

ZUR STRUKTUR DER GREVILLINE,
NEUARTIGER PIGMENTE AUS DEM GOLDRÖHRLING, SUILLUS GREVILLEI (BOLETACEAE)¹

Wolfgang Steglich, Helmut Besl und Axel Prox²

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 21 October 1972; received in UK for publication 28 October 1972)

Der Goldröhrling, SUILLUS GREVILLEI (Klotzsch) Sing. (= BOLETUS ELEGANS Schum. ex Fr.), ist ein häufiger Speisepilz unserer Lärchenwälder, der durch seine lebhaft gelbe Farbe auffällt. Nach dem Dünnschichtchromatogramm enthält der frische Fruchtkörper zwei gelbe Hauptpigmente, Grevillin B und C, die in Farbe und Laufverhalten weitgehend mit den Pulvinsture-Derivaten Atromentin- und Xerocomsture übereinstimmen³, sich aber von diesen durch ihre prächtige Lila-Verfärbung mit konz. Schwefelsture unterscheiden.

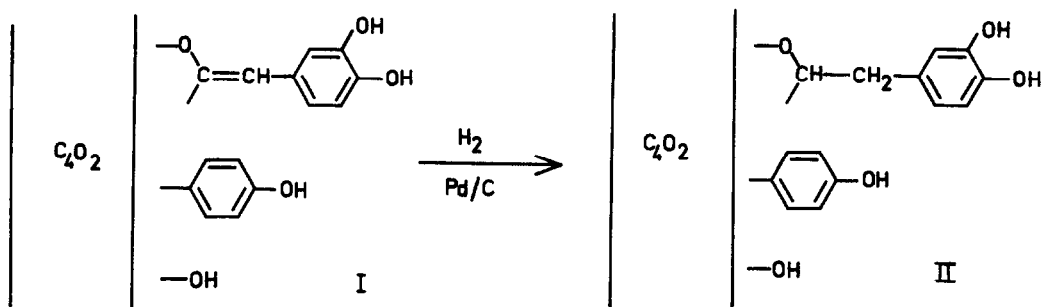
Zur Isolierung der Farbstoffe wurden 2.3 kg frische Fruchtkörper⁴ mit Äthanol unter Zusatz von etwas Salzsäure extrahiert. Nach Eindampfen der Lösung nahm man in Wasser auf und schüttelte die Farbstoffe nach Entfernen des Ungelösten mit Essigester aus. Die Chromatographie an acetyliertem Polyamid (Eluent: Aceton) lieferte einen blaßgelben Vorlauf, gefolgt von den Hauptpigmenten Grevillin B und C. Die Ausbeuten an rechromatographierten und aus Methyläthylketon/Petroläther umkristallisierten Pigmenten betragen 5 mg Grevillin A (2×10^{-4} %), 320 mg Grevillin B (0.014 %) und 170 mg Grevillin C (0.007 %) ⁵. Sie bilden feine gelbe bis orange Kriställchen, die sich oberhalb von 300° zersetzen.

Die Grevilline A, B und C besitzen nach dem hochaufgelösten MS die Summenformeln $C_{18}H_{12}O_6$, $C_{18}H_{12}O_7$ und $C_{18}H_{12}O_8$, unterscheiden sich also nur in der Zahl der Sauerstoffatome. Grevillin B [UV (EtOH): $\lambda_{max} = 395, 297 \text{ nm}$ (log ϵ 4.25, 4.25); IR (KBr): 3380, 3230, 1715-1705, 1640, 1605, 1560, 1510/cm]

liefert mit Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsture ein zitronengelbes Tetraacetat [Nadeln, Schmp. $180 - 181^{\circ}$; UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 375, 249 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 4.16, 4.33$); IR (KBr): $1760, 1745, 1590, 1500/\text{cm}$], das im MS ausgehend vom Molekulation m/e 508 vier aufeinanderfolgende Ketenabspaltungen zeigt. Beim Grevillin C [UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 395, 300 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 4.24, 4.24$); IR (KBr): $3400, 3245, 1705, 1645, 1610, 1575, 1510/\text{cm}$] entsteht ein Pentaacetat (Schmp. $175 - 178^{\circ}$, nach Verflüssigung zwischen $115 - 125^{\circ}$ und Wiedererstarren), das im MS entsprechend fünf Keten-Moleküle verliert. Im Grevillin B und C müssen daher vier bzw. fünf phenolische oder enolische Hydroxyfunktionen vorhanden sein.

Aus den NMR-Spektren (vgl. 1b und 1c)⁶ geht hervor, daß die Grevilline ein olefinisches Proton und zwei Benzolkerne besitzen, die beim Grevillin B in 4- und 3.4-Stellung, beim Grevillin C beidesmal in 3.4-Stellung hydroxyliert sind.

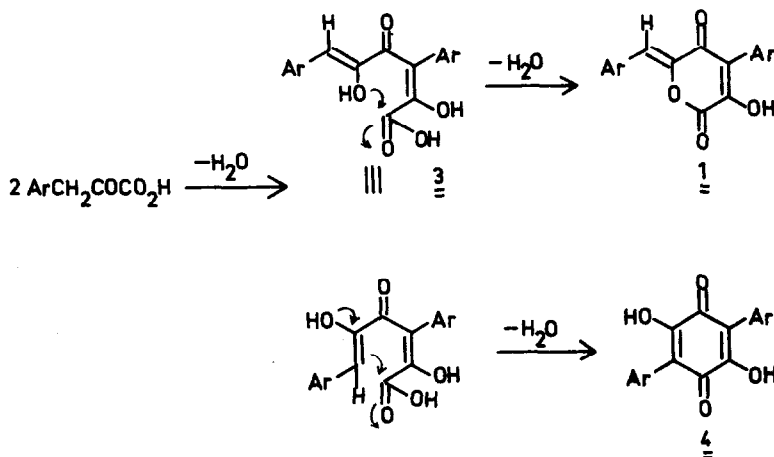
Bei der katalytischen Hydrierung von Grevillin B mit Pd/C in Methanol entsteht ein Gemisch, aus dem sich chromatographisch in 30 % Ausbeute ein öliges Dihydrogrevillin B abtrennen läßt. Es zeigt im MS als weitaus intensivstes Ion m/e 123, das im Ausgangsmaterial nur untergeordnet auftritt und dem Dihydroxybenzyl-Rest zugeschrieben werden kann. Im NMR-Spektrum (CD_3OD) sind neben den Aromatensignalen ein Dublett bei $\delta = 3.19$ und ein Triplet bei 5.21 zu erkennen, die nach INDOR-Experimenten mit 4.5 Hz gekoppelt sind. Diese Befunde sind nur mit Partialstruktur I vereinbar, die bei der Hydrierung in II übergeht:



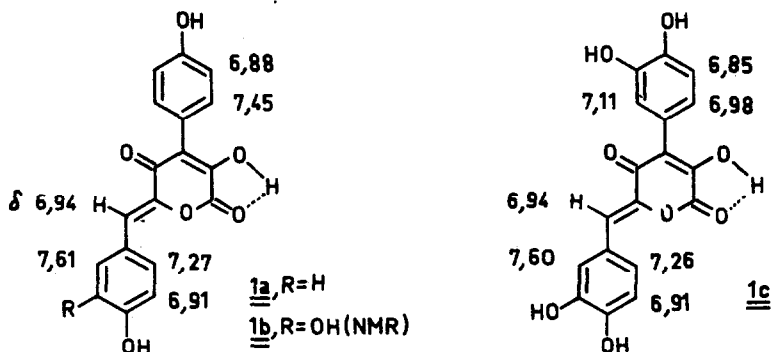
Die Auflösung der Partialformel wird dadurch erleichtert, daß den Grevillinen Carbonyl-Banden oberhalb von $1715/\text{cm}$ fehlen. Damit scheidet Anhydride, γ -Lactone, Furanone und nicht enolisierte α -Ketolactone als mögliche Strukturen aus. Allein die Pyrandion-Strukturen 1 und 2 sind mit dem spektroskopischen und chemischen Verhalten vereinbar:



Berücksichtigt man, daß Grevillin A mit dem Grundpigment der Boletaceen, Atromentin 4 ($\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$)⁷, isomer ist, so erscheint eine Biosynthese durch Kondensation von zwei Aryl-brenztraubensäure-Einheiten wahrscheinlich. Dazu steht Formel 2 in Widerspruch, während 1 zwanglos aus der Zwischenstufe 3 hervorgehen kann, wenn sich diese nicht unter C-C-Verknüpfung zu 4, sondern unter Lacton-Ringschluß stabilisiert⁸:



Wir schlagen daher für die Grevilline A, B und C die Strukturen 1a-c vor.



Sie werden durch die hochaufgelösten MS gestützt, die in einer ausführlichen Mitteilung diskutiert werden sollen. Auf Grund der niedrigen Lage der Carbonylfrequenz im IR wird die tautomere Form mit intramolekular wasserstoffbrückengebundener Lacton-Carbonylgruppe bevorzugt. Über die Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung können noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden⁹.

Die Grevilline stellen einen neuartigen Pigmenttyp dar, der nach DC-Untersuchungen in der Gattung SUILLUS verbreitet ist¹⁰. Wir konnten alle drei Vertreter auch aus SUILLUS TRIDENTINUS (Bres.) Sing. isolieren, einem nahen Verwandten des Goldröhrlings.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. A. Reuter, Biberach/Riß, sei für die Aufnahme der INDOR-Spektren herzlich gedankt.

L I T E R A T U R

- 1) 13. Mitteilung über Pilzpigmente; 12. Mitteil.: W. Steglich und E. Töpfer-Petersen, Z. f. Naturforsch., im Druck.
- 2) Neue Anschrift: Dr. Karl Thomae GmbH, 795 Biberach / Riß.
- 3) Auf Kieselgel-Fertigplatten F 254, Fa. E. Merck, Darmstadt, mit Benzol/Ameisensture-äthylester/Ameisensture (10:5:3, Vol.) als Laufmittel betragen die R_F -Werte: Grevillin B 0.29, Grevillin C 0.20.
- 4) Gesammelt im September 1970 bei Leutasch, Tirol.
- 5) Der Farbstoffgehalt der Pilze nimmt bei Transport und Lagerung infolge oxidativer Zersetzung rasch ab, so daß oft wesentlich geringere Ausbeuten resultieren.
- 6) Aufgenommen mit einem Varian XL-100 in Hexadeuteroacetone. Die Kopplungskonstanten J_{AB} betragen für die o-Protonen 8.5 Hz, für die m-Protonen 2 Hz.
- 7) Atromentin und verwandte Terphenylchinone sind mit hoher Wahrscheinlichkeit biosynthetische Vorläufer der Polyhydroxy-pulvinsturen, die als chemotaxonomisches Merkmal der Boletales anzusehen sind. 4 wurde kürzlich von P.C. Beaumont und R.L. Edwards, J. chem. Soc. [London], C 1969, 2398, aus SUILLUS BOVINUS isoliert. Besonders interessant ist der Befund von A. Bresinsky, daß S. GREVILLEI und S. TRIDENTINUS in Kulturen Xeroconsture synthetisieren (persönl. Mitteilung).
- 8) Die beiden Kondensationsschritte wurden der Einfachheit halber als Wasserabspaltungen formuliert. 3 wurde von F. Fichter, Liebigs Ann. Chem. 361, 363 (1908), und von F. Köggl und H. Becker, ebenda, 465, 211 (1928), als Primärstufe der alkalischen Spaltung von Terphenylchinonen postuliert.
- 9) In Analogie zu den natürlichen Auronen wird in den Formeln die (Z)-Konfiguration angegeben; vgl. J.S. Hastings und H.G. Heller, J. C. S. Perkin I 1972, 2128.
- 10) A. Bresinsky und P. Orendi, Z. f. Pilzkunde 36, 135 (1970).