

**Diss. ETH 5481**

**Natürliche und unnatürliche Vorläufer in der  
Biosynthese der Ergotalkaloide**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von

**JOHANNES PAUL PACHLATKO**

dipl. Chem. ETH

geboren am 20. März 1945

von Winterthur (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. D. Arigoni, Referent

Prof. Dr. V. Prelog, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1975

## ZUSAMMENFASSUNG

1. - Im Zusammenhang mit der Biosynthese der Ergotalkaloide wurden verschiedene stereospezifisch markierte Verbindungen synthetisiert und auf ihre Vorläuferrolle hin geprüft.
  - Dabei konnte gezeigt werden, dass bei der Kopplung von L-Tryptophan (5) mit Dimethylallylpyrophosphat (8) dessen Methylgruppen ihre Identität bewahren, und dass auf dem Weg von 4-Dimethylallyl-tryptophan (9) zu Agroclavin (14) an der allylischen Doppelbindung zwei formale Inversionen stattfinden.
  - Weiter konnte der Befund bestätigt werden, dass 4-(E-4'-Hydroxy-3'-methyl-but-2'-enyl)-tryptophan (21) zwar von Claviceps zu Elymoclavin (15) verarbeitet wird, aber ein unnatürlicher Vorläufer ist.
  - Ueberraschenderweise wurde ausserdem gefunden, dass auch der vermutete Vorläufer 4-(Z-4'-Hydroxy-3'-methyl-but-2'-enyl)-tryptophan (24) kein natürliches Substrat ist. Die Tatsache, dass (24) die gleichen Einbauresultate lieferte wie (21) lassen vermuten, dass beide über die gleiche Zwischenstufe in Elymoclavin (15) umgewandelt werden.
  - Aufgrund dieser Einbauresultate wurde ein neuer hypothetischer Biogeneseweg für Chanoclavin-I (11) formuliert.
  - Anhand eines Einbauversuches konnte gezeigt werden, dass auch  $\Delta^{8,17}$ -Agroclavin (63) kein Vorläufer von Agroclavin (14) ist.
2. - Im Hinblick auf eine spätere Synthese von 9,10-Dioxo-geranial (80) wurde ein Zugang zu 9,10-Diacetoxy-geranylacetat (89) beschrieben.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor unter der Leitung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Die Aufnahmen der IR-, 60 MHz-NMR- und 100 MHz-NMR-Spektren wurden im instrumentalanalytischen Laboratorium unter der Leitung der Herren Prof. Dr. W. Simon und Prof. Dr. J.M.F. Oth vorgenommen.

Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen.

Diesen Herren sowie ihren Mitarbeitern möchte ich für ihre Mithilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn K. Hiltbrunner für die Aufnahmen der 100 MHz-NMR-SEFT-Spektren sowie Herrn A. Frey für die Aufnahme der 220 MHz-NMR-Spektren.