

ERGOSTA-4, 6, 8(14), 22-TETRAENON-(3) ALS INHALTSSTOFF DES
LÄRCHENSCHWAMMES⁺

K.E. Schulte, G. Rücker, H. Fachmann⁺⁺

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-
Universität Münster

(Received in Germany 5 August 1968; received in UK for publication 12 August 1968)

Aus der Droge "Fungus Laricis" (Fomes officinalis, Polyporaceae) läßt sich mit Äther bzw. Petroläther ein Stoffgemisch extrahieren, aus dem mit dem Girard - T - Reagenz (1) eine Ketonfraktion abgetrennt werden kann. Durch mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel; Benzol/Chloroform 1:1) wurde aus dem Gemisch die Substanz I isoliert (F. 113 - 114^o (90%ig. Methanol)), die auf dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G; Benzol/Chloroform/Methanol 50 + 50 + 5; Rf-Wert 0,65; UV-Licht) und in methanolischer H₂SO₄ (Tageslicht) intensiv grün fluoresziert.

Aus der Elementaranalyse (Gef.: C 84,87%; H 10,68%; Ber.: C 85,65%; H 10,27%) und dem Mol.-Gew. 392 (massenspektrometr.) ergibt sich die Summenformel C₂₈H₄₀O. I ist offenbar ein ungesättigtes Sterin-Keton (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 235^o (Äthanol); F. 217 - 219^o (Benzol); λ max 409 nm); das UV-Spektrum (Äthanol) λ max (ϵ): 348 (26700); 282 (7200); 238 (4250) nm und die Bande im IR-Spektrum (KBr) bei 1670; 1640; 1595; 968; 873; 760 und 695 cm⁻¹ deuten auf einen heteroannularen Trien-on-Chromophor hin (2). Die stark positive optische Drehung ($[\alpha]_D^{25} + 610^{\circ}$ (c = 1,1; Chloroform)) bzw. die ORD-Kurve (c = 0,1; Chloroform) $[\alpha]_{385} + 10000^{\circ}$; $[\alpha]_{317} + 9000^{\circ}$ und $[\alpha]_{290} - 6000^{\circ}$ lassen auf die Zugehörigkeit zur Ergostan-Reihe schließen (3).

+) XX. Mitt.: Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen.

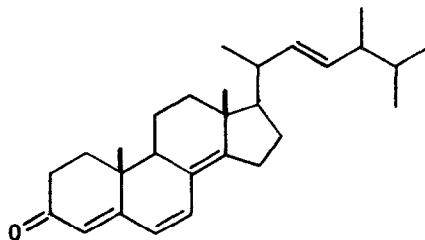
XIX. Mitt.: K.E. Schulte, G. Rücker u. F. Müller, Arch. Pharmaz. 301, 115 (1968)

++) Teil der Dissertation, Universität Münster 1968

Die Substanz nimmt 3 Mol Wasserstoff auf (Pd/CaCO₃ - Katalysator); das gesättigte Keton zeigt im IR-Spektrum die Carbonyl-Bande bei 1720 cm⁻¹.

Im KMR-Spektrum (CCl₄; (CH₃)₄Si als äußerer Standard) liegen ein AB-System olefinischer Protonen ($\delta_A = 6,60$ ppm (1H); $\delta_B = 6,04$ ppm (1H); $J_{AB} = 9$ Hz) und die Signale dreier weiterer olefinischer H-Atome ($\delta = 5,66$ ppm (1H) s; $\delta = 5,29$ ppm (2H) m) vor. Die nicht aufgelösten Signale zwischen 1,33 und 2,50 ppm (20H) können den Protonen des Steroid-Gerüsts, die Signale bei 0,81; 0,91; 1,00; 1,13 ppm (18H) 6 Methylgruppen zugeordnet werden. Im Massenspektrum von I tritt ein Fragment (M - 125) (50%) auf, das durch Abspaltung der Seitenkette entstehen kann.

Die für I ermittelten analytischen Daten stimmen mit den Werten des Ergosta-4,6,8(14),22-tetraenons-(3) überein (F. 114 - 115⁰; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 236 - 237⁰; $[\alpha]_D^{25} + 590^0$ (c = 0,21; Chloroform); $\lambda_{max}(\epsilon) 348$ nm (26500)), das von D. H. R. Barton und T. Bruun (4) bzw. J. Elks (5) synthetisch erhalten worden ist.



(I)

L I T E R A T U R

=====

- 1) A. Girard u. G. Sandulesco, Helv. chim. Acta 19, 1095 (1936)
- 2) L. Dorfman, Chem. Rev. 53, 47 (1953); W. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektrenatlas, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1965)
- 3) P. Bladon, J. Chem. Soc. (London) 1955, 2176
- 4) D. H. R. Barton u. T. Bruun, J. Chem. Soc. (London) 1951, 2728
- 5) J. Elks, J. Chem. Soc. (London) 1954, 468