



So vermag denn, soweit ich sehe, der hier entwickelte Mechanismus der negativen Katalyse die Reaktionskettenauffassung zu ersetzen; letztere scheint mir bei *thermischen* Autoxydationsvorgängen kaum aufrecht gehalten werden zu können²⁷, ungeachtet des Umstandes, daß negative Katalyse für Vorliegen von Kettenreaktionen — in Zusammenhang mit Kettenabbruch — geradezu als charakteristisch, ja als beweisend angesehen worden ist²⁸.

Rückblickend wird man erkennen, wie außerordentlich verschlungen das Reaktionenspiel ist, das Autoxydationsvorgänge aufweisen; wenn auch die vorstehend entwickelte Theorie an Erfahrungen am Sauerstoff-Sulfit-System recht gut gestützt erscheint, so wird diese doch erst bei starker Erweiterung des experimentellen Materials im erforderlichen Umfange geprüft werden können.

Über zwei neue Peptid-Alkaloide aus Mutterkorn.

(Kurze Mitteilung.)

Von

M. Pöhm.

Aus dem Chemischen Laboratorium der pharm.-chem. Fabrik A. v. Waldheim, Wien.

(Eingelangt am 6. Mai 1954.)

In den Sklerotien von *Claviceps lit.* KAW. konnten zwei neue Alkaloide papierchromatographisch aufgefunden und für sie eine den bekannten Peptidalkaloiden des Mutterkorns analoge Konstitution wahrscheinlich gemacht werden.

Das handelsübliche Mutterkorn wird von dem Pilz *Claviceps purp.* TUL. parasitisch auf Roggen gebildet. Es enthält neben den sogenannten

²⁷ Ist z. B. in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen



die einleitende Reaktion, was sehr wahrscheinlich ist, so kann, wie gelegentlich diskutiert wurde, im gleichen System die Gegenreaktion für Kettenabbruch offenbar nicht verantwortlich gemacht werden.

²⁸ Siehe z. B. *R. C. Haring* und *J. H. Walton*, *J. Physic. Chem.* **37**, 133 (1933); *E. H. Baker*, *J. Appl. Chem. London* **3**, 323 (1953); diese Arbeiten betreffen Autoxydation von Stannosalz und zwar insbesondere auch das Ausmaß der verzögernden Wirksamkeit zugesetzter Fremdstoffe (Inhibitoren).

wasserlöslichen Alkaloiden eine Reihe von Peptidalkaloiden, deren Konstitution von *Stoll*, *Hofmann* und *Petrzilka*¹ sichergestellt werden konnte. Mit Hilfe papierchromatographischer Methoden können diese Alkaloide (Ergotamin, Ergosin, Ergocristin, Ergocornin, Ergokryptin und deren rechtsdrehende Isomere Ergotaminin, Ergosinin usw.) nebeneinander nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden².

Bei der papierchromatographischen Untersuchung der Alkaloide aus Sklerotien von *Claviceps lit. KAW.*³, ein parasitisch auf *Elymus mollis* vorkommender Pilz, erhielten wir acht Fluoreszenzflecke. Vier davon konnten als die bekannten Alkaloide Ergosin und Ergokryptin und ihre durch sterische Umlagerung entstandenen Isomere identifiziert werden. Diese beiden Alkaloide wurden auch von *Tanaka* und *Sugawa* als Inhaltsstoffe des auf *Elymus mollis* TRIN. wachsenden Mutterkorns angegeben⁴. Die vier anderen Flecke kommen wahrscheinlich zwei bisher unbekanntem Alkaloiden und ihren bei der Aufarbeitung der Droge gebildeten Epimeren zu, für welche wir die Namen Ergohexin (Ergohexinin) und Ergoheptin (Ergoheptinin) vorschlagen. Die neuen Alkaloide gaben nach ihrer papierchromatographischen Abtrennung wie die Lysergsäure und deren Derivate die Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Schwefelsäure^{5, 6}. Das Ergohexin zeigte die für die Ergotamingruppe charakteristische Verteilung zwischen wäßrigen Pufferlösungen und organischen Lösungsmitteln⁷, das Ergoheptin die für die Ergotoxingruppe charakteristischen Eigenschaften.

Mit Hilfe der Reaktion mit dem p-Dimethylaminobenzaldehyd bestimmten wir in bekannter Weise auch die Menge der papierchromatographisch getrennten Lysergsäurederivate in dem obigen Mutterkorn und fanden: Ergosin 0,13%, Ergokryptin 0,70%, Ergohexin 0,01% und Ergoheptin 0,06%. Ergotamin, Ergocristin und Ergocornin konnten in diesem Mutterkorn nicht nachgewiesen werden. Sobald wir eine größere Menge obigen Mutterkorns zur Verfügung haben, werden wir versuchen, die neuen papierchromatographisch entdeckten Substanzen rein darzustellen.

Bei der Säurespaltung der neuen papierchromatographisch abgetrennten und aus dem Papier extrahierten Alkaloide erhielten wir neben

¹ Helv. Chim. Acta **34**, 1544 (1951).

² *M. Pöhm* und *L. Fuchs*, Naturwiss. **40**, 244 (1953); **41**, 63 (1954).

³ Für die freundliche Überlassung danken wir Herrn Dr. *T. Kawatani*, Saitama-ken, Japan, bestens.

⁴ J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 620 (1952).

⁵ *M. Pöhm*, Arch. Pharmaz. **286**, 509 (1953).

⁶ *M. Pöhm*, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Wirt. Österr. **7**, 121 (1953).

⁷ *H. Hellberg*, Farm. Revy **50**, 17 (1951); **52**, 535 (1953).

³Prolin eine unbekannte und in der Natur anscheinend bisher noch nie aufgefundene Aminosäure, die papierchromatographisch charakterisiert

Tabelle 1. R_f -Werte von Aminosäuren auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 a bei 20° C. Absteigende Arbeitsweise.

Lösungsmittelgemische	Prolin	Valin	Leucin	Phenylalanin	Aminosäure aus Ergohexin und Ergoheptin
n-Butanol : Eisessig : Wasser, 4 : 1 : 5 . . .	0,33	0,48	0,64	0,58	0,75
n-Butanol : Benzylalkohol : Eisessig : Wasser, 2 : 2 : 1 : 5	0,29	0,38	0,58	0,62	0,69
n-Butanol : Benzylalkohol : Wasser, 1 : 1 : 2	0,11	0,15	0,30	0,39	0,50

wurde (Tabelle 1). Die Ninhydrinreaktion der neuen Aminosäure ist purpur. Bei der Säurespaltung der bisher bekannten Peptidalkaloide des Mutterkorns werden die Aminosäuren Prolin, Valin, Leucin und Phenylalanin erhalten; durch papierchromatographische Bestimmung des Mengenverhältnisses der drei letztgenannten Aminosäuren in Alkaloidhydrolysaten können auf die Zusammensetzung von Mutterkornalkaloidgemischen gewisse Rückschlüsse gezogen werden^{8, 9}.

Auf Grund obiger Befunde nehmen wir als wahrscheinlich an, daß den beiden neuen Alkaloiden eine den bekannten Peptidalkaloiden des Mutterkornes analoge Konstitution zukommt. Die bei der hydrolytischen Spaltung erhältliche Aminosäure wird durch Vergleich mit synthetisch hergestellten Verbindungen zu identifizieren versucht werden.

Die Identität von Pelletierin mit Isopelletierin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky und R. Höllinger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. Juni 1954.)

Wie wir in einer vor 2 Jahren erschienenen Veröffentlichung¹ mitgeteilt haben, fanden wir bei einer erneuten Untersuchung der Alkaloide der Granatapfelbaumrinde, daß darin das Isopelletierin in weit größerer

⁸ G. E. Foster, J. Macdonald und T. S. G. Jones, J. Pharmac. Pharmacol. 1, 802 (1949).

⁹ L. Fuchs und M. Pöhm, Scient. Pharmaceut. 19, 232 (1951).

¹ F. Galinovsky und O. Vogl, Mh. Chem. 83, 1055 (1952). Dort weitere Literaturangaben.