

das Plasma in die Sterigmen und Sporidien hineinzutreiben resp. diese Gebilde hervorzurufen.

Merkwürdig ist es nun, daß in dem oben zuletzt unter 4. erwähnten Versuche mit *Puccinia annularis* diese Reihenfolge der Vorgänge gerade umgekehrt erscheint. Auch bei Versuchen mit anderen Arten konnte eine solche Umkehrung mehrfach beobachtet werden, wenn diese Versuche mit älterem getrocknetem Sporenmateriale oder solchem, bei dem eine teilweise Keimung schon vorher stattgefunden hatte, angestellt wurden. Offenbar nimmt durch langsame Wasseraufnahme der Turgor nur ganz allmählich zu; sobald er eine gewisse Höhe erreicht hat, beginnt die Keimung. Er ist aber zunächst noch nicht ausreichend für eine Bildung von Promycelien, an den Keimschläuchen werden Endconidien abgeschnürt. Erst nach und nach erreicht er endlich diejenige Stärke, die zur Bildung normaler Promycelien erforderlich ist.

(Der Kürze halber ist im Vorstehenden der Ausdruck „Endconidien“ für die am Ende des Keimschlauches sich abtrennenden Zellen gebraucht. Es soll damit aber nichts über ihre etwaige Keimfähigkeit oder Infektionsfähigkeit ausgesagt werden.)

Über den Alcaloidgehalt des Mutterkorns auf englischem Raygras (*Lolium perenne*).

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Harleshausen [Cassel].)

Von Dr. G. BREDEMANN, Abteilungsvorsteher.

In den letzten Jahren tritt hier *Claviceps purpurea* auf *Lolium perenne* an einigen Feldwegen massenhaft auf und zwar, wie weiter nicht verwunderlich, immer wieder an denselben Stellen, während an anderen Stellen dieses Gras fast ganz frei von Mutterkorn ist. Irgendwelche Beziehungen zwischen dem starken Auftreten des Mutterkorns und der Örtlichkeit, also etwa besonders feuchte oder schattige Lage, konnten nicht festgestellt werden. Dieses starke Auftreten des Mutterkorns auf englischem Raygras gab Gelegenheit, genügend Material zur Alcaloidbestimmung zu beschaffen. Die Einsammlung geschah in der ersten Hälfte des September 1910, 1911 und 1912. Die Sclerotien zeigten in der Größe in den verschiedenen Jahren keine Unterschiede; die kleinsten ragten kaum aus den Spelzen heraus und waren ca. 2 mm lang, selten kamen auch bis 18 mm lange vor; die Dicke schwankte zwischen 1 und 1½, selten 2½ mm. 1000 Stück der Ernte 1912 wogen 8,94 g, während 1000 Stück Roggen-Mutterkornsclerotien, die 1912 ca. 500 m von den *Lolium*-Sclerotien entfernt gesammelt waren, 55,40 g wogen. Die letztgenannten Roggensclerotien wurden zum Vergleich auch mit zur Alcaloidbestimmung herangezogen. Das gesammelte Material wurde sorgfältig von Spelzenteilen befreit, im Vacuum über Schwefelsäure bei ca. 40° getrocknet, gepulvert (0,5 mm Sieb) und, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht weiter getrocknet war, zur Alcaloidbestimmung verwendet.

Sehr instructiv ist die qualitative KELLERSche colorimetrische Methode, die STOEDER¹⁾ vereinfacht und FROMME²⁾ auf bestimmte Mengenverhältnisse festgelegt hat: Von einem Aufguß aus 1 g Mutterkornpulver, 20 g destilliertem Wasser und 1 Tropfen Salzsäure werden 4 g (= 0,2 g Pulver) abfiltriert, mit 1 Tropfen Ammoniac versetzt und mit 10 ccm Äther kräftig geschüttelt. 5 ccm des nach dem Absetzen klaren Äthers werden mit einer Pipette in einem Reagenzglas vorsichtig auf 2 ccm reiner Schwefelsäure geschichtet. Bei einem geringen Cornutingehalt entsteht an der Berührungsfläche innerhalb einiger Minuten eine violette Zone, bei einem Gehalte von 0,1 % Cornutin ein schwachblauer Ring, der bei einem hohen Gehalt von 0,2—0,3 % bis tief kornblumenblau sich steigert.

Die Proben³⁾ gaben folgende Reactionen:

Mutterkorn von <i>Lolium perenne</i>	1910:	tiefkornblumenblauer Ring
„ „ „ „	1911:	„ „
„ „ „ „	1912:	„ „
„ „ Roggen, etwa 500 m von den <i>Lolium</i> -Sclerotien entfernt geerntet	1912:	hellvioletter Ring.

Die quantitative Alcaloidbestimmung geschah nach der Methode KELLER-FROMME⁴⁾, gleichzeitig wurde mit ihr eine Fettbestimmung verbunden. Die Methode ist folgende: 25 g Mutterkornpulver werden in einem mit Baumwollbausch versehenen als Percolator dienenden cylindrischen Schütteltrichter mit Petroläther langsam und so lange entfettet, bis ein auf Papier ablaufender Tropfen nach dem Verdunsten kaum sichtbare Spuren hinterläßt. Nach freiwilligem teilweisen Verdunsten des Petroläthers wird der noch feuchte Inhalt auf ein glattes Papier gebracht, die an der Glaswandung haftenden Pulverreste nach dem Verdunsten des Petroläthers verlustlos der Hauptmenge des Pulvers zugefügt und das ganze Pulver nach völliger Verdunstung des Petroläthers in einer passenden Flasche mit 125 g Äther übergossen; nach einigen Minuten fügt man eine Anreibung von 1 g gebrannter Magnesia und 40 g Wasser zu, schüttelt bei halbstündiger Maceration oft und kräftig durch, fügt 3 g Tragantpulver hinzu und bewirkt durch kräftiges Schütteln ein Zusammenballen des Mutterkornpulvers. Von dem klar abgeschiedenen Äther gießt man durch einen Bausch fettfreier Watte und einen bedeckten kleinen Trichter soviel als möglich ab, wägt (je 5 g = 1 g Pulver) und schüttelt nacheinander mit 25—20—15 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) und eventuell weiteren kleinen Mengen solange aus, bis eine Probe der letzten Ausschüttelung durch MEYERS Reagenz nicht mehr getrübt wird. Die vereinigten sauerwässerigen Auszüge werden mit 0,3 g Kieselgur durchgeschüttelt und klar filtriert, mit wenig Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Ammoniac schwach alcalisch gemacht und nacheinander mit 25—10—10 usw. ccm Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird auf ca. 10 ccm abdestilliert, 24 Stunden

1) Pharm. Weekblad. voor Neederland, 1901, Nr. 22.

2) Geschäftsbericht von CAESAR u. LORETZ in Halle, September 1911, S. 129.

3) Auch ein Mutterkorn auf Helmgras (*Ammophila*), welches im August 1911 am Strande von Hela massenhaft und auch an der Usedomischen Küste vereinzelt auftrat und dort von mir gesammelt wurde, gab diese qualitative Reaction sehr schön mit tief kornblumenblauer Farbe. Zur quantitativen Bestimmung reichten die eingesammelten Mengen leider nicht aus.

4) Geschäftsbericht von CAESAR und LORETZ, Halle, September 1907, S. 104.

zur Ausscheidung der mitgerissenen Wassertröpfchen stehen gelassen, dann in einen kleinen gewogenen Kolben gegossen, mit Äther nachgespült, der Inhalt des gewogenen Kolbens abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann gewogen. Stehen nicht so große Mutterkornmengen zur Verfügung, so sind die Mengenverhältnisse entsprechend zu verändern. Ich fügte dann nach dem Ausschütteln mit Äther und Magnesiamilch vor dem Zusetzen des Tragant noch die gleiche Menge Äther zu, um möglichst viel der ätherischen Alcaloidlösung abgießen zu können. Es entsprechen dann je 10 g Äther = 1 g Pulver.

Um einen Anhaltspunkt über die Genauigkeit der Methode zu haben, wurden zunächst einige Controllbestimmungen in verschiedenen großen Mengen Roggenmutterkorn ausgeführt. Die erste Probe war aus einer Apotheke, die zweite von CAESAR und LORETZ in Halle bezogen. In der wasserfreien Trockensubstanz der beiden Proben wurde gefunden:

Probe I.	Angewandt	Alcaloid	Fett
	25 g	0,0498 ‰	31,96 ‰
	20 „	0,0550 ‰	32,27 ‰
	15 „	0,0527 ‰	31,74 ‰
	10 „	0,0585 ‰	31,50 ‰
	Mittel	0,0540 ‰	31,87 ‰

qualitativ: schwach violetter Ring.

Probe II.	Angewandt	Alcaloid	Fett
	25 g	0,2551 ‰	32,37 ‰
	15 „	0,2427 ‰	31,83 ‰
	15 „	0,2561 ‰	31,39 ‰
	10 „	0,2283 ‰	31,68 ‰
	Mittel	0,2456 ‰	31,82 ‰

qualitativ: dunkel kornblumenblauer Ring.

Danach sind mit der Methode also genügend übereinstimmende Werte zu erhalten.

In dem selbst gesammelten *Lolium*- und Roggenmutterkorn wurden folgende Werte gefunden (wasserfreie Trockensubstanz):

		Alcaloid	Fett
a) Mutterkorn von <i>Lolium perenne</i>	1910	0,3818 ‰	25,21 ‰
	1911	0,3815 ‰	25,84 ‰
	1912	0,2941 ‰	34,38 ‰
b) Mutterkorn von Roggen, etwa 500 m von den <i>Lolium</i> -Sclerotien entfernt gesammelt	1912	0,0281 } 0,0287 } 0,0284 ‰	30,32 } 29,83 } 30,08 ‰

Die so gewonnenen Alcaloide waren nicht ganz rein, der Rückstand war stets mehr oder weniger bräunlich gefärbt und nur bei einigermaßen erheblichem Alcaloidgehalt etwas cristallinisch. Bei der KELLERSchen Eisenchlorid-Schwefelsäure-Reaction (Auflösen in Schwefelsäure und Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung) trat die tiefe Rotfärbung nur ganz vorübergehend und an vereinzelt Stellen ein, die bläuliche bis bläulich-grüne Färbung am Rande dagegen deutlich. Das Auftreten des violetten Ringes, der bei reinem Alcaloid nach Auflösen in Essigsäure, Hinzufügen einer Spur Eisenchloridlösung und Unterschichten mit concentrirter

Schwefelsäure an der Berührungzone auftritt, wurde durch die starke Bräunung der verunreinigenden Substanzen verhindert. In dieser Beziehung bestand durchaus kein Unterschied zwischen den aus Roggen- und aus *Lolium*-Mutterkorn erhaltenen Alcaloidrückständen, so daß, zumal auch im Hinblick auf die bei beiden genau übereinstimmende KELLER-STOEDER-FROMMESCHE qualitativ colorimetrische Farbreaction über die Identität des *Lolium*-Mutterkornalcaloidrückstandes mit dem Roggen-Mutterkornalcaloidrückstande kein Zweifel zu bestehen braucht.

Angaben über den Alcaloidgehalt des Mutterkorns auf Wiesengräsern liegen meines Wissens bislang nur zwei vor. CAESAR und LORETZ¹⁾ fanden im „Mutterkorn von Grashalmen“ nach KELLERS Methode 0,376% Cornutin. HARTWICH²⁾ fand in den in der Schweiz gesammelten Sclerotien von *Claviceps microcephala* auf *Molinia coerulea* nach KELLERS Vorschrift den hohen Gehalt von 0,8101% Alcaloid; das Alcaloid gab, ebenso wie mein *Lolium*-Alcaloid, die Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure sehr deutlich, die Schwefelsäure-Eisenchlorid-Reaction wegen der verunreinigenden Substanzen ebenfalls nur undeutlich. Den durch Extraction mit Petroläther bestimmten Fettgehalt dieses Mutterkorns von *Molinia coerulea* fand HARTWICH zu 31,45%.

Den im Roggen-Mutterkorn vorhandenen Farbstoff Sclererythrin, den HARTWICH auch im *Molinia*-Mutterkorn nachwies, fand ich auch in allen drei Jahrgängen des *Lolium*-Mutterkorns: Der erschöpfte Pulverrückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Farbstoff löste sich im Äther mit tief-orangeroter Farbe. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter wässriger Sodalösung ging der Farbstoff mit schön violetter Farbe in diese über. In den *Lolium*-Sclerotien war bedeutend mehr Farbstoff enthalten als in den Roggensclerotien.

Es scheint somit, als ob in chemischer Beziehung zwischen den Sclerotien von *Claviceps microcephala* und *Claviceps purpurea* und den verschiedenen Rassen dieser Arten durchgreifende Unterschiede nicht beständen.

Der Fettgehalt der untersuchten *Lolium*-Sclerotien und der von HARTWICH untersuchten *Molinia*-Sclerotien liegt durchaus innerhalb der für Roggensclerotien bekannten Grenzen, welche zwischen 17%³⁾ und 50%⁴⁾ des Trockengewichts schwankend gefunden wurden.

Die Cornutinmengen, die bislang im Mutterkorn von Gräsern ermittelt wurden, sind im Vergleich zu den im Roggen-Mutterkorn vorkommenden Cornutinmengen verhältnismäßig hoch. Nach den von CAESAR und LORETZ⁵⁾ alljährlich im Roggen-Mutterkorn ausgeführten Cornutinbestimmungen schwankte der Cornutingehalt in diesem in den Jahren 1896—1912 zwischen 0,013 und 0,414%. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die Provenienz des Mutterkorns eine große Rolle spielt. Als besonders alcaloidreich gilt das russische und spanische Mutter-

1) Geschäftsbericht, September 1896, S. 42.

2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1895, S. 13.

3) CAESAR und LORETZ, Geschäftsbericht, September 1895, und HARTWICH, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1912, 50, S. 281.

4) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 295.

5) Geschäftsberichte, 1896—1912.

korn, welche beide als Medicinaldrogen beliebt sind; auch das österreichische Mutterkorn gilt als alcaloidreich, während die Sclerotien deutscher, schweizer und schwedischer Herkunft recht alcaloidarm sind. ANSELMINO und GILG¹⁾ geben den Cornutingehalt für schweizer Roggen-Mutterkorn mit 0,095 ‰, deutsches 0,130—0,157 ‰²⁾, spanisches 0,205 ‰, österreichisches 0,225 ‰ und russisches 0,245 ‰ an. Doch treten, wie erwähnt, außerordentliche Schwankungen auf, die nicht nur in den verschiedenen Jahren, sondern auch innerhalb ein und desselben Jahres bei den Ernten der gleichen Herkunft zu beobachten sind. CAESAR und LORETZ³⁾ fanden z. B. in dem sonst relativ alcaloidreichen russischen Mutterkorn der 1912er Ernte nur 0,03—0,075 ‰, während es sonst 0,23—0,34 ‰ aufzuweisen hatte. VREWEN⁴⁾ fand in belgischem Mutterkorn 0,1 und 0,21 ‰, für ein kleines Land immerhin eine bemerkenswerte Differenz.

Im Hinblick also auf den verhältnismäßig geringen Gehalt des schweizer und deutschen Roggen-Mutterkorns an Cornutin stellen die in den Sclerotien von *Molinia coerulea* aus der Schweiz (0,810 ‰), „Grashalmen“ (0,376 ‰) und *Lolium perenne* aus Deutschland (0,382, 0,382, 0,294 ‰) gefundenen Cornutinmengen einen recht ansehnlichen Alcaloidgehalt vor. Einen directen Vergleich ermöglicht die Untersuchung des *Lolium*-Mutterkorns 1912 und des etwa 500 m von diesem gewachsenen Roggen-Mutterkorns; der Alcaloidgehalt des ersteren (0,2941 ‰) übertrifft den des Roggen-Mutterkorns (0,0284 ‰) um über das Zehnfache.

Die Gründe für die so verschieden starke Alcaloidbildung des Pilzes auf Gräsern und auf Roggen bei sonst gleichem Standort und gleichen Witterungsverhältnissen sind nicht klar. Vielleicht hängen sie mit der verschiedenen Ernährung des Pilzes durch die verschiedenen Wirtspflanzen zusammen, vielleicht ist der relativ hohe Alcaloidgehalt der auf den Gräsern wachsenden allermeist sehr kleinen Sclerotien, die bei der Einsammlung sicher erst zum Teil voll ausgewachsen waren, auch in Beziehung zu bringen mit Beobachtungen, die BECKURTS⁵⁾ und verschiedene andere Forscher bezüglich des Alcaloidgehalts großer und kleiner Mutterkornsclerotien von Roggen machten und die Veranlassung waren, daß das Deutsche Arzneibuch in seiner vierten Ausgabe die Längenmaße der Mutterkornsclerotien von höchstens 40 mm auf 10—30 mm herabsetzte. Danach besitzen die kleinen Sclerotien einen durchweg größeren Alcaloidgehalt als die groß ausgebildeten Stücke derselben Herkunft. Eingehende Untersuchungen darüber stellten CAESAR und LORETZ⁶⁾ an. Sie wählten zur Feststellung des Alcaloidgehalts in den verschiedenen Entwicklungsstadien von jeder einzelnen Mutterkornsorte die kleinen und größten voll entwickelten Sclerotien aus und fanden in der lufttrockenen Substanz:

1) Commentar zum Deutschen Arzneibuch V. Jul. Springer, 1911.

2) Wohl ziemlich hoch angegeben, CAESAR und LORETZ fanden in deutschem Mutterkorn z. B. 1901 0,063 ‰, 1902 0,035 ‰, 1903 0,034 ‰, 1907 0,027—0,050 ‰, ich fand 1912 0,028 ‰.

3) Geschäftsbericht, September 1912, S. 83.

4) Ann. d. Pharm., 1896, Nr. 10.

5) Zeitschr. Allgem. Österr. Apoth.-Verein, 1895.

6) Geschäftsbericht, September 1895.

Russisches Mutterkorn,	große Sclerotien:	Cornutin	0,198 ‰	Fett	17,7 ‰
	kleine	„	0,200 ‰	„	17,4 ‰
Österreicher	große	„	0,192 ‰	„	30,0 ‰
	kleine	„	0,200 ‰	„	21,4 ‰
deutsches (bayrisches)	große	„	0,135 ‰	„	20,6 ‰
	kleine	„	0,153 ‰	„	23,0 ‰

Auch J. A. MJOEN¹⁾ fand bei Untersuchung eines norwegischen Mutterkorns:

in kleinen Sclerotien (Durchschnittsgewicht 0,082 g)	Cornutin	0,0870 ‰	Fett	20,9 ‰
„ großen	„	0,0092 ‰	„	21,1 ‰

Es wäre interessant gewesen, die ganz kleinen und ganz großen *Lolium*-Sclerotien, welche letztere beinahe die Größe der Roggensclerotien erreichten, getrennt zu untersuchen, um zu sehen, ob hier die Verhältnisse ebenso liegen, die Unterschiede im Alcaloidgehalt zwischen den ganz großen und ganz kleinen Sclerotien hätten dann noch ausgeprägter hervortreten müssen. Leider reichte das Material nicht aus.

Über die Gründe des höheren Alcaloidgehaltes der kleineren Sclerotien weiß man nichts Sicheres; Untersuchungen über den Sitz der Alcaloide im Mutterkorn liegen meines Wissens nicht vor, immerhin wäre es möglich, daß sie besonders in der Rinde liegen. Wie erwähnt, waren die *Lolium*-Sclerotien auch reicher an dem in der Rinde abgelagerten Farbstoff Sclererythrin als die großen und entsprechend weniger Rinde besitzenden Roggensclerotien.

Ob diesem Mutterkorn auf Gräsern nun eine besonders hohe therapeutische Wirkung bzw. eine erhöhte Giftigkeit zukommt, z. B. bei der Verfütterung von stark befallenem Heu an Tiere, muß dahingestellt bleiben, da unsere Kenntnisse über die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns trotz der vielen Untersuchungen auf diesem Gebiete noch sehr unsicher sind. Das Cornutin von KOBERT-KELLER, dem man die therapeutisch verwertete Wirkung des Mutterkorns, den Uterus zu Contractionen anzuregen und dadurch abortiv und hämostyptisch zu wirken, zuschrieb, ist nach den neueren Untersuchungen von JACOBY und KRAFT identisch mit Ergotinin und ohne die erwähnte Wirkung. Nach KRAFT²⁾ kommt den Alcaloiden sogar eine schädliche und unerwünschte Nebenwirkung zu, indem sie starkes Krampfgift und Gangrän erzeugen und er empfiehlt ihre Entfernung aus Mutterkornpräparaten. Der Träger der spezifischen Wirksamkeit ist nach KRAFT das Hydroergotinin, welches auch BARGER und DALE³⁾ als solchen ansprechen, sie nennen es Ergotoxin; daneben kommt nach diesen Autoren noch das wasserlösliche p-Oxyphenyläthylamin für die therapeutische Wirkung in Betracht.

1) Apoth.-Ztg., 1896, S. 366.

2) Arch. d. Pharm., 1906, 244, S. 336.

3) Arch. d. Pharm., 1906, 244, S. 550, u. Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakol., 1909, 61. S. 113.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mycologisches Centralblatt. Zeitschrift für Allgemeine und Angewandte Mycologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1](#)

Autor(en)/Author(s): Bredemann Gustav

Artikel/Article: [Über den Alcaloidgehalt des Mutterkorns auf englischem Raygras \(*Lolium perenne*\) 359-364](#)