

Anton Bär

Dünnschichtchromatographie von Mutterkornalkaloiden

=====

Am 14. November 1971 fand Herr A. ESCHELMÜLLER auf dem Sportplatz in Sulzberg einige Ähren von Wildgräsern, die dicht mit Sklerotien eines Claviceps-Pilzes besetzt waren.

Die Bestimmung des Grases ergab Alopecurus (det:H.MENDL). Der Pilz wurde als Claviceps purpurea (FR.)TUL.(Clavicipitales) identifiziert. Die Sklerotien selbst sind 3 - 11 mm lang, 1/2 - 1 mm im Durchmesser und - je nach Länge - gerade bis mehr oder weniger gekrümmt. Sie zeigen eine dunkelviolette bis dunkelbraune Farbe. Die Sklerotien brechen glatt bis etwas hornig. Im Inneren sind sie hell, die Randschicht ist dunkel.

Mikroskopisch stellt das Sklerotium ein Scheinparenchym (Plektenchym) aus Hyphen dar, deren Zellwände aus Chitin, einem stickstoffhaltigen Polysaccharid, bestehen. Fettröpfchen sind als zart konturierte Kreise sichtbar. Die Färbung der Randzone wird durch den Farbstoff Sklererythrin verursacht, der sich in Chloralhydrat in rosa Farbe löst.

Aufgrund der Formverschiedenheit dieser Sklerotien von denen in der Pharmazie verwendeten ergab sich nun die Frage nach dem Gehalt an Alkaloiden. Je nach Alter, Aufbewahrung und Herkunft schwankt der Alkaloidgehalt der offizinellen Droge zwischen 0 und 0,4 %. Auch die Alkaloidzusammensetzung kann sehr unterschiedlich sein. Mehrere chemische Rassen sind bekannt.

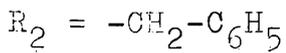
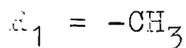
Der deutsche Bedarf wird durch Züchtung auf triploidem Roggen gedeckt.

Allgemein enthalten die Sklerotien folgende Inhaltsstoffe:

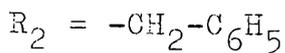
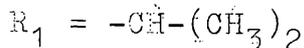
- (1) 0 bis 0,4 % Alkaloide
- (2) Biogene Amine wie Histamin, Tyramin u.a.
- (3) Aminosäuren, wie Leucin, Isoleucin, Valin, Tyrosin
- (4) 30 bis 35 % fettes Öl
- (5) Ergosterin (Vorstufe von Vitamin D₂).

Die Sekalealkaloide sind sehr instabil. In der Droge werden sie im gleichen Maße abgebaut, wie die Ranzigkeit des Fettes zunimmt. Sehr empfindlich sind sie auch gegenüber Sauerstoff, Licht, höheren Temperaturen, Säuren und Alkalien. Durch Lösungsmittel

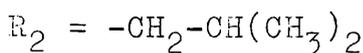
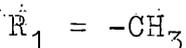
Ergotamin:



Ergocristin:



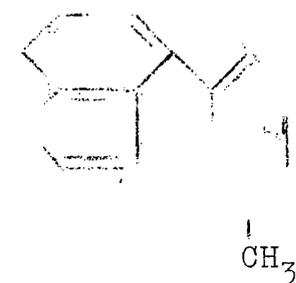
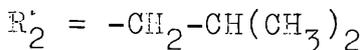
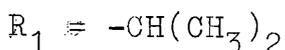
Ergosin:



Ergocornin:



Ergocryptin:



Lysergsäure

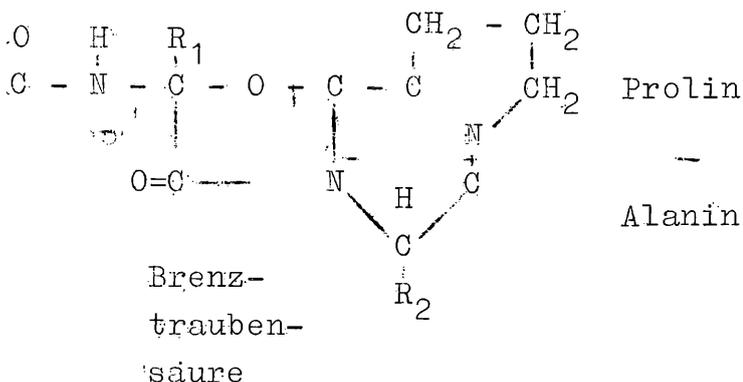


Abb. 1 Strukturformeln einiger Mutterkornalkaloide

mit Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) isomerisieren die natürlich vorkommenden L-Formen (Endung -in) in die D-Formen (Endung -inin).

Innerhalb der Gruppe der Mutterkornalkaloide werden wasserlösliche und wasserunlösliche unterschieden. Zu den wasserlöslichen, der Ergotoxingruppe zählen: Ergotamin, Ergocornin, Ergocristin, Ergocryptin und Ergosin. Ergometrin oder Ergobasin ist wasserlöslich.

Strukturformeln siehe Abb. 1. In der Abb. sind neben der eigentlichen Alkaloidstruktur die Alkylreste (R1 u. R2) wiedergegeben, durch die sich die verschiedenen Alkaloide unterscheiden.

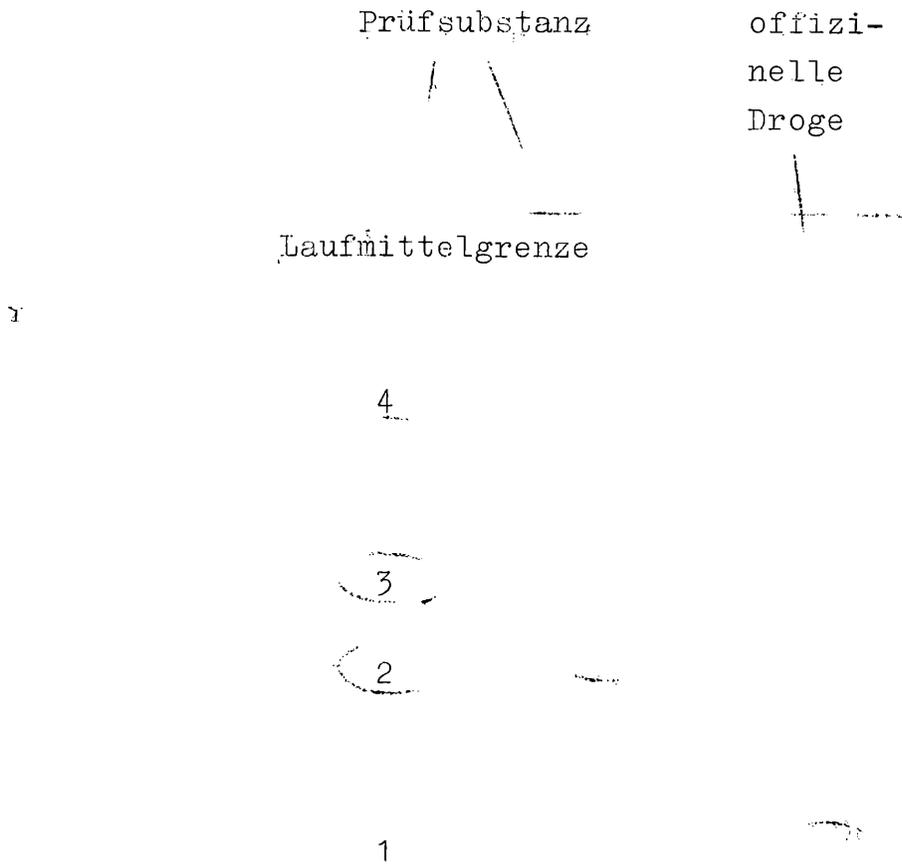
Es galt nun, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, festzustellen, ob und in welchem Maße verschiedene Alkaloide vorhanden sind. Dazu mußte ein geeignetes Extraktionsverfahren gefunden werden, um die Alkaloide zu gewinnen. Für die Chromatographie benötigte man zur hinreichenden Trennung ein geeignetes Fließmittel. In der Literatur fanden sich eine Reihe von Vorschriften, die dem Zweck entsprechend kombiniert wurden.

Zum Vergleich dienten offizinelle Mutterkörner. Von den zu untersuchenden Sklerotien und der offizinellen Droge wurden je 0,2 g zur Extraktgewinnung verwendet.

Folgendes Verfahren wurde angewendet:

0,2 g gepulverte Droge werden mit 2,5 ml Äther übergossen und 0,2 ml 10 %iger Ammoniak dazugegeben. In einer verschlossenen Medizinflasche (10 ml) läßt man 2 Stunden lang unter Umschütteln extrahieren. Nach dem Absetzen der Droge wird der Äther in ein Zentrifugiergläschen gegossen und bei höchstens 40° C abgedunstet. Der Rückstand wird mit genau 3 ml methylalkoholischer Weinsäure (4 g Weinsäure in 50 ml Wasser lösen und 50 ml Methylalkohol dazugeben) und genau 3 ml Zinkacetatlösung (10 % Zinkacetat in Wasser) versetzt. Dann wird durchgeschüttelt und das Zentrifugierglas bis zum Flockigwerden des Niederschlages in Wasser von 40° C gestellt. Man zentrifugiert und gießt die überstehende Flüssigkeit ab, in der die Gesamtalkaloide enthalten sind.

Für die Chromatographie wurden DC-Kieselgelplatten (Merck) verwendet. Als Laufmittel diente eine Mischung Chloroform-Äthanol im Verhältnis 5 : 1. Etwa 1 1/2 cm vom unteren Rand der Platte entfernt wurden 0,05 ml des Prüfextraktes und 0,2 ml des Vergleichsextraktes aufgetragen. In einer mit dem Laufmittel gesättigten Kammer wird daraufhin aufsteigend entwickelt. Nach einer Laufstrecke von ca. 15 cm wird das Entwickeln abgebrochen. Ist das Laufmittel verdunstet, wird das Chromatogramm unter der UV-Lampe betrachtet. Die Substanzen 1, 2, 3, und 4 fluoreszierten, wobei der Fleck 2 am stärksten hervortrat. (s. Abb. 2).



aufgetragene Extraktmengen
0,05 ml 0,05 ml 0,2 ml
Startlinie

Abb. 2: Chromatogramm der Mutterkornextrakte (Prüfsubstanz und Vergleichsubstanz).

Zum Sichtbarmachen der Flecke diente die van-Urk-Reaktion:

Die Platten wurden besprüht mit 1,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd für Chromatographie in einer Mischung von 50 ml 25 %iger Salzsäure und 50 ml 96 %igem Äthanol gelöst.

Die untere Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,1 µg. Nach dem Besprühen trat unter dem UV-Licht keine Fluoreszenz mehr auf.

In der Abbildung sind alle Flecken eingetragen, die nach dem Besprühen sichtbar wurden. Dieselben fluoreszierten auch unter dem UV-Licht, wobei keine weiteren hervortraten, die sich dann mit der van-Urk-Reagenz nicht färbten.

Ergebnis:

Die erstellten Chromatogramme zeigen, daß zwischen dem Vorkommen von Alkaloiden in der offizinellen Droge und in den Sklerotien auf Alopecurus kein chemischer Unterschied nachweisbar ist.

Zwischen den untersuchten Drogen können folglich keine chemischen Rassen getrennt werden. Daneben zeigte sich ein überraschend hoher Alkaloidgehalt in den Wildgrassklerotien.

Ein und derselbe Pilz bildet, je nach dem auf welchem Gras er parasitiert, Sklerotien sehr verschiedener Größe aus. Es kann von vornherein keinesfalls angenommen werden, daß auch der Gehalt und die Zusammensetzung an den heute noch pharmazeutisch wichtigen Alkaloiden gleich ist.

Literatur:

- MERCK, E., AG: Chromatographie, Darmstadt
FISCHER, R.: Praktikum der Pharmakognosie,
Springer-Verlag, Wien
GAMS, H. Kleine Kryptogamenflora Band IIa
M.MOSER, Ascomyceten,
Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart
CHRISTEN: Grundlagen der organischen Chemie,
Verlag Sauerländer-Diesterweg-Salle

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität
München: Pharmakognostisches Praktikum vom 3./4. Juli 1962.

Anschrift des Verfassers: Anton Bär
8971 Burgberg, Sonthofener-Str.16

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Naturkundliche Beiträge aus dem Allgäu = Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Arbeitskreises Kempten \(Allgäu\) der Volkshochschule Kempten](#)

Jahr/Year: 1972

Band/Volume: [16_2](#)

Autor(en)/Author(s): Bär Anton

Artikel/Article: [Dünnschichtchromatographie von Mutterkornalkaloiden. 1-5](#)