

Mit Hilfe der UV.-Spektren¹⁾ gelingt der quantitative Nachweis von Verbindungen mit zum Phenylrest oder der Carboxylgruppe konjugierter Doppelbindung in Gemischen mit Körpern ohne diese Konjugation. Diese Methode wurde von uns angewandt zur Reinheitsbestimmung von Phenyl-cyclohexyl-oxy-essigsäure-diäthylaminoäthylester. Sein Hydrochlorid Ib zeigt das typische UV.-Absorptionsspektrum aromatischer Systeme mit mehreren schmalen Banden im Gebiet von 250—270 $m\mu$ (Fig. 1, Kurve a, und Fig. 2). Die Teilbande bei 258 $m\mu$ besitzt ein ϵ_{\max} von 250 ± 3 . Im Hydrochlorid von IVb hingegen tritt die charakteristische Absorptionsbande²⁾, ähnlich der des Styrols, bei 234 $m\mu$ mit einem $\epsilon_{\max} = 11430 \pm 100$ (Fig. 1, Kurve b) auf. Gemische dieser beiden Hydrochloride zeigen durch Überlagerung der entsprechenden Absorptionskurven ein auffallendes Ansteigen des Maximums bei 258 $m\mu$ (Fig. 2). Dieser Umstand bildet ein gutes Reinheitskriterium für Salze von Ib, indem es gelingt, schon 0,3-proz. Verunreinigungen durch IVb exakt zu erfassen und dadurch die Genauigkeit der üblichen Analysenmethoden (Elementaranalyse, Schmelzpunkte) um etwa eine Zehnerpotenz zu verbessern.

Zusammenfassung.

In Erweiterung früherer Arbeiten über spasmolytisch wirksame Substanzen wurden einige cycloaliphatisch substituierte Essigsäuren mit Doppelbindung in verschiedenen Stellungen sowie ihre basischen Ester beschrieben.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.
Pharmazeutische Abteilung.

255. Über gelbe Farbstoffe im Mutterkorn.

11. Mitteilung über antibakterielle Stoffe³⁾

von A. Stoll, J. Renz und A. Brack.

(27. VIII. 52.)

Das Mutterkorn enthält gelbe Farbstoffe in Mengen von 1—2 % seines Gewichtes. Sie sind den Bearbeitern dieser Droge schon seit längerer Zeit aufgefallen, und es wurden denn auch neben vorwiegend amorphen Fraktionen bereits verschiedene kristallisierte Präparate gewonnen. Da sie von saurer Natur und im allgemeinen schwerlöslich sind, bereitete ihre Isolierung aus der Droge keine besonderen Schwierigkeiten. Die einzelnen Farbstoffe unterscheiden sich nur wenig voneinander; massgebend für ihre Identifizierung waren bisher vor allem die Löslichkeit, die Kristallformen und die Schmelzpunkte.

¹⁾ Für die Aufnahme der UV.-Spektren und deren Diskussion möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. R. Rometsch bestens danken.

²⁾ Vgl. z.B. Jackmann & Nachod, Am. Soc. **72**, 716 (1950): Phenyl-cyclohexyldien-acetonitril: $\lambda = 242 m\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 4$.

³⁾ 10. Mitteilung, Helv. **34**, 862 (1951).

Der erste Farbstoff aus Mutterkorn, der kristallisiert erhalten werden konnte, war das Sclerokristallin von *Dragendorff*¹⁾. Später isolierte *Jacoby*²⁾ das Ergochrysin und *Kraft*³⁾ die Secalonsäure. Nach der Ansicht von *Barger*⁴⁾ und von *Bergmann*⁵⁾ sind diese 3 Verbindungen identisch. Da das Sclerokristallin von *Dragendorff* nur mangelhaft charakterisiert ist, haben *Barger* und *Bergmann* vorgeschlagen, für diese Substanz den Namen Ergochrysin beizubehalten. Ein weiterer kristallisierter gelber Farbstoff, der sich deutlich von den oben genannten Verbindungen unterscheidet, wurde von *Freeborn*⁶⁾ aufgefunden und Ergoflavin⁷⁾ genannt. In Tab. 1 sind die wichtigsten Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen gelben Säuren aus Mutterkorn zusammengestellt:

Tabelle 1.

Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen gelben Farbstoffe aus Mutterkorn.

Substanz	Formel	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Kristallform
Ergoflavin	$C_{15}H_{14}O_7$ ⁵⁾)	350° ⁶⁾ 344° ⁸⁾ (aus Aceton-Wasser)	ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Chloroform ⁹⁾	aus Äther: gelbe bis gelbgrüne Nadeln ⁹⁾
Secalonsäure	$C_{14}H_{14}O_6$ ⁸⁾ $C_{28}H_{28}O_{12}$ ⁵⁾	244° (aus Chloroform) ⁸⁾	1:50 in siedendem Chloroform ⁸⁾ 1:50 in siedendem Eisessig ⁸⁾ 1:100 in siedendem Benzol ⁸⁾ 1:160 in siedendem Alkohol ⁸⁾ 1:200 in kaltem Alkohol ⁸⁾	aus Chloroform: feine zitronengelbe Nadeln ⁸⁾ aus Aceton: goldgelbe Prismen ⁸⁾
Ergochrysin	$C_{28}H_{28}O_{12}$ ⁵⁾	266° (aus Chloroform) ⁵⁾	schwer in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin und Nitrobenzol ⁵⁾	aus Chloroform: goldgelbe Blättchen ⁵⁾

¹⁾ *G. Dragendorff & V. Podwyssotzky*, Arch. exp. Path. Pharm. **6**, 153 (1877), speziell p. 172.

²⁾ *C. Jacoby*, Arch. exp. Path. Pharm. **39**, 85 (1897).

³⁾ *F. Kraft*, Arch. Pharm. **244**, 336 (1906), speziell p. 344.

⁴⁾ *G. Barger*, Ergot and Ergotism, London 1931, p. 140.

⁵⁾ *W. Bergmann*, B. **65**, 1489 (1932).

⁶⁾ *A. Freeborn*, Pharm. J. [4] **34**, 568 (1912).

⁷⁾ Siehe auch *A. W. Forst*, Arch. exp. Path. Pharm. **114**, 125 (1926); *W. Bergmann* B. **65**, 1486 (1932).

⁸⁾ *F. Kraft*, Arch. Pharm. **244**, 344 (1906).

⁹⁾ *W. Bergmann*, B. **65**, 1486 (1932).

Aus der Tab. geht hervor, dass das Ergoflavin von den beiden andern Verbindungen mit Sicherheit unterschieden werden kann, während Ergochrysin und Secalonsäure einander sehr nahestehen, ihre Identität aber auf Grund der vorliegenden Daten als nicht ganz gesichert erscheint. Ergoflavin unterscheidet sich auch in seinem Verhalten gegenüber wässerigen Alkalien vom Ergochrysin bzw. von der Secalonsäure. Die Secalonsäure, die sich in Sodalösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung löst, geht bei der Behandlung mit wässerigen Alkalien in eine wasserlösliche amorphe Verbindung über, die beim Erhitzen auf über 100° z. T. wieder Secalonsäure zurückbildet. *Kraft* (l. c.) schliesst aus diesem Verhalten, dass die Secalonsäure eine Oxylactonsäure sei; diese ginge nach *Kraft* beim Aufbewahren in Sodalösung allmählich, in wässriger Natronlauge rasch, in eine amorphe, wasserlösliche Dicarbonsäure über. Das Ergoflavin geht bei der Alkalibehandlung unter Wasseraufnahme in die kristallisierte, farblose Ergoflavinsäure über, aus welcher sich durch Kochen ihrer wässerigen Lösung das Ergoflavin wieder zurückbildet. Auch diese Beobachtungen sprechen für das Vorhandensein einer Lactongruppe.

Bergmann hat zum erstenmal den Versuch unternommen, aus einem Ergochrysinpräparat durch Alkalischemelze einige wohldefinierte Abbauprodukte zu fassen. Aus der Säurefraktion konnte er Essigsäure, Oxalsäure und die 1,3,5-Kresotinsäure, und aus der Phenolfraction Resorcin und 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl isolieren.

Im Zuge unserer Untersuchungen über antibakterielle Stoffe haben wir gefunden, dass auch der Mutterkornpilz Stoffe produziert, die im Lochplattentest, besonders bei einem pH unterhalb 6, stark bakteriostatic wirken. Diese Eigenschaft des Mutterkorns beruht, wie wir ermittelt haben, im wesentlichen auf seinem Gehalt an sauren gelben Farbstoffen.

Wir haben aus ungarischem Mutterkorn eine gelbe kristallisierte Säure isolieren können, die in ihren Eigenschaften der von *Kraft* beschriebenen Secalonsäure am nächsten kommt¹⁾. In schweizerischem Mutterkorn konnten wir diese Säure nicht auffinden; doch gelang es uns, daraus eine schwerer lösliche, kristallisierte gelbe Säure zu isolieren, die in mancher Beziehung von der Secalonsäure und damit auch vom Ergochrysin abweicht. Wir nennen diesen bisher unbekannten gelben Farbstoff aus schweizerischem Mutterkorn Chrysergonsäure.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns vor allem bemüht, die Secalonsäure und die Chrysergonsäure etwas eingehender zu charakterisieren. Wir konnten feststellen, dass beide Verbindungen Methoxyl

¹⁾ Aus diesem Grund übernehmen wir in der vorliegenden Arbeit den von *Kraft* angegebenen Namen Secalonsäure, obwohl *Barger* und *Bergmann* dafür den älteren Namen Ergochrysin von *Jacoby* wählten in der Annahme, dass Ergochrysin und Secalonsäure identisch seien.

enthalten, und wir hatten damit eine Möglichkeit, die Bruttoformeln auf Grund des Methoxylgehalts zu überprüfen. Es ergaben sich so für die Secalonsäure etwas höhere Molekulargewichte als sie bisher in der Literatur angegeben wurden. Wir leiten aus den Analysendaten eine Formel $C_{31}H_{30-32}O_{14}$ ab, gegenüber $C_{14}H_{14}O_6$ (*Kraft*) und $C_{28}H_{28}O_{12}$ (*Bergmann*). Die Chrysergonsäure besitzt eine ähnliche Zusammensetzung; die mit ihr ermittelten Analysenwerte stimmen mit einer Formel $C_{32}H_{30-32}O_{14}$ am besten überein.

Die beiden Farbstoffe unterscheiden sich in ihrer optischen Aktivität und zeigen darin einige Besonderheiten. Die Drehwerte von Secalonsäure und Chrysergonsäure in Pyridinlösung ändern sich allmählich und erreichen nach mehreren Tagen einen konstanten Endwert. Aus den Pyridinlösungen können Präparate mit dem Anfangsdrehwert wenigstens teilweise wieder zurückgewonnen werden. Bei der Secalonsäure beträgt die gesamte Drehungsänderung ca. 140° , bei der Chrysergonsäure ca. 40° . Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich die gelben Farbstoffe schon in Pyridinlösung verändern. Auch wässrige Lauge bewirkt diese Drehungsänderung; der Endwert ist in diesem Medium allerdings viel rascher erreicht. Ursprüngliche Verbindungen lassen sich aus den Lösungen in Lauge nicht zurückgewinnen. Die Drehwerte der Secalonsäure in Chloroform oder Aceton¹⁾ bleiben hingegen konstant.

In der folgenden Tab. 2 (S. 2026) sind die Bruttoformeln und einige physikalische Eigenschaften der beiden Substanzen zusammengestellt.

Die Tab. 2 zeigt, dass unser Secalonsäurepräparat in seinen Eigenschaften recht gut mit demjenigen von *Kraft* (siehe Tab. 1) übereinstimmt. Die Chrysergonsäure ist besonders durch den Drehwert und durch die Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln als neue Verbindung charakterisiert.

Schon *Bergmann* hatte gefunden²⁾, dass das Ergochrysin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Pyridin ein kristallisiertes, farbloses Reaktionsprodukt vom Smp. 240° liefert, das er als Dekaacetat des Ergochrysin interpretierte. Aus unserem Secalonsäurepräparat und aus der Chrysergonsäure entstanden auf diesem Wege ebenfalls farblose, kristallisierte Reaktionsprodukte. Wir mussten aber dann feststellen, dass diese Verbindungen kein Acetyl enthielten. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung handelt es sich um Abbauprodukte, die etwa das halbe Molekulargewicht der gelben Säuren besitzen. Für das Spaltstück aus der Secalonsäure lässt sich vorläufig die Formel $C_{17}H_{16}O_7$, für das Spalt-

¹⁾ Die Chrysergonsäure konnte in diesen Lösungsmitteln wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden.

²⁾ *W. Bergmann*, B. **65**, 1489 (1932).

stück aus der Chrysergonsäure $C_{15}H_{16}O_7$ aufstellen. Beide Verbindungen enthalten den Methoxylrest noch, sind aber nicht mehr sodalöslich. Die weitere Aufklärung dieser Spaltstücke dürfte Anhaltspunkte über den Aufbau der gelben Farbstoffe liefern.

Tabelle 2.
Eigenschaften von Secalonsäure und Chrysergonsäure

	Secalonsäure	Chrysergonsäure
Wahrscheinlichste Formel	$C_{31}H_{30-32}O_{14}$	$C_{32}H_{30-32}O_{14}$
Schmelzpunkte (Kofler-Block)	244–250° (aus Chloroform kristallisiert) 260–262° (aus Aceton kristallisiert) 234–242° (aus Eisessig kristallisiert)	268–270° (aus Chloroform kristallisiert) 250–257° (aus Eisessig kristallisiert)
Optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$	– 81° (Aceton) – 66° (Chloroform) – 198° → – 59° (Pyridin)	– 3° → + 34° (Pyridin)
Löslichkeit	1:40 in siedendem Chloroform 1:70 in siedendem Aceton 1:60 in siedendem Eisessig leicht in Pyridin und in wässrigen Alkalien	1:1000 in siedendem Chloroform 1:800–1000 in siedendem Eisessig
Kristallform	aus Chloroform: zitronengelbe, feine Nadeln aus Aceton: kanariengelbe, langgestreckte Prismen aus Eisessig: tiefgelbe Plättchen und Prismen	aus Chloroform: blassgelbe, kleine, feine Nadeln aus Eisessig: blassgelbe kleine Plättchen

Beim Acetylieren der gelben Säuren in überschüssigem Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur entstehen diese Spaltstücke nicht. Der Zusatz des Essigsäureanhydrids bewirkt einen raschen Übergang der gelben Farbe der Pyridinlösung in ein helles Rötlichbraun. Es gelang aber noch nicht, auf diesem Wege zu einer kristallisierten Acetylverbindung zu gelangen; die aus heissem Alkohol amorph sich abscheidenden Reaktionsprodukte enthielten etwa 40% Acetyl.

Die Alkalischmelze führte bei den beiden von uns untersuchten gelben Säuren zu denselben Abbauprodukten. Unter den phenolischen Anteilen fanden wir das 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl, das von *Bergmann*¹⁾ auch aus dem Ergochrysin erhalten wurde. Unter den sauren Reaktionsprodukten konnten wir die 1,3,5-Kresotinsäure nicht auffinden, dagegen 2 Säuren, die offenbar aus dem Ergo-

¹⁾ W. Bergmann, B. 65, 1489 (1932).

chrysin nicht erhalten werden, nämlich Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Bei der milderen Alkalibehandlung durch kurzes Erwärmen in 50-proz. Lauge auf 125° fanden wir Brenzweinsäure als einziges Reaktionsprodukt. Es ist vorläufig noch nicht möglich, sich davon ein Bild zu machen, wie diese Fragmente in die Molekel der gelben Farbstoffe eingebaut sind. Da Secalonsäure und Chrysergonsäure die gleichen Abbauprodukte liefern und sich auch sonst ähnlich verhalten, sind sie in ihrem chemischen Aufbau jedenfalls nahe verwandt, was sich auch in der Gleichartigkeit ihrer Spektren ausdrückt (Fig. 1).

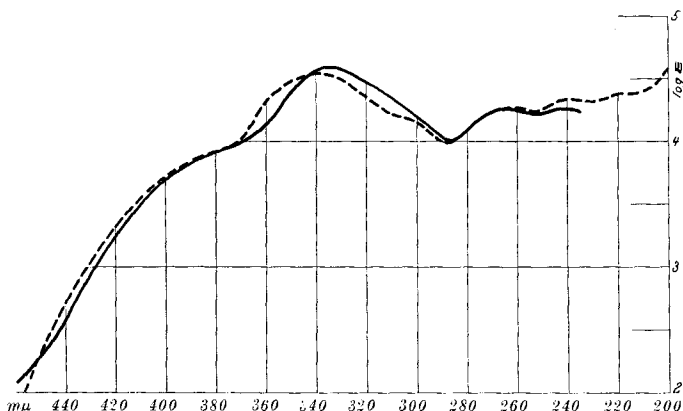


Fig. 1.
Spektren

der Chrysergonsäure ————— in Eisessig
und Secalonsäure - - - - - in Äthanol.

Beide Spektren besitzen ein ausgesprochenes Maximum um 340 mμ (Secalonsäure bei 340 mμ, log ε = 4,55; Chrysergonsäure bei 335 mμ, log ε = 4,57) und zwei weniger ausgeprägte Maxima, eines bei 264 mμ, log ε = 4,24, das andere bei 240 mμ, log ε = 4,32 bei der Secalonsäure, bzw. log ε = 4,24 bei der Chrysergonsäure.

Die Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit ergab, dass sowohl die beiden kristallisierten Verbindungen, Secalon- und Chrysergonsäure, als auch amorphe gelb gefärbte Fraktionen, die in der Droge mengenmässig überwiegen, das Wachstum von Staphylokokken zu hemmen vermögen. Die Wirksamkeit ist vom pH der Testplatte abhängig¹⁾. Bei einem pH der Testplatte von 5,16 ist die Secalonsäure noch wirksam bis zu einer Verdünnung von 1:40 000, die Chrysergonsäure bis zu 1:100 000, die amorphen Fraktionen ebenfalls bis zu 1:100 000.

¹⁾ Siehe die demnächst erscheinende 12. Mitteilung dieser Reihe in Schweiz. Z. Path. Bakt. Fasc. 6 (1952).

Experimenteller Teil¹⁾.

1. Isolierung und Eigenschaften der Secalonsäure. 1 kg fein gemahlenes und mit Petroläther entfettetes Mutterkorn ungarischer Provenienz wurde mehrmals mit warmem Chloroform ausgezogen. Der Eindampfrückstand der vereinigten Extrakte wurde durch Waschen mit Petroläther von öligen Anteilen völlig befreit und das hinterbleibende grau gefärbte, pulverige Präparat (ca. 4 g) so oft mit kleinen Portionen von kaltem Eisessig ausgezogen, bis sich dieser nur noch schwach anfärbte. Das zurückbleibende gelbe Pulver kochte man anschliessend mit Methanol auf und filtrierte nach dem Abkühlen vom ungelösten zitronengelben, z. T. kristallinen Pulver (ca. 1 g) ab, das nun aus der ca. 40fachen Menge siedendem Chloroform umkristallisiert werden konnte. Nach dem Abfiltrieren der heissen Lösung von wenig schmutzig gefärbten chloroformunlöslichen Verunreinigungen schied sich die Secalonsäure in feinen zitronengelben Nadeln ab, die rasch die ganze Lösung durchsetzten. Die Secalonsäure konnte auch aus Aceton und Eisessig umkristallisiert werden. Sie löste sich in der ca. 70-fachen Menge siedendem Eisessig. Aus Aceton kristallisierte sie in kanariengelben, langgestreckten Prismen, die meist in Büscheln angeordnet waren. Aus Eisessig schied sie sich in tiefgelb gefärbten Plättchen und Prismen ab. Die Smp. der hochvakuumtrockenen Präparate variierten etwas, je nach dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel. Aus Chloroform kristallisierte Secalonsäure schmolz bei 244—250°, die aus Eisessig abgeschiedenen Prismen bereits bei 234—242°. Am höchsten lag der Smp. bei der aus Aceton kristallisierten Säure: Nach schwachem Sintern oberhalb 250° schmolzen die Kristalle bei 260—262° zusammen. Die Säure war leicht löslich in Pyridin und in wässrigen Alkalien. Beim Aufnehmen in Sodalösung entwickelte sich langsam Kohlensäure. In wässrig-alkalischer Lösung unterlag die Secalonsäure bald einer Veränderung, so dass nach dem Ansäuern nur noch amorphe Produkte erhalten wurden. Zur Analyse wurden die Präparate im Hochvakuum bei 110—120° getrocknet.

$C_{31}H_{22}O_{14}$ (628,57)	Ber. C 59,23	H 5,13	(2)OCH ₃	9,87%
$C_{31}H_{30}O_{14}$ (626,55)	Ber. „ 59,42	„ 4,83	„	9,91%
$C_{30}H_{30}O_{14}$ (614,54)	Ber. „ 58,63	„ 4,92	„	10,10%
$C_{30}H_{28}O_{14}$ (612,52)	Ber. „ 58,82	„ 4,61	„	10,13%
Aus Chloroform kristallisiert: Gef. C 59,73				H 5,19 OCH ₃ 9,85%
Aus Aceton kristallisiert: Gef. „ 59,17; 59,50				„ 4,98; 4,98%
Aus Eisessig kristallisiert: Gef. „ 59,48				„ 5,29 „ 9,95%

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff*: 4,506 mg aus Aceton krist. Substanz ergaben 1,12 cm³ CH₄ (20°, 747 mm).

$C_{31}H_{30}O_{14}$	Ber. für 6 aktive Wasserstoffatome 0,96%	Gef. 1,03%
(626,55)	Ber. für 7 aktive Wasserstoffatome 1,13%	

Die gefundenen Analysenwerte sind am besten mit einer Formel $C_{31}H_{30-32}O_{14}$ in Einklang zu bringen. Danach würde die Secalonsäure 2 Methoxylgruppen enthalten. Acetylgruppen sind im Naturprodukt nicht nachweisbar. Das Verhalten gegenüber Soda und verd. Natronlauge spricht, wie dies schon *Kraft*²⁾ annahm, für das Vorliegen einer Carboxylgruppe und einer Lactongruppierung.

Die Secalonsäure ist optisch aktiv. Es zeigte sich allerdings, dass Präparate von verschiedenen Kristallisationen nicht immer übereinstimmende Drehwerte ergaben. Wir geben hier die höchsten beobachteten Drehwerte an:

Optische Drehung in Aceton: 69,2 mg aus Aceton kristallisierte und im Hochvakuum bei 105° getrocknete Secalonsäure in 10 cm³ Aceton gelöst, $c = 0,692^3$), 1 dm-Rohr. $\alpha_D^{20} = -0,56^\circ \pm 0,02^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -80,9^\circ \pm 3^\circ$.

Optische Drehung in Chloroform: 67,8 mg gleich getrocknete Secalonsäure in 10 cm³ Chloroform, $c = 0,678^3$), 1 dm-Rohr. $\alpha_D^{20} = -0,45^\circ \pm 0,02^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -66,4^\circ \pm 3^\circ$.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Block bestimmt.

²⁾ *F. Kraft*, Arch. Pharm. **244**, 344 (1906).

³⁾ Es können keine wesentlich konzentrierteren Lösungen hergestellt werden, da die Secalonsäure sonst rasch wieder ausfallen würde.

Während die Drehwerte in Aceton und in Chloroformlösung konstant bleiben, zeigt die Lösung in Pyridin eine allmähliche Änderung der Werte. Erst nach mehreren Tagen wird ein Endwert erreicht.

Optische Drehung in Pyridin: 0,5261 g Secalonsäure (aus Aceton kristallisiert und im Hochvakuum bei 100° getrocknet), $c = 1,0522$, 2 dm-Rohr.

Anfangswert	$\alpha_D^{20} = -4,17^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -198,2^\circ$
nach 30 Minuten	$\alpha_D^{20} = -4,11^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -195,3^\circ$
nach 16 Stunden	$\alpha_D^{20} = -3,38^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -160,7^\circ$
nach 44 Stunden	$\alpha_D^{20} = -2,50^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -108,8^\circ$
nach 116 Stunden	$\alpha_D^{20} = -1,44^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -68,4^\circ$
nach 164 Stunden (Endwert) . .	$\alpha_D^{20} = -1,25^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -59,4^\circ$

Die während mehreren Tagen in Pyridin bis zur Erreichung eines konstanten Drehwertes bei Zimmertemperatur aufbewahrte Lösung wurde wieder eingedampft und der Eindampfrückstand mit abs. Alkohol angerieben. Es schieden sich rasch Nadelbüschel (300 mg) ab, die zweimal aus Chloroform umkristallisiert wurden. Der Smp. der aus diesem Lösungsmittel wieder in feinen biegsamen Nadeln kristallisierenden Substanz lag bei 222–228°; nach dem Umkristallisieren aus Aceton stieg der Smp. auf 242–250°. In Pyridinlösung wurde wieder der hohe negative Drehwert (–192°) gefunden, der im Verlauf von 10 Tagen wiederum auf den oben angegebenen Endwert von –57,5° zurückging. Zur Analyse wurde das kristallisierte Präparat bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{31}H_{30}O_{14}$ (626,55) Ber. C 59,42 H 4,83% Gef. C 59,71 H 5,31%

Dass die Veränderung, welche die Secalonsäure in Pyridin erfährt, und die sich in einer Abnahme der Drehung ausdrückt, reversibel sei, möchten wir aus diesen Versuchen noch nicht schliessen. Das Präparat besitzt zwar nach der Pyridinbehandlung und nach dem Umkristallisieren aus Chloroform oder Aceton wieder die ursprünglichen Eigenschaften, doch sind die Ausbeuten relativ schlecht, so dass man auch an einen Gleichgewichtszustand, bei dem unveränderte Secalonsäure und ihr Umwandlungsprodukt sich die Waage hielten, denken könnte.

Löst man die Secalonsäure in 0,1-n. Natronlauge, so ändert sich der anfängliche Drehwert ebenfalls und wird nach etwa einem Tag konstant.

Optische Drehung in 0,1-n. NaOH: 48,5 mg aus Aceton kristallisierte und im Hochvakuum bei 105° getrocknete Secalonsäure in 10 cm³ 0,1-n. NaOH gelöst, $c = 0,485$, 1 dm-Rohr.

Anfangswert	$\alpha_D^{20} = +0,15^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +30,9^\circ$
nach 4 Stunden	$\alpha_D^{20} = 0$	$[\alpha]_D^{20} = 0$
nach 7 Stunden	$\alpha_D^{20} = -0,06^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -12,4^\circ$
nach 12 Stunden	$\alpha_D^{20} = -0,11^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -22,7^\circ$

Nach dieser Zeit konnte aus der alkalischen Lösung keine Secalonsäure mehr zurückgewonnen werden. Beim Ansäuern entstand nur eine geringe flockige Fällung. Das amorphe Reaktionsprodukt war im Gegensatz zu der in Wasser fast unlöslichen Secalonsäure ziemlich gut wasserlöslich.

Die antibakterielle Wirkung von Secalonsäure gegenüber Staphylokokken [*Micrococcus pyogenes* var. *aureus* (Rosenbach) Zopf] ist auf einer Lochplatte bei pH 5,16 in einer Verdünnung von 5 γ/0,2 cm³ (= 1 : 40000) gerade noch erkennbar.

Behandlung der Secalonsäure mit Essigsäureanhydrid: 1 g Secalonsäure wurde mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 cm³ Pyridin vermischt und am Dampfbad während 4 Std. erwärmt, wobei die Säure allmählich in Lösung ging. Nachdem anschliessend noch während 2 Std. auf dem Drahtnetz am Rückfluss gekocht worden war, dampfte man die gelbbraune Lösung im Vakuum ein und behandelte den Eindampfrückstand mit Wasser, bis er pulverig und filtrierbar wurde. In 3 cm³ Essigester löste sich das Präparat voll-

kommen, doch schied sich bald eine pulverig-kristalline Substanz (0,61 g) ab, die wieder in 27 cm³ siedendem Essigester gelöst wurde. Aus der filtrierten Lösung schieden sich allmählich kleine, meist zu Büscheln gruppierte weisse Nadeln ab, die nach längerem Stehen abfiltriert wurden. Diese Verbindung (0,41 g) wurde noch aus siedendem Alkohol umkristallisiert und erschien daraus in farblosen, kleinen, flachen Prismen (330 mg), die bei 205–206° schmolzen. Zur Analyse wurden die Kristalle bei 105° im Hochvakuum getrocknet.

C ₁₇ H ₁₄ O ₇ (330,28)	Ber. C 61,82	H 4,27	(1)OCH ₃ 9,40%
C ₁₇ H ₁₆ O ₇ (332,30)	Ber. „ 61,44	„ 4,85	„ 9,34%
	Gef. „ 61,30; 61,42	„ 4,52; 4,55	„ 9,50%

Bestimmung des Molekulargewichts nach *Rast*: 3,090 mg Substanz in 174,0 mg Campher: $\Delta = 11,0^\circ$. Gef. 345.

Die Verbindung enthält keine Acetylgruppen. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung liegt ein Bruchstück vor, das ungefähr das halbe Molekulargewicht der Secalonsäure besitzt. Es löst sich in Sodalösung nicht mehr, es fehlen ihm also stark saure Gruppen.

Optische Drehung in Pyridin: 50,1 mg der im Hochvakuum getrockneten Substanz in 10 cm³ Pyridin gelöst, $c = 0,501$, 1 dm-Rohr. $\alpha_D^{20} = +0,05^\circ \pm 0,02^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +10,0^\circ \pm 4^\circ$. Beim Stehen in Pyridinlösung ändert sich dieser Drehwert nicht.

Wurde die Secalonsäure in Gegenwart von überschüssigem Pyridin mit Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht, so verfärbte sich die anfangs rein gelbe Lösung rasch nach hellbraun, und es entstand ein Acetylierungsprodukt, das nicht kristallisiert werden konnte. Aus der Lösung in siedendem Alkohol oder heissem Äther schied es sich als schwach rötlichbraun gefärbtes Pulver ab, das ca. 40% Acetyl enthält.

2. Isolierung und Eigenschaften der Chrysergonsäure. 1 kg mit Petroläther entfettetes und fein gemahlenes Mutterkorn schweizerischer Herkunft wurde bei Zimmertemperatur dreimal mit je 5 Liter 80-proz. Methanol extrahiert. Aus den vereinigten, dunkelrot gefärbten Auszügen wurde im Vakuum die Hauptmenge des Methanols abgedampft, worauf die konzentrierte Lösung mit Salzsäure gerade angesäuert und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die Ätherlösung färbte sich dabei dunkelrot, und es schied sich eine schmutzig graugelb gefärbte Substanz ab, die sich an der Berührungsfläche der beiden Phasen als Zwischenschicht ansammelte. Aus der Ätherlösung schieden sich nach längerem Stehen noch weitere Mengen dieser schwerlöslichen Substanz ab; gelöst blieben grössere Mengen (ca. 8 g) von amorphen gelben Farbstoffen. Die ausgefallenen, schwerlöslichen Anteile wurden durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt und getrocknet. Das graue Pulver wurde dann der Reihe nach mit kaltem Eisessig, heissem Methanol und mit Äther gewaschen, wobei 1–2 g eines hellgelb gefärbten Präparates ungelöst zurückblieben. Man nahm es nun in 100 cm³ siedendem Dioxan auf, filtrierte von wenig grauem Pulver ab und versetzte die gelbe Dioxanlösung mit der 4–5-fachen Menge Äther, worauf sich die Chrysergonsäure allmählich in kleinen, gelben Prismen (ca. 1 g) abschied.

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin und wässrigen Alkalien, sehr schwer löslich. Sie konnte in der 1000fachen Menge Chloroform erst nach längerem Kochen am Rückfluss in Lösung gebracht werden und schied sich daraus erst beim Konzentrieren in kleinen, feinen Nadeln wieder ab. Nach dem Trocknen im Hochvakuum schmolzen diese Kristalle bei 268–270° unter Braunfärbung, nachdem bereits bei 260° ein teilweises Schmelzen eingesetzt hatte. Aus siedendem Eisessig liess sich die Chrysergonsäure besser umkristallisieren, obwohl zur vollständigen Lösung auch von diesem Lösungsmittel die 800–1000fache Menge benötigt wurde. Aus der heissen Lösung schied sich der Farbstoff als feines, blassgelbes Pulver von winzigen Plättchen rasch wieder ab und schmolz nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 250–257°. Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum bei 110–120° getrocknet.

C ₃₂ H ₃₂ O ₁₁ (640,58)	Ber. C 60,00	H 5,04	(2)OCH ₃ 9,69%
C ₃₂ H ₃₀ O ₁₄ (638,56)	Ber. „ 60,19	„ 4,74	„ 9,72%
Aus Eisessig kristallisiert:	Gef. „ 60,01; 60,04	„ 5,28; 5,17	„ 9,50%
Aus Chloroform abgeschieden:	Gef. „ 59,86	„ 4,88	„ 9,79%

Es scheint, dass eine Methoxylgruppe schwerer spaltbar ist. Man erhält erst bei höherer Temperatur, als sie normalerweise für die Bestimmung des Methoxyls notwendig ist, die angegebenen Werte, die für zwei Methoxylgruppen sprechen.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff*: 4,609 mg aus Chloroform kristallisierte Substanz gaben 1,10 cm³ CH₄ (20°, 747 mm).

C₃₂H₃₂O₁₄ (640,58) Ber. für 6 aktive H-Atome 0,94% Gef. 0,98%

Die gefundenen Analysenwerte passen am besten auf eine Formel C₃₂H_{30–32}O₁₄. Die Chrysergonsäure steht also der Secalonsäure sehr nahe und enthält wie diese zwei Methoxylgruppen.

Die Chrysergonsäure lässt sich auf Grund der Löslichkeit und der Kristallisationseigenschaften von der oben beschriebenen Secalonsäure gut unterscheiden. Sie ist in allen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich, mit Ausnahme von Pyridin und wässerigen Laugen. Beim Aufnehmen von Chrysergonsäure in Sodalösung entwickelt sich langsam Kohlensäure. Wird sie aus ihrer Lösung in verd. Natronlauge mit Säure wieder ausgeschieden, so erhält man ein amorphes Präparat, das viel leichter löslich ist als die ursprüngliche Säure. Im Verhalten gegen Alkali sind die beiden gelben Farbstoffe einander sehr ähnlich.

Aber nicht nur in der Löslichkeit und im Smp., sondern besonders auch in den Drehwerten unterscheidet sich die Chrysergonsäure deutlich von der Secalonsäure. Wegen der geringen Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln konnte die Drehung der Chrysergonsäure nur in Pyridinlösung gemessen werden. Auch diese Lösung gibt erst nach einiger Zeit einen konstanten Drehwert, wie das folgende Beispiel zeigt:

Optische Drehung der Chrysergonsäure in Pyridin: 0,5566 g bei 105° im Hochvakuum getrocknete Substanz in 50 cm³ Pyridin, c = 1,1132, 2 dm-Rohr.

Anfangsdrehwert	$\alpha_D^{20} = -0,06^\circ \pm 0,02^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -2,7^\circ \pm 1^\circ$
nach 1 Stunde	$\alpha_D^{20} = 0$	$[\alpha]_D^{20} = 0$
nach 3 Stunden	$\alpha_D^{20} = +0,06^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +2,7^\circ$
nach 7 Stunden	$\alpha_D^{20} = +0,22^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +9,9^\circ$
nach 24 Stunden	$\alpha_D^{20} = +0,55^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +24,7^\circ$
nach 120 Stunden (Endwert) .	$\alpha_D^{20} = +0,75^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +33,7^\circ$

Während die gesamte Drehungsänderung im Verlauf von mehreren Tagen bei der Secalonsäure etwa 140° beträgt (von –198° bis –60°), erreicht sie bei der Chrysergonsäure demnach nur etwa 40°. Aus der Pyridinlösung kann Chrysergonsäure z. T. wieder zurückerwonnen werden.

Die Chrysergonsäure ist gegenüber Staphylokokken stärker *antibakteriell wirksam* als die Secalonsäure. Die Grenze der Wirksamkeit von Chrysergonsäure in der Lochplatte bei pH 5,16 liegt bei einer Verdünnung von 2 γ/0,2 cm³ (= 1 : 100000).

Behandlung der Chrysergonsäure mit Essigsäureanhydrid. 1 g Chrysergonsäure wurde wie bei der Secalonsäure in 20 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 cm³ Pyridin erhitzt und aufgearbeitet. Aus dem mit Wasser gewaschenen und pulvrig gewordenen Reaktionsprodukt schieden sich beim Anreiben mit Essigester allmählich 250 mg kleine, farblose Prismen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester und aus siedendem Alkohol wurden kleine längliche Prismen erhalten, die nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 237–246° unter Gelbfärbung schmolzen.

C ₁₅ H ₁₆ O ₇ (308,28)	Ber. C 58,44	H 5,23	(1)OCH ₃ 10,07%
C ₁₅ H ₁₄ O ₇ (306,26)	Ber. „ 58,82	„ 4,61	„ 10,13%
	Gef. „ 58,81; 58,76	„ 5,26; 5,18	„ 9,75%

Bestimmung des Molekulargewichts nach *Rast*: 3,113 mg Substanz in 31,130 mg Campher: $\Delta = 9,98^\circ$. Gef. 376.

In diesem Abbauprodukt sind, wie bei der analogen Verbindung aus Secalonsäure, keine Acetylgruppen enthalten. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbe-

stimmung muss geschlossen werden, dass ein Bruchstück mit nur etwa dem halben Molekulargewicht der Chrysergonsäure vorliegt. Die Verbindung ist in Soda nicht mehr löslich.

Bei der Behandlung der Chrysergonsäure mit Essigsäureanhydrid in überschüssigem Pyridin beobachtete man einen raschen Farbübergang von gelb nach hellbraun. Das Reaktionsprodukt konnte nicht kristallisiert werden. Es schied sich aus heissem Alkohol als schwach rötlichbraun gefärbtes Pulver ab, das etwa 40% Acetyl enthielt.

3. Alkalischmelze von Secalonsäure und Chrysergonsäure. Bei der Alkalischmelze wurden aus Secalonsäure und aus Chrysergonsäure unter analogen Versuchsbedingungen die gleichen kristallisierten Verbindungen isoliert. Wir beschreiben hier den Abbau der Secalonsäure.

In einem Nickeltiegel wurden in die Mischung von 6 g KOH, 6 g NaOH und 12 cm³ Wasser 2 g Secalonsäure eingetragen. Unter ständigem Rühren wurde das Gemisch langsam angeheizt, wobei es sich dunkelkarminrot anfärbte. Nach 30 Min. betrug die Temperatur der nunmehr braunrot gefärbten Schmelze 200°. Im Laufe von weiteren 30 Min. wurde die Temperatur auf 250° gesteigert. Die gelbbraune Schmelze nahm man nach dem Erkalten in 200 cm³ Wasser auf und fügte unter Kühlung konzentrierte Salzsäure bis zur kongosäuren Reaktion hinzu. Die braune Lösung wurde nun mit etwas Tierkohle behandelt, dann mit Kochsalz gesättigt und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Zur Abtrennung der sauren von den phenolischen Bestandteilen zog man die gelbliche Ätherlösung mit verd. Hydrogencarbonat-Lösung aus.

a) *Phenolische Anteile.* Die Ätherlösung, welche die phenolischen Bestandteile enthielt, wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der nur wenig gefärbte harzige Eindampfrückstand kristallisierte zum Teil. Zur Abtrennung von harzigen Anteilen wurde dieses Präparat im Hochvakuum sublimiert. Bei einer Badtemperatur von 180–220° und einer Innentemperatur von 140–160° und ca. 0,01 mm sublimierte der grösste Teil des Präparates und setzte sich an kühleren Stellen als kompakte, aus Nadeln bestehende Kruste ab. Das Sublimat (100–200 mg) schmolz bei 221°. Die Verbindung wurde mehrmals im Hochvakuum fraktioniert; sie sublimierte dann in feinen Nadeln, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Smp. der reinen Verbindung lag bei 221–222°; die Substanz verfärbte sich beim Schmelzen unter Ausstossung von violetten Dämpfen. Sie konnte auch aus siedendem Wasser oder aus Äther-Hexan in kleinen Nadelbüscheln kristallisiert werden, die jedoch meist ganz schwach rötlichbraun gefärbt waren. Zur Analyse wurde die Verbindung deshalb im Hochvakuum frisch sublimiert.

C₁₂H₁₀O₄ (218,20) Ber. C 66,05 H 4,62% Gef. C 65,98; 65,88 H 4,79; 4,75%

Die wässrige Lösung dieser Verbindung gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung. *Fehling'sche* Lösung wurde beim Erhitzen, Silbernitrat bereits in der Kälte reduziert.

Aus der Analyse und den Eigenschaften kann geschlossen werden, dass es sich bei dieser Verbindung um das 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl handelt. Die Mischung mit synthetisch dargestellter Verbindung¹⁾ ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Tetracetylderivat. 200 mg des Phenols wurden in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Reaktionslösung, die sich dabei dunkelrot färbte, wurde nach 20 Std. im Vakuum eingedampft und der mit Petroläther gewaschene Eindampfrückstand in 1 cm³ Äther gelöst. Es schieden sich daraus rasch sechseckige Tafeln und Säulen ab (300 mg). Das Rohprodukt lieferte nach dem Umkristallisieren aus der zehnfachen Menge siedendem Methanol kleine farblose Polyeder, die bei 122° schmolzen.

C₂₀H₁₈O₈ Ber. C 62,17 H 4,70 COCH₃ 44,57%
(386,34) Gef. „ 62,39 „ 4,85 „ 44,87%

Der Misch-Smp. mit der Tetracetylverbindung aus synthetischem 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl ergab keine Depression.

¹⁾ W. Bergmann, B. 65, 1489 (1932).

b) *Saure Anteile*. Die sauren Anteile aus der Alkalischmelze waren in der Hydrogencarbonatlösung enthalten, die nun angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und wieder ausgeäthert wurde. Der braune, ölige Eindampfdruckstand aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung roch stark nach Essigsäure und kristallisierte teilweise. Bei der Destillation im Hochvakuum ging bei 110–120° (Badtemperatur 120–140°) der grösste Teil der Substanz als farbloses Öl (300–400 mg) über. Dieses erstarrte bald zu groben Kristallen. Bei etwas höherer Temperatur (Bad 140–160°) sublimierten wenig kleine Nadeln und dann noch ca. 50 mg des oben beschriebenen Tetraoxy-diphenyls (Smp. 221°).

Die Hauptfraktion aus mehreren Ansätzen (1,7 g) wurde erneut im Hochvakuum fraktioniert, wobei ein Kristallinat erhalten wurde (1,4 g), das mit nur noch wenig öligen Anteilen verunreinigt war. Es konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Äther-Hexan in eine in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung, die sich aus Äther-Hexan ca. 1:1 zuerst abschied, und eine in Prismen kristallisierende Verbindung aus Äther-Hexan ca. 1:4, aufgeteilt werden. Die feinen Nadeln wurden zur Analyse nochmals aus Äther-Hexan 1:1 umkristallisiert.

$C_4H_6O_4$ (118,09) Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 41,25 H 5,13%
0,9077 g Subst. verbrauchten 16,45 cm³ 0,1-n. NaOH
Äquivalentgewicht Ber. 59,05 Gef. 59,4

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften muss auf Bernsteinsäure geschlossen werden. Der Misch-Smp. mit solcher zeigt keine Depression.

Die in Prismen aus Äther-Hexan kristallisierende Säure wurde besonders dann einheitlich erhalten, wenn der Alkaliabbau der Secalon- oder der Chrysergonsäure bei tieferer Temperatur, z. B. durch Erwärmen auf 125° während 25 Min., durchgeführt wurde. Unter diesen Bedingungen wurde keine Bernsteinsäure und auch kein Tetraoxy-diphenyl erhalten, was die Reinigung der in Prismen kristallisierenden Säure sehr erleichterte. Durch Umkristallisieren aus Äther-Hexan wurde sie rein erhalten und schmolz bei 110–111°. Sie ist spielend löslich in Wasser, Alkohol und Äther und unlöslich in Hexan.

$C_6H_8O_4$ (132,11) Ber. C 45,45 H 6,10% Gef. C 45,67; 45,59 H 6,13; 6,25%
0,1419 g Subst. verbrauchten 21,62 cm³ 0,1-n. NaOH
Äquivalentgewicht Ber. 66,05 Gef. 65,6

Die Titration mit Lauge zeigt, dass eine Dicarbonsäure vorliegt. Aus ihrer wässrigen Lösung wurde kein Calcium-, Barium- oder Kupfersalz gefällt, dagegen ein Silbersalz, das, aus siedendem Wasser umkristallisiert, in kleinen Nadeln erhalten wurde.

0,1112 g Subst. gaben 0,6690 g Ag
 $C_6H_6O_4Ag_2$ (345,86) Ber. Ag 62,38 Gef. Ag 62,05%

Auf Grund der Analysenergebnisse und der Eigenschaften lag Brenzweinsäure vor. Der Misch-Smp. mit synthetisch dargestellter Brenzweinsäure (Smp. 111,5°) zeigte keine Depression.

Der Alkaliabbau der beiden kristallisierten Farbstoffe Secalonsäure und Chrysergonsäure lieferte demnach als saure Bestandteile Bernsteinsäure und Brenzweinsäure und als phenolisches Produkt 2,4,2',4'-Tetraoxy-diphenyl. Auch aus den gelben, bis jetzt noch nicht kristallisierten Farbstoffen, die neben den kristallisierten Verbindungen in der Droge in beträchtlicher Menge enthalten sind, entstehen bei der Alkalischmelze dieselben sauren und phenolischen Abbauprodukte.

Zusammenfassung.

Aus dem Gemisch der gelben Farbstoffe des Mutterkorns konnte die Secalonsäure und eine dieser nahestehenden Verbindung, die wir Chrysergonsäure nennen, in kristallisiertem Zustand isoliert werden. Es werden die Eigenschaften der beiden Naturstoffe sowie Abbaureaktionen beschrieben. Die Secalonsäure besitzt wahrscheinlich die

Bruttoformel $C_{31}H_{30-32}O_{14}$, die Chrysergonsäure $C_{32}H_{30-32}O_{14}$. Beide Verbindungen sind optisch aktiv. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus Secalonsäure ein farbloses Spaltprodukt der Zusammensetzung $C_{17}H_{14-16}O_7$, aus Chrysergonsäure ein entsprechendes Spaltstück $C_{15}H_{14-16}O_7$. Bei der Alkalischemelze konnten aus den beiden gelben Farbstoffen Bernsteinsäure, Brenzweinsäure und 2,4, 2',4'-Tetraoxy-diphenyl erhalten werden.

Die gelben Farbstoffe aus Mutterkorn besitzen im Plattentest eine antibakterielle Wirksamkeit gegenüber Staphylokokken.

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium „Sandoz“, Basel.

256. Über das Sterinalkaloid Solanocapsin

von E. Schlittler und H. Uehlinger¹⁾.

(27. VIII. 52.)

Im Jahre 1936 isolierten *Barger & Fränkel-Conrat*²⁾ aus den Blättern von *Solanum pseudocapsicum* L. das Alkaloid Solanocapsin und schrieben dieser neuen Base die Bruttoformel $C_{26}H_{44}O_2N_2$ oder $C_{25}H_{42}O_2N_2$ zu. Bei der Isolierung des Solanocapsins aus dem Pflanzenmaterial erhielten die beiden Autoren auch stets grössere Mengen des amorphen Solanocapsidins, für das sie die Bruttoformel $C_{26}H_{42}O_4N_2$ annahmen. Auf Grund ihrer Untersuchungen haben dann *Barger & Fränkel-Conrat* für Solanocapsin die Konstitution I als Arbeitshypothese vorgeschlagen. Im Jahre 1945 forderte *Rochelmeyer*³⁾ für Solanocapsin rein spekulativ eine Bruttoformel mit 27 C-Atomen und schlug für das Alkaloid die Konstitutionsformel II vor.

Durch einen glücklichen Zufall waren wir in den Besitz einer gewissen Menge von Blättern von *S. pseudocapsicum* gelangt⁴⁾, und wir beschlossen daher, die Untersuchungen am Solanocapsin wieder aufzunehmen. Bei der Extraktion (siehe experimentellen Teil) hat uns hauptsächlich die Frage interessiert, ob Solanocapsin ein genuines Alkaloid oder das Spaltstück eines Glucoalkaloids darstelle. Diese Frage hat schon *Barger* beschäftigt; sie ist deshalb schwer zu beantworten, weil die Möglichkeit einer Hydrolyse beim Trocknen der Blätter nicht ausser Betracht gelassen werden darf. Eine Hydrolyse

¹⁾ Auszug aus der Diss. *H. Uehlinger*, Universität Basel, 1952.

²⁾ *G. Barger & H. L. Fränkel-Conrat*, Soc. 1936, 1537.

³⁾ *H. Rochelmeyer, H. Stützel & H. Chen*, Arch. Pharm. 282, 92 (1945).

⁴⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Miss *Verdoorn* vom Forest Institute in Pretoria und Herrn Dr. *H. Krüsi* in Pietermaritzburg (Natal) für das wertvolle Material herzlich danken.