

Pilzpigmente, XXVII¹⁾

Isolierung von Hispidin und 3,14'-Bihispidinyl aus *Phellinus pomaceus* (Poriales)

Manfred Klaar und Wolfgang Steglich*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 9. Juni 1976

Aus Fruchtkörpern des Baumpilzes *Phellinus pomaceus* wurden Hispidin (1) und ein Dehydrodimeres isoliert, das die Konstitution des 3,14'-Bihispidinyls (2) besitzt. Die Verbindung ist im Hinblick auf die oxidative Polymerisation des Hispidins von Interesse.

Fungus Pigments, XXVII¹⁾

Isolation of Hispidin and 3,14'-Bihispidinyl from *Phellinus pomaceus* (Poriales)

Fruiting bodies of *Phellinus pomaceus* contain hispidin (1) and one of its dehydrodimers, for which the constitution of 3,14'-bihispidinyl (2) was established. The compound is of interest with regard to the oxidative polymerization of hispidin.

Der Pflaumen-Feuerschwamm, *Phellinus pomaceus* (Pers.) Maire, befällt vor allem Kernobstbäume, die er durch die von ihm hervorgerufene Weißfäule schädigt. Wir berichten hier über Inhaltsstoffe von Fruchtkörpern, die auf abgestorbenen Ästen des Weißdorns (*Crataegus oxyacantha* L.) gesammelt worden waren.

Die zerkleinerten, lufttrockenen Fruchtkörper wurden nach Behandeln mit Petrolether mit Aceton extrahiert und die Lösungen anschließend an acetyliertem Polyamid chromatographiert. Dabei erhielten wir 0,3% Hispidin (1), in allen Eigenschaften identisch mit dem aus den Baumpilzen *Inonotus hispidus* (Bull. ex Fr.) Karst.^{2,3)} und *Phaeolus schweinitzii* (Fr.) Pat.⁴⁾ isolierten Farbstoff. 1 wurde kürzlich auch im Mycelgeflecht von *Phellinus igniarius* (DC. ex Fr.) Quéf. gefunden⁵⁾.

Setzt man die Extraktion mit Methanol fort, so geht neben 1 ein hellgelber Farbstoff in Lösung, der erst mit viel Methanol von der Säule gewaschen wird (Ausb. 0,05%). Die in den gebräuchlichen Solventien fast unlösliche, in Methanol schwerlösliche Verbindung zeigt in ihren UV- und IR-Spektren große Ähnlichkeit mit 1. Nach dem hochaufgelösten Massenspektrum des Hexamethylethers ($M^+ : m/e = 574, C_{32}H_{30}O_{10}$) liegt ein Dehydro-

¹⁾ XXVI. Mitteil.: J.-L. Fiasson, K. Gluchoff-Fiasson und W. Steglich, Chem. Ber. 110, 1047 (1977), vorstehend.

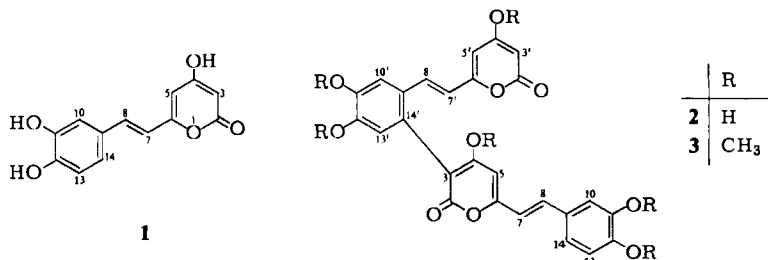
²⁾ R. L. Edwards, D. G. Lewis und D. V. Wilson, J. Chem. Soc. 1961, 4995.

³⁾ J. D. Bu'Lock und H. G. Smith, Experientia 17, 553 (1961); J. D. Bu'Lock, P. R. Leeming und H. G. Smith, J. Chem. Soc. 1962, 2085.

⁴⁾ A. Ueno, S. Fukushima, Y. Saiki und T. Harada, Chem. Pharm. Bull. 12, 376 (1964).

⁵⁾ T. K. Kirk, L. F. Lorenz und M. J. Larsen, Phytochemistry 14, 281 (1975).

dimeres des Hispidins vor. Die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Tab., Abb.)^{b)} ergibt, daß den Hispidinhälften jeweils die Protonen 3-H und 14-H' fehlen, wodurch ihre Kopplungspartner 5-H bzw. 10'-H und 13'-H zu Singulets werden. Damit besitzt die Verbindung die Konstitution eines 3,14'-Bihispidinyls (**2**)



Tab.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn von Hispidin (**1**) und 3,14'-Bihispidinyl (**2**) (100 MHz; in $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO} = 3:7$; δ -Werte, $\delta_{\text{TMS}} = 0.0\text{ ppm}$)

1			2					
d	5.32	(3-H)	—		d	5.28	(3'-H)	
d	6.07	(5-H)	s	6.35	(5-H)	d	6.12	(5'-H)
d	6.56	(7-H)	d	6.57	(7-H)	d	6.72	(7'-H)
d ^{a)}	7.20	(8-H)	d ^{a)}	7.27	(8-H)	d	7.08	(8'-H)
d	7.03	(10-H)	d ^{c)}	7.10	(10-H)	s	7.23	(10'-H)
d	6.77	(13-H)	d	6.82	(13-H)	s	6.66	(13'-H)
dd	6.91	(14-H)	dd ^{c)}	7.00	(14-H)	—		
s ^{b)}	8.88	(OH)	s ^{b)}	8.95	(OH)	s ^{b)}	8.98	(OH)
s ^{b)}	9.18	(OH)	s ^{b)}	9.32	(OH)	s ^{b)}	9.38	(OH)

Kopplungskonstanten: $J_{3,5} = 2\text{ Hz}$; $J_{7,8} = 16$; $J_{10,14} = 2$; $J_{13,14} = 8$.

a) Verbreitert.

b) Breit, tauscht mit D_2O aus.

c) Infolge zu geringer Konzentration an **2** mangelhaft aufgelöst.

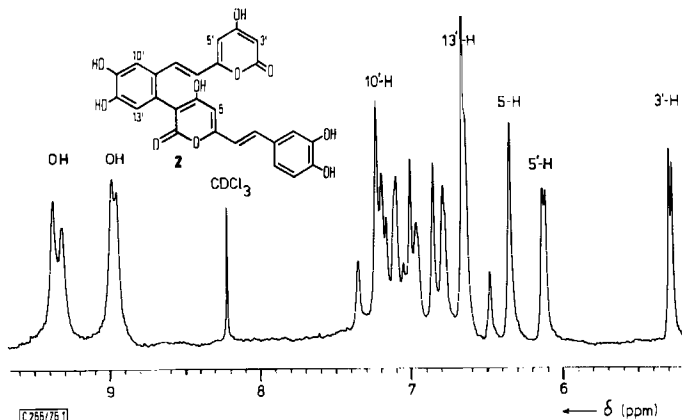
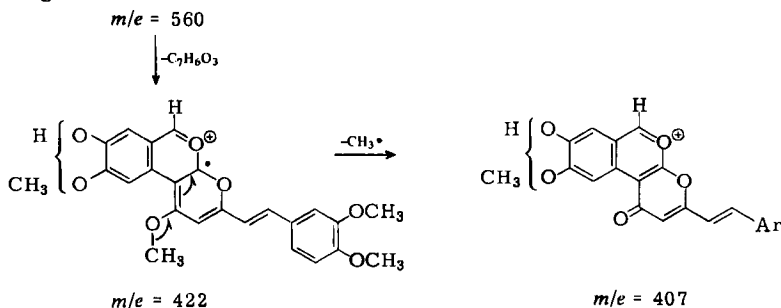


Abb.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 3,14'-Bihispidinyls (**2**) (100 MHz; in $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO} = 3:7$)

b) Verdeckte Signale wurden durch Zusatz von etwas C_6D_6 sichtbar gemacht.

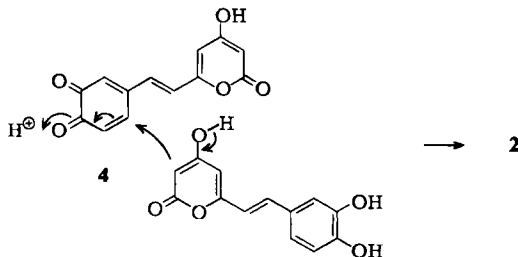
Im Einklang mit Formel 2 sind die Signale von 8'-H und 13'-H gegenüber denen von 8-H und 13-H diamagnetisch verschoben, ein Effekt des verdrillt stehenden zentralen Pyronringes.

Im Massenspektrum des Hexamethylethers 3 sind intensive Fragment-Ionen $m/e = 191$ und 151 bemerkenswert. Offensichtlich findet ein Abbau des Molekül-Ions vom endständigen Styrylrest her statt, bei dem 3,4-Dimethoxycinnamoyl- und 3,4-Dimethoxybenzylkationen gebildet werden. Der Abspaltung des erstgenannten Ions dürfte eine elektrocyclische Öffnung des zentralen Pyronringes vorausgehen. Die Entstehung dieser Fragmente aus dem Molekül-Ion wurde durch Defokussierungsaufnahmen nach Jennings⁷⁾ gesichert. Gleichzeitig wurde gefunden, daß eine Gruppe von Fragmenten $m/e = 422$, 421 und 407 auf eine Verunreinigung mit 3,14'-Bihispidinyl-pentamethylether ($m/e = 560$) zurückzuführen ist. Im Pentamethylether müssen beide OH-Gruppen des endständigen Arylrestes methyliert sein, da sonst intensive Fragment-Ionen $m/e = 177$ und 137 auftreten müßten. Für die Bildung von $m/e = 422$ und 407 wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Im Unterschied zu den dimeren Ethern zeigt Hispidin-trimethylether im Massenspektrometer keine nennenswerten Zerfälle⁸⁾.

Die Formel von 2 ist biogenetisch plausibel. Offenbar wird 1 zunächst zum Dehydrohispidin 4 oxidiert, an das sich ein zweites Molekül 1 mit seinem nucleophilen Zentrum C-3 addiert^{1, 9)}:



⁷⁾ K. R. Jennings in *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*, S. 105, Herausgeber R. Bonnett und J. G. Davis, United Trade Press, London 1967. Herrn Privatdozent Dr. H. Schwarz, Berlin, sei für diese Messungen und Diskussionen zum Zerfallsmechanismus gedankt.

⁸⁾ J.-L. Fiasson, persönliche Mitteilung.

⁹⁾ Dieser Reaktionstyp wurde von Wanzlick zu eleganten Naturstoffsynthesen benützt: H.-W. Wanzlick, R. Gritzky und H. Heidepriem, *Chem. Ber.* **96**, 305 (1963); vgl. auch H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **76**, 313 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 401 (1964).

Möglicherweise ist die Reaktion ein Modell für die Bildung der braunen, schwerlöslichen Polymeren, die bei der Einwirkung von Oxidasen auf 1 entstehen³⁾. Die Isolierung von Metahemipinsäure beim oxidativen Abbau des methylierten polymeren Pigments von *Phellinus igniarius*⁵⁾ wäre mit dem Vorliegen 3,14'-verknüpfter Hispidineinheiten gut zu erklären.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Privatdozent Dr. G. Höfle, Berlin, sei für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Beckman DK 2A. — IR-Spektren: Beckman IR 9 (Intensitätsangaben in Klammern: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter). — ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100. — Massenspektren: Varian MAT-711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). — Für die Säulenchromatographie wurde MN-Polyamid 6-Ac (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren) verwendet.

Ph. pomaceus wurde im September 1974 auf *Crataegus oxyacantha* im Isartal bei Puppling, Oberbayern, gesammelt. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Bresinsky, Regensburg, für die Bestimmung der Fruchtkörper, die in seinem Herbarium hinterlegt sind.

Isolierung der Farbstoffe 1 und 2: 125 g lufttrockene Fruchtkörper von *Ph. pomaceus* wurden in einem Mörser zerkleinert und mit 2,5 Liter Petrolether (30–70°C) 10 Tage stehengelassen. Man filtrierte das Pulver ab und schüttelte es nach Trocknen an der Luft zweimal mit je 300 ml Aceton 5 min kräftig durch. Abfiltrieren lieferte eine gelbe Lösung A. Den Rückstand versetzte man mit 2 Liter Aceton, ließ 3 Tage stehen und filtrierte: Lösung B. Nun wurde der Rückstand mit 2 Liter Methanol versetzt und nach 10-tägigem Stehenlassen (öfters Umschütteln!) abfiltriert: Lösung C.

Lösung A wurde auf ca. 30 ml eingengt und mit Chloroform auf 100 ml gebracht. Man gab die Lösung auf eine Säule von acetyliertem Polyamid (70 cm × 3 cm), die mit Chloroform angesetzt worden war. Chloroform eluierte eine schmutzig-gelbe Vorfraktion, die anschließend mit Ether und Essigester vollständig von der Säule gewaschen wurde. Mit Aceton/Methanol (1:1 Vol.) wurden 0,23 g reines 1 eluiert, gefolgt von 0,08 g einer Mischfraktion, die bei der Rechromatographie noch 0,02 g 1 ergab.

Lösung B wurde auf 40 ml eingengt und an einer Säule (50 cm × 3 cm) chromatographiert. Mit Aceton wurde ein Vorlauf, mit Aceton/Methanol (8:2) wurden 0,11 g 1 eluiert.

Lösung C wurde auf 50 ml eingengt und auf eine Säule (100 cm × 3 cm) gegeben. Nach Elution mit Aceton konnte mit Aceton/Methanol (8:2) eine Mischfraktion erhalten werden, die nach zweimaliger Rechromatographie 0,04 g 1 ergab. Anschließend wurde mit viel Methanol eine blaßgelbe Fraktion eluiert, die auf einer Säule (50 cm × 2,5 cm) rechromatographiert wurde. Zunächst erhielt man mit viel Aceton einen Vorlauf, dann mit Aceton/Methanol (8:2) 84 mg noch unreines 2. Rechromatographie nach dem gleichen Verfahren lieferte 38 mg reines und 20 mg geringfügig verunreinigtes 2.

Hispidin (1): 0,40 g (0,32%) gelbe Nadeln, Schmp. 256–258°C (Zers.) (Lit. 259°C, Zers.²⁾, 256–258°C³⁾). UV, IR und MS übereinstimmend mit der aus *Inonotus hispidus* isolierten Vergleichsverbindung^{2, 3)}.

3,14'-Bihispidinyl (2): 58 mg (0,05%) blaßgelbes Pulver, Schmp. 260–262°C (Zers.), das sich beim längeren Aufbewahren zersetzt. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 220 (4,61), 255 (4,36), 314 (sh,

4.20), 370 nm (4.56). — IR (KBr): 3500–2700 (st), 1680 (sh, m), 1650 (st), 1620 (st), 1600 (st), 1545 (sst), 1510 (st), 1435 (m), 1360 (m), 1290 (st), 1210 (st), 1140 (st), 1100 (st), 1000 (m), 950 (m), 830 (w), 815 (m), 755 cm^{-1} (w).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ (490.4) Ber. C 63.67 H 3.70 Gef. C 63.31 H 4.16

3,14'-Bihipidinyl-hexamethylether (3): 4 mg **2** wurden in 5 ml Methanol mit überschüssiger etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 5 min wurden ein paar Tropfen Eisessig zugegeben und eingedampft. — MS: M^+ m/e = 574.1800 (45%, ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ 574.1838), 560 (23, $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$)*, 422 (42, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7$)*, 421 (89, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_7$)*, 408 (20)*, 407 (49, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_7$)*, 191 (100, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$), 151 (72, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$). *Nach Defokussierungsaufnahmen⁷⁾ dem *3,14'-Bihipidinyl-pentamethylether* zuzuordnen.

[266/76]