

Pilzpigmente, XVI¹
Neue Phlegmacin-Derivate aus *Cortinarius*
***percomis* (Agaricales)**

Pigments of Fungi, XVI¹
 Novel Phlegmacin Derivatives
 from *Cortinarius percomis* (Agaricales)

W. STEGLICH, EDDA TÖPFER-PETERSEN und IRENE PILS

Organisch-Chemisches Institut
 der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 c**, 354–355 [1973]; eingegangen am 12. März 1973)

Phlegmacin-8'-methyl ethers A₁ und B₁, anhydrophlegmacin-9, 10-quinone-8'-methyl ether, pigments of fungi, *Cortinarius*

Die intensiv gelbe Farbe verschiedener Cortinarien der Untergattung *Phlegmacium* beruht auf dem Vorkommen dimerer Tetrahydroanthracen-Derivate vom Phlegmacin-² und Flavomannin-Typ³. Wir haben nun den Würzigen Schleimkopf, *Cortinarius percomis* Fr., untersucht, über dessen Pigmente bereits eine chromatographische Voruntersuchung von M. GABRIEL⁴ vorliegt.

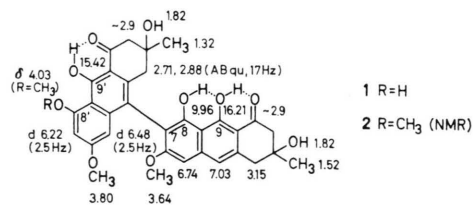
Zur Verfügung standen 150 g frische Pilze⁵, die mit Äthanol/Eisessig (100:4, Vol.) extrahiert und wie üblich aufgearbeitet^{2,3} wurden. Chromatographie an acetyliertem Polyamid mit Benzol lieferte Ergosterin und ein oranges Pigment I, dem mit Benzol/Chloroform (1:1) die hellgelben Pigmente II und III folgten. Nach Rechromatographie und Umkristallisation betrugen die Ausbeuten an reinen Farbstoffen 20 mg I (Petroläther), 25 mg II und 10 mg III (beide Benzol/Petroläther)⁶.

Pigment II wird durch folgende Daten charakterisiert: gelbe Mikrokristalle, Schmp. 215° C (Zers., nach Sintern ab 190° C); $[\alpha]_{25}^{25} + 135^\circ$ C ($c = 0,01$ in CHCl₃); UV (Äthanol): λ_{\max} 397 nm (ϵ 22 400), 330 (sh, 10 700), 313,5 (sh, 13 850), 273,5 (104 400), 233,5 (45 900); IR (KBr): 3510, 2985, 1625, 1595 (sh), 1505, 1465, 1405/cm; MS⁷: m/e 570 (M⁺-H₂O, hochaufgelöst C₃₃H₃₀O₉, 30%), 552 (55%), 534 (4%), 519 (3%), 284 (59%), 283 (9%), $m/2e$ 276 (4%), m/e 270 (100%), 269 (11%), 266 (20%), 255 (32,5%), 241 (18%), 238 (13%), 227 (33,5%).

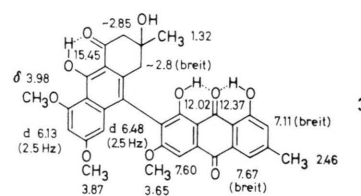
Die Verbindung stimmt im Absorptionsspektrum weitgehend mit Phlegmacin ¹² überein, unterscheidet sich aber nach dem MS durch eine zusätzliche Methylgruppe. Unter Elektronenbeschuss treten im halben Massenbereich alle für Phlegmacin typischen Ionen auf², neben m/e 284 und 283, die aus der die Methylgruppe tragenden Molekülhälfte entstehen. Das Fehlen einer vom Ion der Bisanhydroverbindung m/e 552 ausgehenden OCH₃-Abspaltung schließt ein Derivat des Flavomannin-6,6'-dimethyläthers aus^{3,8}.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STEGLICH, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

Nach dem NMR-Spektrum⁹ (Formel 2) kann die O-Methylgruppe nur in 8- bzw. 8'-Position sitzen. Es zeigt zwei Signale der stark chelatisierten 9-OH-Gruppen bei $\delta = 15,42$ und $16,21$, aber nur eins bei $\delta = 9,96$, wie es für 8-OH-Gruppen charakteristisch ist². Alle andern Signale sind mit denen von 1 nahezu identisch.



Die Stellung der Methoxygruppe und die 7,10'-Verknüpfung werden durch das NMR-Spektrum von Pigment I bewiesen. Man findet hier Signale bei $\delta = 12,02$ und $12,37$, die für chelatisierte Hydroxygruppen von 1,8-Dihydroxy-anthrachinonen charakteristisch sind¹⁰. Da nur die an C-7 verknüpfte Molekülhälfte ein Anthrachinon ergeben kann und beide OH-Gruppen frei vorliegen, kann die zusätzliche O-Methylgruppe nur in 8'-Position sitzen. Die chemische Verschiebung des Anthrachinon-5-Protons, $\delta = 7,60$, spricht eindeutig für dessen α -Stellung¹¹ und damit für die Substitution an C-7. Vergleicht man die übrigen Signale mit denen von Pigment II und Anhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6'-dimethyläther³, so resultiert für I die Struktur eines Anhydrophlegmacin-9,10-chinon-8'-methyläthers (3). Pigment II, das leicht zu 3 oxidiert wird⁶, ist dann ein Phlegmacin-8'-methyläther (2).



Auch die übrigen spektroskopischen Daten sind im Einklang mit Struktur 3¹²: UV (Äthanol): λ_{\max} = 448,5 nm (ϵ sh, 7 300), 431,5 (sh, 8 040), 401 (9 740), 330 (sh, 5 840), 310 (sh, 11 200), 271,5 (40 420), 225 (29 200); + NaOH: 522,5 (6 330), 389 (sh, 7 300), 372 (7 350), 312 (sh, 11 930), 265 (41 150), 228 (29 700); MS: m/e 584 (M⁺, C₃₃H₂₈O₁₀, 5%), 567 (14%), 566 (36%), 548 (3%), 537 (4%), 284 (74%), $m/2e$ 283 (14%), m/e 270 (100%), 269 (16%), 266 (28%), 255 (39%), 241 (20%), 238 (18%), 227 (33%).

Bei der Spaltung mit alkalischer Natriumdithionitlösung¹³ und anschließender Luftoxidation geht 3 in



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

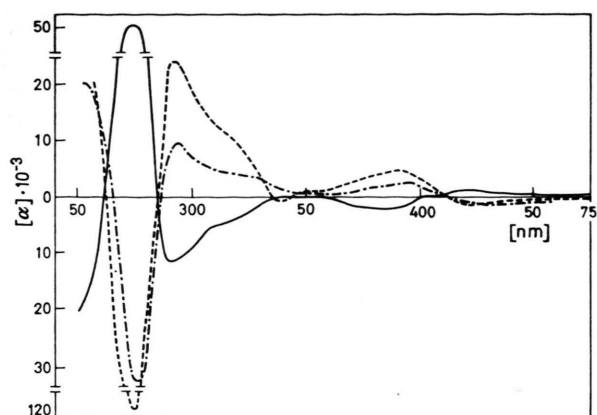


Abb. 1. ORD-Kurven ——— Phlegmacin-8'-methyläther A₁, - - - - - Phlegmacin-8'-methyläther B₁, - · - · - · - Phlegmacin B₁.

¹ 15. Mitt.: K. GLUCHOFF u. W. STEGLICH, im Druck.

² W. STEGLICH u. E. TÖPFER-PETERSEN, Z. Naturforsch. **27b**, 1286 [1972].

³ W. STEGLICH u. E. TÖPFER-PETERSEN, Z. Naturforsch., **28c**, 255 [1973].

⁴ M. GABRIEL, Theses, Universität Lyon 1965.

⁵ Gesammelt im September 1970 im Isartal bei Puppling.

⁶ Die Aufarbeitung überalterter Fruchtkörper ergab überwiegend Pigment I neben wenig II und olivgrünen Oxidationsprodukten, die vor I von der Säule eluiert wurden.

⁷ Aufgenommen mit einem A. E. I. MS-9 über Direkt-einlaß bei 70 eV.

⁸ W. STEGLICH, E. TÖPFER-PETERSEN, W. REININGER, K. GLUCHOFF u. N. ARPIN, Phytochemistry **11**, 3299 [1972].

Phycion und Phycion-8-methyläther über, die durch DC und MS-Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert wurden.

Pigment III stimmt in seinen UV-, NMR- und MS-Daten mit II überein, unterscheidet sich aber durch den fast spiegelbildlichen Verlauf seiner ORD-Kurve (Abb. 1)¹⁴. Beide Verbindungen sind demnach an der Biarylbindung enantiomer. Legt man wie bei den stereoisomeren Flavomannin-Derivaten das Vorzeichen des Cotton-Effekts bei 270-300 nm einer Benennung zugrunde³, so sind die Pigmente II und III als Phlegmacin-8'-methyläther A₁ und B₁ zu unterscheiden. Phlegmacin² aus *C. odorifer* entspricht in der absoluten Konfiguration an der Biarylbindung Pigment III und ist daher als Phlegmacin B₁ zu bezeichnen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

⁹ Aufgenommen mit einem Varian HA 100 in CDCl₃; δ in ppm gegen TMS als inneren Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0,00$).

¹⁰ Vgl. z. B. E. RITCHIE u. W. C. TAYLOR, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1431.

¹¹ Vgl. z. B. W. STEGLICH u. W. LÖSEL, Tetrahedron [London] **25**, 4391 [1969].

¹² **3** bildet orangefarbene Mikrokristalle vom Schmp. 158°C (Zers., nach Sintern bei 120°C), die trotz mehrfacher Rechromatographie noch Spuren von Lipoiden enthielten.

¹³ B. H. HOWARD u. H. RAISTRICK, Biochem. J. **56**, 56 [1954]; S. SHIBATA, O. TANAKA u. I. KITAGAWA, Pharm. Bull [Tokyo] **3**, 278 [1955] u. spätere Arbeiten.

¹⁴ Der Unterschied in den spezifischen Drehungen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Pigment II chromatographisch nicht vollständig von III getrennt wurde.