchung von Carbenium-Ionen eingesetzt, besonders nach dem von *Olah et al.* beschriebenen Verfahren (vgl. z. B. [3]). Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode setzt jedoch eine verhältnismässig hohe Carbenium-Ionen-Konzentration voraus, welche nur bei Anwendung ungewöhnlich starker Säuren wie $\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$ erreicht wird [3]. Damit gelangt man jedoch weit ausserhalb des Bereichs der Protonenaktivität, welche effektiv bei den zu untersuchenden Reaktionen vorhanden ist bzw. präparativ verwendet wird. Die Methode versagt ausserdem im Falle der Untersuchung von Carbenium-Ionen, welche sich sehr rasch umlagern (vgl. z. B. [3] und [4]).

Im folgenden berichten wir über eine Methode, die, auf einer neuen Reaktion beruhend, sehr kurzlebige Carbenium-Ionen nahezu quantitativ bei Raumtemperatur und unter den praktisch verwendeten Protonierungsbedingungen abzufangen ermöglicht. Wir haben gefunden, dass sich Alkene, Alkine, sekundäre und tertiäre Alkohole sowie Chinone in stark protischen Mitteln (insbesondere Schwefel- oder Phosphorsäure) mit Thioäthern glatt zu Alkan-, Alken- und Hydrochinonsulfonium-Verbindungen umsetzen¹⁾. Aus einer grossen Zahl von solchen Reaktionen konnten wir schliessen, dass ausnahmslos die dem erwarteten Carbenium-Ion entsprechenden²⁾, meist stabilen und daher gut charakterisierbaren Sulfoniumverbindungen erhalten werden. Die Reaktion entspricht formal einer Stabilisierung des Carbenium-Ions durch Übertritt der positiven Ladung vom Kohlenstoff- auf das Schwefelatom (Reaktionsfolge **1** bis **3**).



Es lag nahe, diese Umsetzung als Abfangreaktion für kurzlebige, intermediäre Carbenium-Ionen einzusetzen und damit als Hilfsmittel zur Abklärung von Reaktionsmechanismen zu benützen. Mit dieser Formulierung soll nichts ausgesagt werden über die genaueren Verhältnisse des Reaktionsmechanismus bzw. über dessen Stellung innerhalb der Grenzfälle S_N1 und S_N2 .

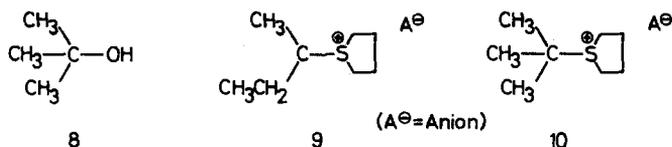
Als Beispiele zur Prüfung unserer Methode an umlagerungsfähigen Carbenium-Ionen wählten wir die genau untersuchte Protonierungsreaktion von *sec*-Butanol (**4**) sowie die Pinakolumlagerung, da hier die Grenzen der NMR.-spektroskopischen Untersuchungsmethode besonders deutlich werden. *Olah et al.* [3] untersuchten die Reaktionsfolge **4** \rightarrow **7** mittels NMR.-Spektroskopie bei -60° , konnten jedoch das sekundäre Butyl-Kation (**6**) nicht beobachten, sondern ausschliesslich das durch dessen Umlagerung entstandene *t*-Butyl-Kation (**7**). *Saunders et al.* [5] gelang der Nachweis von **6** dadurch, dass sie dieselbe Untersuchung bei -110° durchführten. Beide Autorengruppen beobachteten die hohe Umlagerungsgeschwindigkeit von **6** \rightarrow **7** bei -100° überschreitenden Temperaturen.



1) Der Gegenstand, über den in einer späteren Mitteilung eingehend berichtet werden soll, ist von der *J. R. Geigy AG* zum Patent angemeldet worden.

2) Vgl. dazu über die Protonierung von Neutralkolekeln [2], S. 53.

Ob **6** tatsächlich vor seiner Umlagerung mit Hilfe unserer Reaktion abgefangen werden kann, musste aus dem Vergleich des Reaktionsproduktes aus **4** mit jenem aus dem *t*-Butanol (**8**), welches zwangsläufig die *t*-Butyl-sulfoniumverbindung **10** sein muss, hervorgehen.



Beim Umsetzen der beiden Alkohole mit dem als Nucleophil besonders geeigneten Tetrahydrothiophen in 80-proz. Schwefelsäure³⁾ bei 35–40° wurden tatsächlich *zwei* Sulfoniumverbindungen erhalten, die sich bei gleicher Bruttozusammensetzung ihrer schwerlöslichen Tetrarhodanoto-diammino-chromiate (Reineckate) **9** und **10** ($A^{\ominus} = [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^{\ominus}$) durch stark voneinander abweichende Schmelzpunkte unterschieden. Damit war schon sehr wahrscheinlich gemacht, dass beim Umsetzen von *sec*-Butanol tatsächlich das Ion **6** unter Bildung von **9** abgefangen worden war. Der eindeutige Strukturbeweis der neuen Verbindungen wurde mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie erbracht (Fig. 1). Das primär gebildete Carbenium-Ion **6** wurde

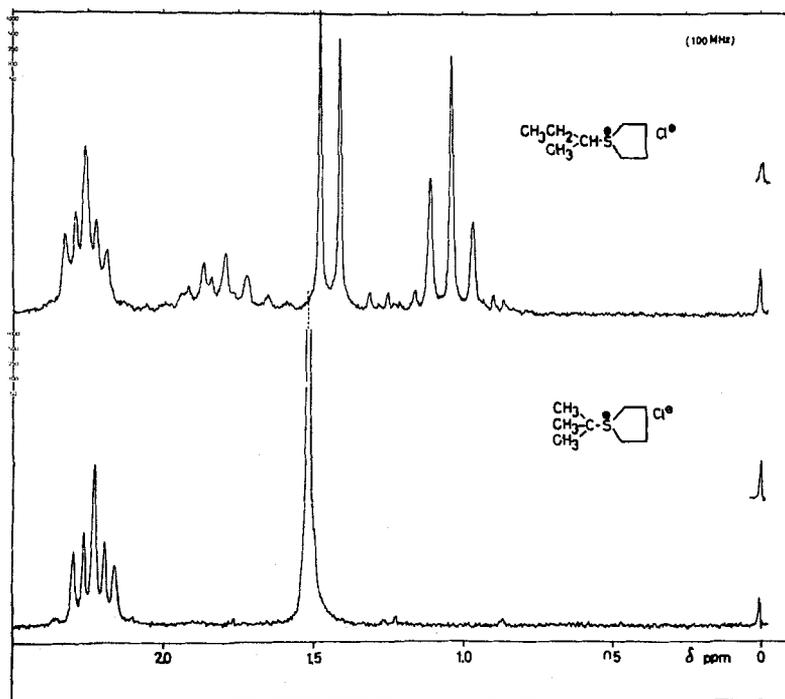
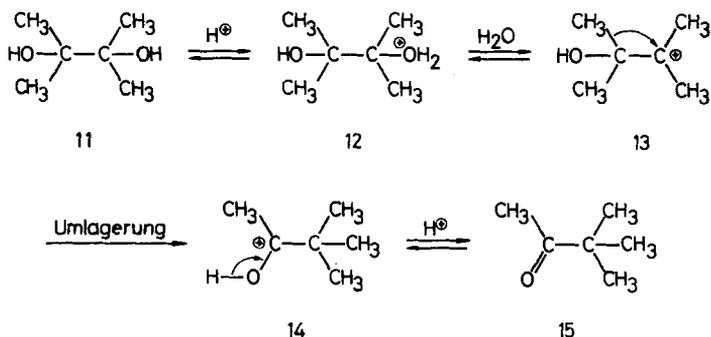


Fig. 1. NMR.-Spektren von **9** (oben) und **10** (unten) in D_2O
(Besprechung im experimentellen Teil)

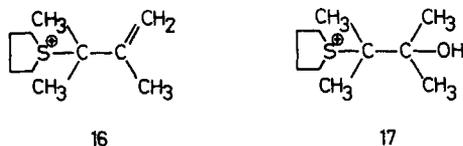
³⁾ Über Umlagerungen der vier isomeren Butanole in Schwefelsäure vgl. *Calkins et al.* [6].

quantitativ vor seiner Umlagerung zu **7** abgefangen. Dies ergibt sich aus dem vollständigen Fehlen des der *t*-Butylgruppe entsprechenden Singulets bei $\delta = 1,52$ ppm im NMR.-Spektrum des ungereinigten Reaktionsproduktes **9**.

Diese eindeutigen Ergebnisse ermutigten zum Versuch, den Mechanismus der Pinakol-Pinakon-Umlagerung⁴⁾, wie er von *Bunton* [7] [8] formuliert worden ist (vgl. Reaktionsfolge **11** bis **15**), mit Hilfe unserer Methode zu untersuchen, insbesondere das bisher nicht nachgewiesene Carbenium-Ion **13** abzufangen.



Olah et al. [9] gelang es infolge des äusserst raschen Reaktionsablaufs nicht, irgendwelche Zwischenstufen zu erkennen. Unsere Umsetzung von Pinakol (**11**) in 70-proz. Schwefelsäure in Gegenwart von Tetrahydrothiophen ergab überraschenderweise zwei Sulfoniumverbindungen als Abfangprodukte intermediärer Carbenium-Ionen, welchen gemäss den NMR.-Spektren (vgl. Fig. 2) und Analyse die Konstitutionen **16** und **17** zukommen.



16 konnte als kristallisiertes Pikrat in reiner Form erhalten werden. Dagegen wurde die viel leichter lösliche Verbindung **17** zu Pinakol (**11**) hydrolysiert beim Versuch, sie durch Einengen der Mutterlauge zu isolieren. **16** und **17** bilden sich unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Säurekonzentration, Temperatur, Reaktionsdauer) immer im Mengenverhältnis von ca. 2:1 (durch NMR.-Spektroskopie festgestellt). Diese Tatsache, sowie die leichte Überführbarkeit von **17** in **11** sprechen gegen die Entstehung von **16** aus **17** durch Eliminierung von Wasser.

Damit konnte auch bei dieser bekanntermassen äusserst rasch ablaufenden Umlagerung⁵⁾ das primär gebildete Carbenium-Ion abgefangen werden, wobei das Entstehen von Verbindung **17** als Abfangprodukt des Ions **13** mit dem von *Bunton* vorgeschlagenen Mechanismus **11** bis **15** zu vereinbaren ist. Die Entstehung von **16** lässt sich jedoch damit nicht ohne weiteres erklären.

⁴⁾ Anstelle der irreführenden alten Nomenklatur gebrauchen wir die Bezeichnungen nach dem Vorschlag von *Bunton* [7].

⁵⁾ Vgl. hierzu *Olah* [4] sowie *Benjamin et al.* [9].

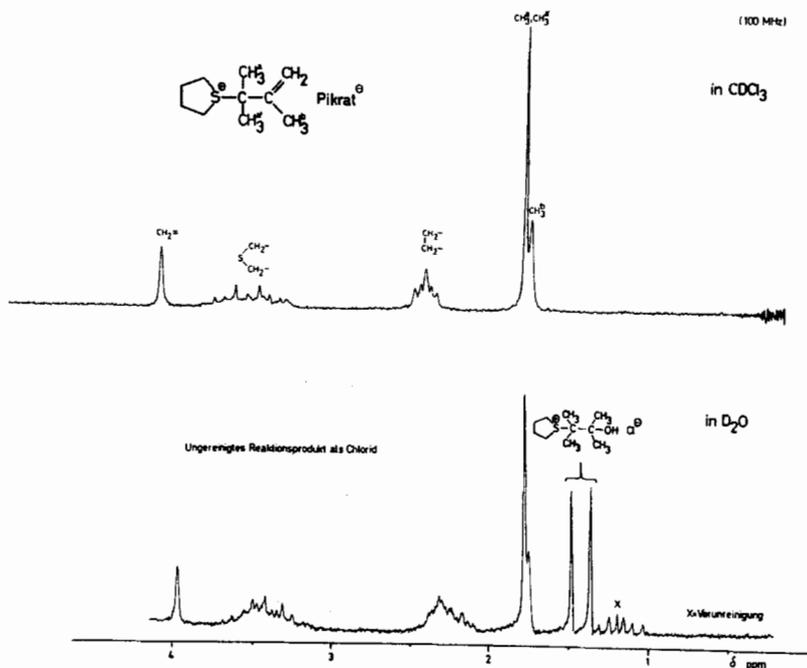
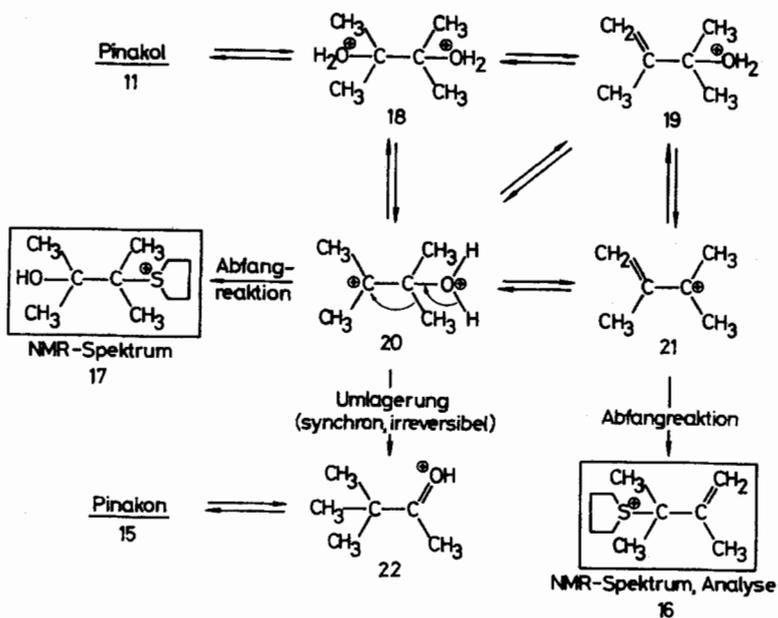
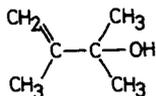


Fig. 2. NMR.-Spektren von **16** (oben) sowie des ungereinigten Reaktionsproduktes (unten) als Gemisch von **16** und **17**



Bei den bisher postulierten Mechanismen der Pinakolumlagerung wird trotz der verwendeten, stark protischen Reaktionsmittel (z. B. konz. Schwefelsäure) durchwegs nur eine Monoprotonierung des Pinakols zu **12** angenommen. Eine Messung des Protonierungsgrades des Pinakols ist jedoch wegen der raschen Umlagerung nicht möglich. Wir bestimmten deshalb den Protonierungsgrad des chemisch ähnlichen, jedoch nicht umlagerungsfähigen Äthylenglykols in 100-proz. Schwefelsäure kryoskopisch nach *Hantzsch, Ingold & Gillespie* [10] und fanden einen Faktor γ von 4,4. Dies entspricht einer vollständigen Diprotonierung mit teilweiser Folgereaktion (vermutlich Wasserabspaltung zum Carbenium-Ion). Aus diesen Ergebnissen muss geschlossen werden, dass auch die bei Pinakol in stark protischen Mitteln ablaufenden Reaktionen von der diprotonierten Stufe **18** ausgehen, die dann direkt über **20** oder über die Zwischenstufen **19** und **21** zu Pinakon (**15**) führen.

Die Annahme der Gleichgewichte $21 \rightleftharpoons 20$ bzw. $21 \rightleftharpoons 19 \rightleftharpoons 20$ wird wesentlich durch eine Beobachtung von *Ogloblin* [11] gestützt, welcher durch Behandeln des der Verbindung **19** entsprechenden 2,3-Dimethylbuten-(1)-ols-(3) (**23**) mit starker Säure Pinakon (**15**) erhielt.



23

Da es uns in erster Linie darum ging, die neue Methode durch Bestätigung bekannter Fakten zu erproben, lag es nicht in unserer Absicht, die Einzelheiten der Pinakolumlagerung zu untersuchen. Unerwartet ergaben sich hierbei jedoch die neuen Gesichtspunkte, welche im Reaktionsschema **11** bis **22** berücksichtigt sind und zur Diskussion gestellt werden. Die von uns untersuchten Beispiele zeigen, dass die neue Abfangmethode den Nachweis von instabilen, insbesondere von sich rasch umlagernden Carbenium-Ionen in stark protischem Reaktionsmedium auch in Fällen gestattet, wo die bisher bekannten Untersuchungsmethoden versagten. Ob, und gegebenenfalls wie weit hierbei die Lebensdauer des untersuchten Carbenium-Ion-Zustandes durch die Einwirkung des Nucleophils verändert wird, konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht abgeklärt werden. Die Ausbildung eines reinen S_N2 -Mechanismus erscheint aber, insbesondere bei den Fällen der tertiären Alkohole, unwahrscheinlich.

Experimentelles. – *Sulfoniumverbindung 9* ($A^\ominus = Cl^\ominus$). 7,4 g (0,1 Mol) *sec*-Butanol, gemischt mit 8,8 g (0,1 Mol) Thiophan wurden innert 1 Std. bei 35–40° unter Rühren in eine Mischung von 60 ml 80-proz. Schwefelsäure und 4,4 g Thiophan (0,05 Mol) getropft. Nach weiteren 30 Min. wurde mit Eis auf 300 ml verdünnt und das überschüssige Thiophan mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wurde durch langsame Zugabe einer Calciumhydroxid-Suspension bei 0° bis 10° der pH-Wert auf 3,0 erhöht, vom $CaSO_4$ abfiltriert, das Filtrat mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und im Rotationsverdampfer im Vakuum bei ca. 30° eingeeengt. Nochmaliges Abfiltrieren von etwas $CaSO_4$, Eindampfen zur Trockne und 24 Std. Trocknen bei Raumtemperatur/0,01 Torr über P_2O_5 ergaben 9,5 g **9** als dickflüssiges Öl. NMR. (100 MHz, D_2O , Tetramethylsilan als interner Standard): Ausschnitt vgl. Fig. 1; Signale (δ -Werte in ppm): 1,04 (*t*, 3H, CH_3-CH_2-), 1,8 (*m*, 2H, CH_3-CH_2-), 1,45 (*d*, 3H, CH_3-), 2,32 (*m*, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 3,5 (*m*, 4H, $-CH_2-\overset{\oplus}{S}-CH_2-$), 3,0 (*m*, 1H, $>\overset{\oplus}{S}-CH<$). (Das gemessene Integrationsverhältnis der Signale δ 1,45 und δ 1,04 beträgt 2,90 zu 3,00.)

Reineckat von 9 ($A^\ominus = [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^\ominus$). Eine Probe der ausgeätherten schwefelsauren Lösung von **9** wurde mit frisch bereiteter, wässriger Reinecksalz-Lösung versetzt, der Nieder-

schlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, dreimal aus Aceton-Wasser (6:4) umkristallisiert und bei 60°/12 Torr getrocknet. Smp. 165° (Zers.).

$C_{12}H_{23}CrN_6S_5$	Ber. C 31,08	H 5,00	N 18,12	S 34,58%
(463,7)	Gef. „ 31,4	„ 5,0	„ 18,2	„ 34,5%

Sulfoniumverbindung 10, ($A^\ominus = Cl^\ominus$). Analog dargestellt wie **9**, aber unter Verwendung von *t*-Butanol, Ausbeute 13,0 g. Die Verbindung ist unbeständiger als **9** und gelangte daher unmittelbar nach der Trocknung zur Messung. NMR. (100 MHz, D_2O , Tetramethylsilan als interner Standard): Ausschnitt vgl. Fig. 1; Signale (δ -Werte in ppm): 1,52 (*s*, 9H, $(CH_3)_3C$), 2,26 (*m*, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 3,5 (*m*, 4H, $-CH_2-\overset{\oplus}{S}-CH_2-$).

Reineckat von 10, $A^\ominus = [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^\ominus$. Dargestellt analog dem Reineckat von **9**, umkristallisiert aus Aceton-Wasser (4:1) und Äthanol-Wasser (9:1). Kein Smp., zersetzt sich langsam oberhalb 168°.

$C_{12}H_{23}CrN_6S_5$	Ber. C 31,08	H 5,00	N 18,12	S 34,58%
(463,7)	Gef. „ 31,3	„ 4,9	„ 18,0	„ 34,4%

Sulfoniumverbindungen 16 + 17 (Abfangprodukte als Chloride). Zu 2,2 g (0,025 Mol) Thiophan und 20 ml 70-proz. Schwefelsäure wurde unter starkem Rühren bei Raumtemperatur innert 15 Min. eine Lösung von 6,0 g (0,05 Mol) Pinakol in 4,5 g (0,05 Mol) Thiophan getropft. Nach 14 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde die erhaltene Emulsion mit 100 g Eis verdünnt und von wasserunlöslichen Anteilen durch dreimaliges Extrahieren mit Chloroform befreit. (Nach gas-chromatographischer Analyse enthielt der Extrakt 40% Pinakon neben 53% Thiophan.) Die wässrige, schwefelsaure Phase wurde unter Kühlung durch langsame Zugabe von Calciumhydroxid-Suspension auf pH 6 gestellt, vom ausgefallenen Calciumsulfat abfiltriert, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt, im Rotationsverdampfer bei 30° eingengt, nochmals von ausgefallenem Calciumsulfat filtriert, abgedampft und der Rückstand 14 Std. bei Raumtemperatur/0,01 Torr getrocknet: 3,4 g. NMR. (D_2O ; Fig. 2): Signale bei $\delta = 1,37$ (*s*, 6H $(CH_3)_2COH$), 1,50 (*s*, 6H, $(CH_3)_2CS^\ominus$), 1,75 (*s*, 3H, $=\overset{\oplus}{C}H_3$), 1,79 (*s*, 6H, $>S^\oplus-C(CH_3)_2-\llcorner$), 2,32 (*m*, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 3,43 (*m*, 4H, $-CH_2-\overset{\oplus}{S}-CH_2-$) und 3,97 ppm (*s*, 2H, $=CH_2$).

Reineckat von 16. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung der Sulfoniumchloride **16 + 17** mit frisch hergestellter wässriger Reineckesalz-Lösung wurde das Reineckat ausgefällt, das abfiltriert und zweimal aus 60-proz. Aceton umkristallisiert wurde. Smp. 135° (Zers.).

$C_{14}H_{25}CrN_6S_5$	Ber. C 34,34	H 5,15	N 17,16	S 32,74%
(489,7)	Gef. „ 34,29	„ 4,96	„ 17,19	„ 32,32%

Pikrat von 16. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung der Sulfoniumchloride **16 + 17** mit wässriger Pikrinsäure-Lösung⁶⁾. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol grobe, hellgelbe Kristalle, Smp. 96–97°. NMR. ($CDCl_3$; Fig. 2): Signale bei $\delta = 1,77$ (*s*, 3H, $=\overset{\oplus}{C}H_3$)⁷⁾, 1,81 (*s*, 6H, $(CH_3)_2CS^\ominus$), 2,34 (*m*, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 3,55 (*m*, 4H, $CH_2-\overset{\oplus}{S}-CH_2$) und 4,08 ppm (*s*, 2H, $=CH_2$)⁷⁾.

$C_{16}H_{28}N_3O_8S$	Ber. C 48,11	H 5,30	N 10,52	S 8,03%
(417,4)	Gef. „ 48,06	„ 5,38	„ 10,51	„ 8,27%

Messung der Protonierung von Äthylenglykol. Eine Mischung von 200 g 100-proz. Schwefelsäure, Smp. 10,1°, und 1,240 g (0,02 Mol) Äthylenglykol⁸⁾ schmilzt bei 7,4°. Aus der Smp.-Depression von 2,7° errechnet sich der Faktor $\gamma = 4,4 \pm 5\%$ ⁹⁾; bei vollständiger Diprotonierung ohne Folgereaktionen berechnet sich $\gamma = 3$.

- 6) Beim Aufarbeiten der Mutterlauge konnte NMR.-spektroskopisch Pinakol (**11**) nachgewiesen werden, welches vorher nicht vorhanden war, demnach durch Hydrolyse von **17** entstanden sein musste.
- 7) Weitreichende Kopplung nachgewiesen durch Doppelresonanz.
- 8) Qualität «Merck, zur Analyse», Gehalt >99%.
- 9) Unter der Annahme einer Smp.-Depression von 0,612° für eine 0,1M-Lösung [10].

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr Dr. *H. Wagner*) und die NMR.-Spektren den Herren Dr. *H. Sauter* und Dr. *K. von Bredow* der Gruppe Spektroskopie (Leitung Herr Dr. *H. Fritz*) unserer Abteilung Physik.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *L. C. Bateman, E. D. Hughes & C. K. Ingold*, J. chem. Soc. 1940, 974.
 [2] *L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold & N. A. Taher*, J. chem. Soc. 1940, 979;
D. Bethell & V. Gold, «Carbenium Ions», Kapitel: Trapping of Carbenium Ions, S. 37, Academic Press, London–New York 1967.
 [3] *G. A. Olah, J. Sommer & E. Namanworth*, J. Amer. chem. Soc. 89, 3976 (1967).
 [4] *G. A. Olah & J. Sommer*, J. Amer. chem. Soc. 90, 927 (1968).
 [5] *M. Saunders, E. L. Hagen & J. Rosenfeld*, J. Amer. chem. Soc. 90, 6882–84 (1968).
 [6] *W. H. Calkins & T. D. Stewart*, J. Amer. chem. Soc. 71, 4144–45 (1949).
 [7] *C. A. Bunton, T. Hadwick, D. R. Llewellyn & Y. Pocker*, J. chem. Soc. 1958, 403.
 [8] *C. J. Collins*, Quart. Rev. 14, 357 (1960).
 [9] *B. M. Benjamin, H. J. Schaeffer & C. J. Collins*, J. Amer. chem. Soc. 79, 6160 (1957).
 [10] *A. Hantzsch*, Z. physik. Chem. 61, 257 (1907); *R. J. Gillespie* in «Carbenium Ions», Vol. I, Kap. 3, herausgegeben von *G. A. Olah & P. von R. Schleyer*, Interscience Publishers, New York 1968.
 [11] *Ogloblin*, Ž. obšč. Ch. 18, 2155 (1948).

148. Synthese von Ergonin und Ergoptin, zweier Mutterkornalkaloid-Analoga der Ergoxin-Gruppe

72. Mitteilung über Mutterkornalkaloide [1]

von **P. Stütz**, **P. A. Stadler** und **A. Hofmann**

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien *Sandoz AG*, Basel

(1. VI. 70)

Summary. The syntheses of ergonine and ergoptine, two new analogues of ergot alkaloids possessing the stereochemistry of the already known peptide type alkaloids, are described. The synthetic pathway corresponds to that used already for the synthesis of the natural ergot peptide alkaloids.

In der Systematik der natürlichen Mutterkorn-Peptidalkaloide kennt man bis jetzt folgende drei Strukturtypen (s. Formelschema):

Formelschema

