

DIE STRUKTUR DES DERMOCYBINS UND DERMOGLAUCINS

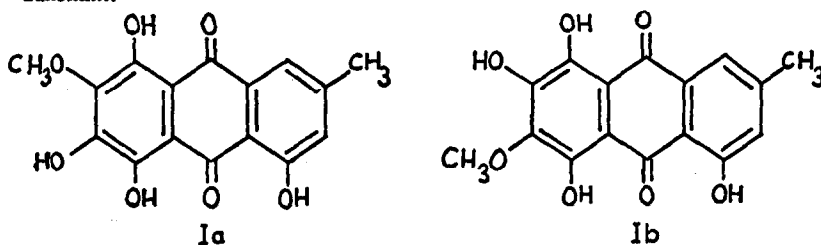
Wolfgang Steglich und Volkhard Austel

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule

München

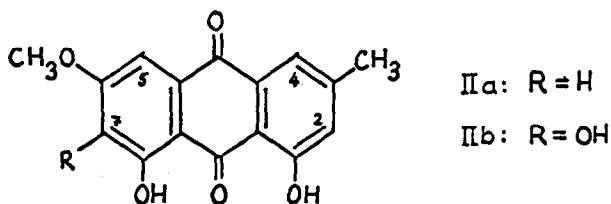
(Received 2 May 1966)

Kögl und Postowsky ¹ isolierten als Hauptpigmente von *Cortinarius sanguineus* Fr. Emodin und Dermocybin. Durch Synthese des Nordermocybins konnten Birkinshaw und Gourlay ² zeigen, daß dem Dermocybin eine der beiden Strukturen, Ia oder Ib, zukommt.



In der vorliegenden Mitteilung wird nun bewiesen, daß Dermocybin die Struktur Ia besitzt.

Wir fanden bei der Aufarbeitung von 17 kg frischen Pilzen neben Emodin (0.25%) und Dermocybin (0.15%) noch zwei weitere Anthrachinonfarbstoffe. Einer davon kommt nur in sehr geringer Menge vor ($5 \cdot 10^{-5}\%$) und erwies sich durch Mischschmp. und Vergleich der Massen- und UV-Spektren als identisch mit Physcion (IIa).



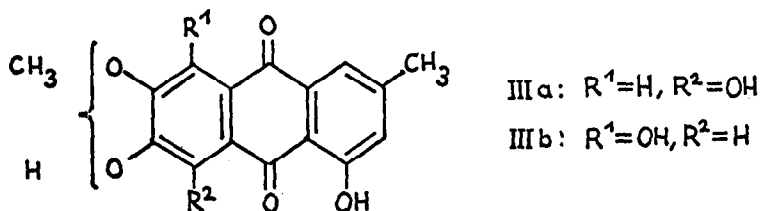
Der andere, ein orangeroter Farbstoff vom Schmp. 232-233°, konnte in einer Ausbeute von 0.004% isoliert werden. Er ist im Dünnschichtchromatogramm auf Kiesel-

gel G³ leicht an seiner charakteristischen Graugrünfärbung zu erkennen und soll deshalb Dermoglaucin genannt werden.

Dermoglaucin besitzt nach Analyse und Massenspektrum die Formel C₁₆H₁₂O₆. Es liefert mit Diazomethan einen Monomethyläther, Schmp. 192°, der sich im Gegensatz zur Ausgangsverbindung nicht mehr in Soda löst. Eine der OH-Gruppen muß sich daher in β -Stellung des Anthrachinonkerns befinden. Zwei weitere OH-Gruppen nehmen α -Stellungen ein, wie sich aus der Lage des Absorptionsmaximums bei 435 m μ ($\epsilon = 7300$, in Äthanol) ergibt^{2,4}.

Im PMR-Spektrum⁵ erkennt man eine C-Methylgruppe ($\delta = 2.33$, breites s), eine O-Methylgruppe ($\delta = 3.89$ s) und drei aromatische Protonen ($\delta = 6.91$, breites s; 7.10, s; 7.25, breites s).

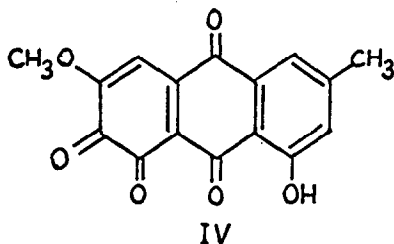
Ein Vergleich mit dem Spektrum des Physcions⁶ zeigt eine weitgehende Übereinstimmung in Lage und Form der Signale der Methylgruppen ($\delta = 2.45$; 3.88) und zweier aromatischer Protonen ($\delta = 7.05$ und 7.39), die beim Physcion den 2- und 4-Stellungen zugeordnet werden können⁶. Die beiden Dubletts ($\delta = 7.08$ und 6.71; $J = 2.2$ Hz) der Protonen an C-5 und C-7 des Physcions sind beim Dermoglaucin durch ein scharfes Singulett bei $\delta = 7.10$ ersetzt, das auf Grund seiner Lage nur von einem Proton in 5- oder 8-Stellung herrühren kann. Für das Dermoglaucin ergeben sich damit zwei mögliche Teilstrukturen IIIa bzw. IIIb.



IIIb kann mit Hilfe des IR-Spektrums ausgeschlossen werden, das beim Dermoglaucin und seinem Monomethyläther sowohl Banden für die wasserstoffbrückengebundene (1625 - 1605 cm⁻¹, stark) als auch für die freie CO-Gruppe (1658 bzw. 1667 cm⁻¹, schwach) zeigt (in KBr). Beim Dermocybin und seinem Methyläther² tritt nur eine starke Bande bei 1600 cm⁻¹ auf.

Die Stellung der O-Methylgruppe im Dermoglaucin konnte auf folgendem Wege bewiesen werden.

Durch Behandeln von Dermoglaucin mit Bleitetraacetat in Essigsäureanhydrid⁷ entsteht ein rotviolettcs Anthradichinon IV, das nach Zugabe von konz. Schwefelsäure und Eingießen in starke Natronlauge neben anderen Produkten Dermocybin ergibt. Die Ausbeute hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab und beträgt im besten Fall etwa 10%.



Das so erhaltene Dermocybin erwies sich in jeder Hinsicht (Mischschmp., UV- und Massenspektrum) als identisch mit dem Naturprodukt.

Damit ist für Dermoglaucin die Struktur IIb bewiesen, gleichzeitig ergibt sich für Dermocybin die Struktur Ia.

Die aus *Cortinarius sanguineus* neu isolierten Pigmente Physcion und Dermoglaucin bilden eine Brücke vom Emodin zum Dermocybin, die vielleicht auch eine biogenetische Bedeutung hat.

Herrn Dr. A. Prox danken wir herzlich für die Aufnahme der Massenspektren.

- 1) F. Kögl und J. J. Postowski, Liebigs Ann. Chem. **444**, 1 (1925).
- 2) J. H. Birkinshaw und R. Gourlay, Biochem. J. **80**, 387 (1961).
- 3) $R_f = 0.31$, Laufmittel Benzol/HCOOC₂H₅/HCOOH (75:24:1).
- 4) L. H. Briggs, G. A. Nicholls und R. M. L. Paterson, J. chem. Soc. **1952**, 1718.
- 5) Die PMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät in deuteriertem DMSO aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) angegeben.
- 6) E. Ritchie und W. C. Taylor, Tetrahedron Letters **23**, 1431 (1964) nahmen das Physcion-Spektrum in CDCl₃ auf.
- 7) O. Dimroth und V. Hilcken, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 3050 (1921).