

Pilzpigmente, XXXI¹⁾

Farnesylphenole aus *Albatrellus*-Arten (*Basidiomycetes*)

Helmut Besl^{***)}, Gerhard Höfle^{**)}, Barbara Jendry^{*)}, Erhard Jägers^{*)} und Wolfgang Steglich^{*)}*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^{*)},
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn,

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin^{**)}, und

Institut für Botanik der Universität Regensburg^{***)}

Eingegangen am 1. Februar 1977

Aus den Speisepilzen *Albatrellus ovinus* und *A. subrubescens* wurden die Farnesylphenole Scutigeral (1) und das bereits als Nebenprodukt der Grifolin-Synthese bekannte Neogrifolin (8) isoliert. Die Stellung der Substituenten am Benzolkern wurde mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren abgeleitet und durch Synthese von 1 gesichert. *A. confluens* enthält neben 8 das Antibiotikum Grifolin (7)^{11, 12)}.

Fungus Pigments, XXXI¹⁾

Farnesylphenols from *Albatrellus* Species (*Basidiomycetes*)

From the edible mushrooms *Albatrellus ovinus* and *A. subrubescens* the farnesylphenols scutigeral (1) and neogrifolin (8) were isolated, the latter being already known as byproduct in grifolin synthesis. The position of the substituents at the benzene nucleus was determined by ¹³C NMR spectroscopy and synthesis of 1. Besides 8, *A. confluens* contains the antibiotic grifolin (7)^{11, 12)}.

Die weißgrauen Fruchtkörper des Schafporlings, *Albatrellus ovinus* (Schff. per Fr.) Kotl. et Pouz., zeigen oft zitronengelbe Flecken. Betupft man die Pilze mit Kalilauge, so tritt sofort eine gelbe bis rotbraune Verfärbung ein. Wie wir fanden, ist für diese Farbveränderungen ein Aldehyd verantwortlich, der Scutigeral genannt werden soll²⁾. Er kommt auch in dem nahe verwandten *A. subrubescens* (Murr.) Pouz. vor, von dem eine größere Menge für die Aufarbeitung zur Verfügung stand. Beide Porlinge sind eßbar und in manchen Jahren ausgesprochene Massenpilze.

Zur Isolierung der Inhaltsstoffe wurden die lufttrockenen Fruchtkörper von *A. subrubescens* mehrmals mit Petrolether und anschließend mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Rohextrakte wurden zur Vorreinigung über eine Säule mit acetyliertem Polyamid gegeben und anschließend an Kieselgel aufgetrennt. Als Hauptfraktion wurden 5% hellgelbes Scutigeral erhalten, gefolgt von 0.7% eines rotbraunen, öligen Diphenols. Beide Verbindungen ließen sich auch aus *A. ovinus* isolieren.

¹⁾ XXX. Mittel.: W. Steglich und B. Jendry, Festschrift R. Singer, Sydowia, im Druck.

²⁾ *Albatrellus* gehört zur Familie der *Scutigeraceae*.

Scutigeral kristallisiert aus n-Hexan in hellgelben Nadeln vom Schmp. 81°C. Nach Elementaranalyse und Massenspektrum besitzt es die Formel $C_{23}H_{32}O_4$. Im IR-Spektrum (KBr) treten Banden bei 3500–3200 und 1605 cm^{-1} auf, und im UV-Spektrum (MeOH) ist ein intensives Maximum bei 310 nm vorhanden. Die gelbe Farbe wird von einer flachen Vorbande verursacht, die bis 450 nm reicht. Bei Zusatz von Lauge entsteht eine breite Absorptionsbande, die ab 460 nm ansteigt und Maxima bei 425 und 295 nm besitzt.

Tab. 1. 1H -NMR-Spektren von Scutigeral (1), Scutigeral-diacetat (2), Grifolin (7), Neogrifolin (8) und Neogrifolin-bis(p-nitrobenzoat) (10) (δ -Werte; TMS als innerer Standard, in $CDCl_3$)

	1	2	7 ^{1,2)}	8 ³⁾	10
1-H	—	—	s 6.24	„s“ (br) 6.29	„s“ (br) 7.10 ^{b)}
3-H	—	—	—	„s“ 6.33	„s“ 7.12 ^{b)}
5-H	—	—	s 6.24	—	—
7-H	s 10.17	s 10.33	—	—	—
8-H	s 2.43	s 2.50	s 2.21	s 2.25	s 2.37
1'-H ^{c)}	d 3.35	d 3.21	d 3.38	d 3.32	d 3.32
2'-H	m 5.07	m 5.05	t 5.26	t 5.20	m 5.06
4',5',8', 9'-H	m 1.95 bis 2.04	m 1.96 bis 1.99	m 1.92 bis 2.10	m 1.95 bis 2.13	m 1.87 bis 2.03
6',10'-H	m 5.07	m 5.05	m 5.08	m 5.13	m 5.06
12'-H	s 1.67	s 1.66	s 1.67	s 1.68	s 1.54
13'-H	s 1.58	s 1.57	s 1.58	s 1.60	s 1.55
14'-H	s 1.58	s 1.57	s 1.59	s 1.61	s 1.55
15'-H	s 1.77	s 1.72	s 1.81	s 1.78	s 1.63
p-Nitro- benzoyl-H	—	—	—	—	„s“ 8.44
Acetyl-H	—	s 2.29	—	—	—

a) Nach Zusatz von D_2O .

b) Einstrahlung bei $\delta = 2.37$ liefert d, $J = 2$ Hz.

c) $J_{1',2'} = 6.5$ Hz.

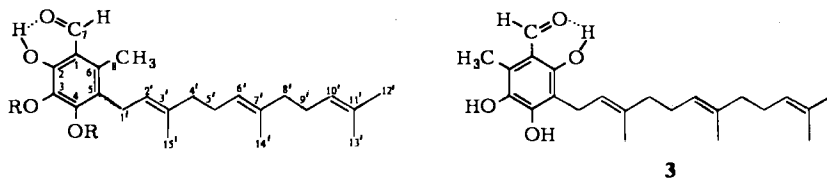
Das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, Tab. 1) zeigt die typischen Signale eines *trans,trans*-Farnesylrestes³⁾, der nach Lage der Dubletts der endständigen Methylenprotonen bei $\delta = 3.35$ an einem Benzolkern sitzen muß. Weitere Substituenten sind eine Aldehydgruppe ($\delta = 10.17$) und eine Methylgruppe (2.43), die aufgrund ihrer Entschirmung *ortho* zur Aldehydfunktion steht⁴⁾. Bei $\delta = 12.47$ ist das Signal einer chelatisierten OH-Gruppe zu erkennen, zwei weitere OH-Protonen bilden ein breites Signal bei $\delta = 6.2$. Damit steht im Einklang, daß Scutigeral mit Acetanhydrid/Pyridin ein Diacetat (2) ergibt.

Berücksichtigt man die offensichtliche biogenetische Verwandtschaft zum Orsellinaldehyd⁵⁾, so bleiben für Scutigeral nur die Formeln 1 oder 3 übrig.

³⁾ R. B. Bates, D. M. Gale und B. J. Gruner, J. Org. Chem. **28**, 1086 (1963).

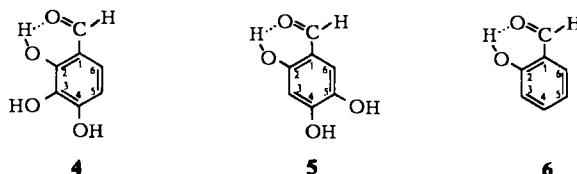
⁴⁾ G. A. Ellestad, R. H. Evans jr. und M. P. Kunstmann, Tetrahedron **25**, 1323 (1969).

⁵⁾ J. A. Ballantine, C. H. Hassall und B. D. Jones, Phytochemistry **7**, 1529 (1968). Zur Biosynthese von Polyketiden vgl. z. B. W. B. Turner, Fungal Metabolites, Academic Press, London and New York 1971.



	R
1	H
2	CH ₃ CO

Eine Entscheidung zugunsten von Formel 1 brachte das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, Tab. 2). Zunächst wurde an den beiden Modellverbindungen 4 und 5 gezeigt, daß auch bei Trihydroxybenzaldehyden die experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome gut mit den aus dem Spektrum von Salicylaldehyd (6) abgeschätzten^{6, 7)} übereinstimmen (Tab. 2). Berechnet man die chemischen Verschiebungen der Benzolkohlenstoffe entsprechend für die beiden Formeln des Scutigerals, so stimmen nur die für 1 mit den gefundenen Werten überein, während sich bei 3 große Abweichungen ergeben. Die Werte für die Farnesyl-Seitenkette wurden nach Literaturangaben⁸⁾ zugeordnet.



Der endgültige Strukturbeweis für Scutigeral erfolgte durch die Synthese. Dazu wurde der aus 3,4,5-Trihydroxytoluol mit Orthoameisensäure-triethylester/AlCl₃⁹⁾ in guter Ausbeute zugängliche 2,3,4-Trihydroxy-6-methylbenzaldehyd in Dioxan unter Zusatz von Bortrifluorid-Etherat mit Farnesol kondensiert¹⁰⁾. Das nach chromatographischer Reinigung in 15proz. Ausbeute erhaltliche Produkt erwies sich in allen spektroskopischen Daten als identisch mit Scutigeral.

Das ölige Diphenol C₂₂H₃₂O₂ ist isomer mit Grifolin (7), einem Antibiotikum, das bereits 1950 von japanischen Autoren aus einem höheren Pilz isoliert worden ist^{11, 12)}. Wie dieses enthält es nach den NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) eine *trans,trans*-Farnesyl-Seitenkette, eine Ar-CH₃-Gruppe und ein „Singulett“ für zwei Aromatenprotonen, das allerdings bei 270 MHz in zwei getrennte Signale aufgelöst werden kann.

⁶⁾ G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3089 (1972).

⁷⁾ W. R. Woolfenden und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1496 (1966).

⁸⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und A. Suwita, Chem. Ber. **108**, 2818 (1975).

⁹⁾ H. Gross, A. Rieche und G. Matthey, Chem. Ber. **96**, 308 (1963).

¹⁰⁾ Vgl. z. B. G. D. Daves jr., H. W. Moore, D. E. Schwab, R. K. Olsen, J. J. Wilczynski und K. Folkers, J. Org. Chem. **32**, 1414 (1967).

¹¹⁾ Y. Hirata und K. Nakanishi, J. Biol. Chem. **184**, 135 (1950).

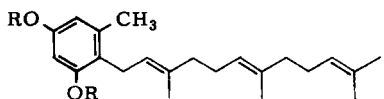
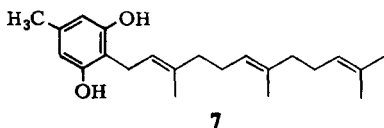
¹²⁾ T. Goto, H. Kakisawa und Y. Hirata, Tetrahedron **19**, 2079 (1963).

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von 1, 4, 5, 6, 8 und 9 (δ -Werte, TMS als innerer Standard; in CDCl_3 ; abgeschätzte Werte in Klammern)

	1	4	5	6	8	9
C-1	113.1 (115.0)	116.1 (115.0)	114.5 (115.0)	120.9	109.9 (109.9)	120.8
C-2	149.8 (147.0)	154.0 (150.3)	159.0 (155.7)	161.4	154.2 (154.4)	148.4
C-3	128.6 (128.4)	131.7 (132.9)	103.6 (106.2)	117.5	101.1 (100.7)	113.5
C-4	150.2 (151.7)	151.1 (153.8)	155.6 (153.8)	136.9	155.3 (158.2)	149.1
C-5	120.1 (120.1)	109.3 (108.6)	139.6 (134.1)	119.9	118.1 (116.4)	129.5
C-6	133.1 (133.1)	127.0 (128.0)	118.5 (122.6)	133.9	138.6 (139.2)	135.8
C-7	194.3	196.2	195.5	196.8		
C-8	12.9				20.0	19.8

Terpenkohlenstoffe:

	1	8	9	1	8	9
C-1'	24.5	25.1	25.7	C-9'	26.8	26.7
C-2'	122.0	122.2	121.3	C-10'	124.5	124.4
C-3'	135.1	137.4	139.2	C-11'	131.3	131.3
C-4'	39.8	39.7	39.6	C-12'	25.7	25.9
C-5'	26.6	26.5	26.8	C-13'	17.7	17.7
C-6'	124.1	123.8	124.0	C-14'	16.3	16.2
C-7'	135.7	135.4	135.1	C-15'	16.1	16.0
C-8'	39.8	39.7	39.7	CH_3CO	—	20.9, 21.1



	R
8	H
9	CH_3CO
10	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}$

Beim Bis(*p*-nitrobenzoat) **10** führt Einstrahlung am Signal der $\text{Ar}-\text{CH}_3$ -Gruppe zu einem AB-Quartett mit $J = 2 \text{ Hz}$, so daß die beiden Aromatenprotonen *meta*-ständig sind. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale stimmen gut mit den ausgehend von *o*-Xylol abgeschätzten⁶⁾ überein. Die chemische Verschiebung des $\text{Ar}-\text{CH}_3$ -Kohlenstoffs von $\delta = 20.0$ lehrt, daß die Methylgruppe nur von einem *ortho*-Substituenten flankiert ist. Bei **1** mit zwei *ortho*-Substituenten liegt das entsprechende Signal bei $\delta = 12.9$ ¹³⁾. Damit erhält man für das Diphenol die Formel **8**. Eine Verbindung dieser Konstitution wurde bereits früher als Nebenprodukt der Grifolin-Synthese erhalten und „Neogrifolin“ genannt¹⁴⁾.

Neogrifolin liefert mit Acetanhydrid/Pyridin ein öliges Diacetat **9** und mit *p*-Nitrobenzoylchlorid/Pyridin ein Bis(*p*-nitrobenzoat) **10**. Letzteres besitzt mit 65°C einen etwas höheren Schmp. als Grifolin-bis(*p*-nitrobenzoat) (Schmp. 61°C)⁶⁾.

¹³⁾ Vgl. die δ -Werte für die CH_3 -Kohlenstoffe in 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Lit.⁷⁾, S.1497.

¹⁴⁾ G. Cardillo, R. Cricchio, L. Merlini und G. Nasini, Gazz. Chim. Ital. **99**, 308 (1969); J. H. P. Tyman, W. A. Baldwin und C. J. Strawson, Chem. Ind. (London) **1975**, 41.

Die japanischen Arbeiten über Grifolin (7) beziehen sich auf einen Pilz „*Grifola confluens*“^{11, 12}). Diese Benennung ist inkorrekt, und nach der in Lit.¹¹⁾ gezeigten Abbildung dürfte der Pilz *Albatrellus confluens* (Alb. et Schw. per Fr.) Kotl. et Pouz. sein. Wir haben daher diesen bei uns als Semmelporling bekannten Speisepilz erneut untersucht und aus tiefgefrorenen Fruchtkörpern, bezogen auf die Trockensubstanz, 9% Grifolin (7) und 5% Neogrifolin (8) isoliert. Beide Verbindungen können an einer Kieselgelsäule leicht voneinander getrennt werden und sind im Dünnschichtchromatogramm an der unterschiedlichen Anfärbung mit Echtblausalz B zu unterscheiden¹⁵⁾.

Farnesylphenole wie 1, 7 und 8 scheinen für die Gattung *Albatrellus* charakteristisch zu sein. Ungewöhnlich ist bei 1 und 8 die Stellung des Farnesylrestes zwischen der C-Methyl- und OH-Gruppe, während bei allen anderen bisher bekannten Naturstoffen dieses Typs^{4, 16, 17)} der Terpenrest stets zwischen den beiden OH-Gruppen des Orcins oder Orsellinaldehyds sitzt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit und die Bewilligung des 270-MHz-Spektrometers. Weiterhin gilt unser Dank Fräulein R. Preuß und Herrn M. Kronfeldner für ihre Mitarbeit und Herrn Prof. Dr. A. Bresinsky für wertvolle Hinweise und Hilfe bei der Bestimmung der Arten.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Varian Cary 17 und Beckman Modell 25; IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 157 G und Pye-Unicam SP 1100 (Intensitätsangaben in Klammern: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter); ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 90 und Bruker WH 270; ¹³C-NMR: Varian CFT 20; Massenspektren: AEI MS 9 und MS 30 (Direkt-einlaß, 70 eV, Ionenquellentemp. ca. 200°C). Die Schmpp. wurden mit einem Mikroskopheiztisch nach Weygand bestimmt; sie sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, Bonn, ausgeführt.

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) dienten Kieselgel-Fertigplatten 60 F 254 (Fa. Merck, Darmstadt), zur präparativen Schichtchromatographie (präp. SC) Kieselgel HF 254 + 366 (Fa. Merck) und zur Säulenchromatographie (SC) MN-Polyamid 6-Ac (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren) sowie Kieselgel Woelm, Korngröße 0.05–0.2 mm. Fließmittelsysteme: A: Chloroform/Methanol (10:1); B: Cyclohexan/Aceton/Methanol (3:2:0.2); C: Chloroform/Eisessig (97:3). *A. subrubescens* und *A. ovinus* wurden im Oktober 1974 bei Abensberg (Niederbayern) gesammelt, *A. confluens* im September 1975 bei Montiggl (Provinz Bozen).

Isolierung der Farnesylphenole aus A. subrubescens: 276 g luftgetrocknete Fruchtkörper von *A. subrubescens* wurden 7mal mit 1.5 l Petrolether (40–60°C) und anschließend 3mal mit 1.5 l Aceton/1 N HCl (100:1) in der Siedehitze extrahiert. Nach Filtrieren und Eindampfen der Lösungen erhielt man 40.7 g eines rotbraunen Sirups, der in Portionen von jeweils 4–5 g zur Voreinreinigung über eine Säule mit acetyliertem Polyamid gegeben wurde (30 cm × 5 cm; Eluent: Petrolether 40–60°C). Anschließend SC an Kieselgel (120 cm × 3 cm; Eluent: Chloroform/Methanol 100:1, Methanolgradient) lieferte 13.8 g (5%) rohes 1 – gelbe Nadeln vom Schmp.

¹⁵⁾ 7: R_F 0.37, ziegelrot; 8: R_F 0.14, violett (Kieselgel-60-Fertigplatten, Fa. Merck; Chloroform/Eisessig 97:3).

¹⁶⁾ D. C. Aldridge, A. Borrow, R. G. Foster, M. S. Large, H. Spencer und W. B. Turner, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 2136.

¹⁷⁾ Vgl. W. B. Turner, Lit.⁵⁾, S. 232.

77–82°C – gefolgt von 2.80 g dunkelrotem Öl, das nach präp. SC (System A) 2.03 g (0.7%) **8** ergab.

A. ovinus lieferte nach analoger Aufarbeitung vergleichbare Mengen an **1** und **8**.

Isolierung der Farnesylphenole aus A. confluens: 430 g tiefgefrorene Fruchtkörper von *A. confluens* wurden mit Aceton im Mixer zerkleinert und mehrmals mit diesem Lösungsmittel ausgekocht. Nach Eindampfen des filtrierten Extraktes verteilte man den Rückstand zwischen Wasser und Essigester. Die über Na₂SO₄ getrocknete Essigesterlösung ergab nach dem Eindampfen einen rotorangefarbenen Rückstand. Dieser wurde an einer Säule mit Kieselgel aufgetrennt (30 cm × 2.5 cm; System C). Man erhielt nacheinander 3.48 g **7** (0.8% des Frischgewichtes) und 1.94 g **8** (0.5%). **7** wurde durch das MS und ¹H-NMR-Spektrum sowie das kristallisierte Bis(*p*-nitrobenzoat), Schmp. 62°C, Lit.¹²⁾ Schmp. 62°C, charakterisiert.

Scutigeral (1): Aus Hexan gelbe Nadeln vom Schmp. 81°C; DC (System B): R_F = 0.56; Anfärbung mit Echtblausalz **B** orange, mit 50proz. Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen violett. – UV (Methanol), λ_{max} (lg ε): 310 nm (3.74); (+ NaOH) λ_{max} (lg ε): 425 (3.33) und 295 nm (3.64). – IR (KBr): 3500–3200 (breit, st), 3440 (st), 2970 (m), 2910 (breit, m), 1635 (sh, st), 1605 (st), 1440 (st), 1400 (m), 1380 (w), 1350 (m), 1320 (m), 1280 (sst), 1230 (st), 1195 (m), 1150 (w), 1120 (m), 1090 (w), 1075 (w), 915 (st), 890 (w), 840 (w), 715 cm⁻¹ (w). – MS: M⁺ m/e 372.2319 (18%, ber. für C₂₃H₃₂O₄ 372.2301), 236 (11, C₁₃H₁₆O₄), 235 (11, C₁₃H₁₅O₄), 221 (13), 219 (24), 191 (12), 182 (11), 181 (100, C₉H₉O₄), 153 (11), 152 (20), 151 (24), 136 (14), 125 (12).

C₂₃H₃₂O₄ (372.2) Ber. C 74.16 H 8.66 Gef. C 74.32 H 8.67

Scutigeral-diacetat (2): 0.50 g **1** wurden mit 10 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen goß man auf Eiswasser und extrahierte dreimal mit Chloroform. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen erhielt man 0.51 g gelbes Öl. SC an Kieselgel mit Chloroform ergab 0.21 g (34%) **2**; farblose Nadeln vom Schmp. 118–120°C (n-Hexan). – UV (Methanol), λ_{max} (lg ε): 345 (3.66), 310 nm (3.78). – MS: M⁺ m/e 456 (0.6%), 414 (3), 372 (12), 235 (41), 219 (33), 191 (31), 181 (100), 136 (35).

C₂₇H₃₆O₆ (456.2) Ber. C 71.01 H 7.95 Gef. C 71.03 H 8.15

*Neogrifolin (8)*¹⁴⁾: Rotbraunes Öl; DC (System B): R_F = 0.52; Anfärbung mit Echtblausalz **B** violett, mit 50proz. Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen gelbbraun; vgl. auch Lit.¹⁵⁾. – UV (CH₃CN), λ_{max} (lg ε): 280 (3.54), 227 nm (sh, 3.83). – IR (CHCl₃): 3600 (st), 3550–3150 (st), 3030 (m), 3005 (st), 2975 (st), 2925 (sst), 2860 (st), 1720 (m), 1610 (sst), 1590 (sst), 1485 (m), 1455 (st), 1435 (st), 1370 (m), 1325 (m), 1220 (breit, m), 1130 (sst), 1040 (st), 975 (m), 885 cm⁻¹ (m). – MS: M⁺ m/e 328.2407 (20%, ber. für C₂₂H₃₂O₂ 328.2402), 191 (42, C₁₂H₁₅O₂), 177 (10, C₁₁H₁₃O₂), 175 (27, C₁₁H₁₁O₂), 137 (100, C₈H₉O₂).

C₂₂H₃₂O₂ (328.2) Ber. C 80.44 H 9.76 Gef. C 79.26 H 9.90

Neogrifolin-diacetat (9): 0.46 g **8** wurden in 10 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid mit 1 Spatelspitze 4-Pyrrolidinopyridin 1 h bei 20°C gerührt. Nach Verteilen zwischen Wasser und Essigester erhielt man nach Eindampfen der getrockneten organischen Phase 0.51 g (88%) hellgelbes Öl. – IR (CHCl₃): 3050–2860 (st), 1750 (sst), 1610 cm⁻¹ (m). – MS: M⁺ m/e 412 (15%), 370 (10), 328 (7).

C₂₆H₃₆O₄ (412.2) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 74.90 H 8.97

Neogrifolin-bis(p-nitrobenzoat) (10): 0.54 g **8** wurden in 3 ml Pyridin unter Eiskühlung langsam mit 2.435 g *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde 10 min unter Feuchtigkeitsschluss auf 50°C erwärmt. Man goß auf Eis/Wasser und säuerte mit konz. Salzsäure an. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform extrahiert, die org. Phase nacheinander mit Wasser, gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄

getrocknet und eingedampft. SC an Kieselgel mit Chloroform lieferte 0.70 g (68%) hellgelbes Öl, das aus Ether/Petrolether (40–60°C) kristallisierte; Schmp. 65°C. – UV (CH₃CN), λ_{max} (lg ϵ): 260 nm (4.364). – IR (KBr): 2980 (m), 2925 (st), 2860 (m), 1740 (sst), 1725 (sst), 1600 (st), 1520 (sst), 1340 (st), 1250 (sst), 1125 (st), 1085 cm⁻¹ (sst).

C₃₆H₃₈N₂O₈ (626.3) Ber. C 68.95 H 6.17 N 4.47 Gef. C 68.94 H 6.06 N 4.64

Synthese von Scutigeral (I)

2,3,4-Trihydroxy-6-methylbenzaldehyd: 2.8 g 3,4,5-Trihydroxytoluol¹⁸⁾ in 100 ml absol. Ether wurden mit 20 ml Orthoameisensäure-triethylester versetzt. Man gab unter Kühlung portionsweise 4 g AlCl₃ hinzu, hydrolysierte anschließend mit 2 N HCl, trennte die Phasen und etherete die wäbr. Phase mehrmals aus. Nach Eindampfen der etherischen Lösungen resultierte ein noch leicht verunreinigtes Produkt, das nach Behandeln mit Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 2.75 g (80%); Schmp. 182–183°C (Lit.¹⁸⁾ 182°C).

Scutigeral (I): 1.3 g 2,3,4-Trihydroxy-6-methylbenzaldehyd wurden in 15 ml absol. Dioxan mit 1.7 g Farnesol (Fa. Aldrich, Düsseldorf) versetzt und auf 50°C erwärmt. Dann tropfte man 0.8 ml BF₃-Etherat in 5 ml absol. Dioxan innerhalb von 15 min zu und rührte noch weitere 2 h bei dieser Temperatur. Man verteilte das Reaktionsgemisch zwischen Ether und Wasser und wusch die Etherphasen mehrmals mit Wasser und gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Eindampfen und SC an acetyliertem Polyamid mit Petrolether (40–60°C) erhielt man 390 mg schon recht sauberes I, das nach einigen Tagen im Kühlschrank langsam auskristallisierte. Nachreinigung durch präp. SC an Kieselgel im System B lieferte Kristalle vom Schmp. 80–81°C; Ausb. 350 mg (13%). Sie stimmten in allen physikalischen und spektroskopischen Daten mit natürlichem I überein.

¹⁸⁾ Y. Asahina und M. Yasue, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2328 (1936).