

Chamonixin und Involutin, zwei chemosystematisch interessante Cyclopentandione aus *Gyrodon lividus* (Boletales) [1]

Chamonixin and Involutin, two Chemosystematically Interesting Cyclopentanediones from *Gyrodon lividus* (Boletales) [1]

Helmut Besl und Andreas Bresinsky

Institut für Botanik der Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg

Rupert Herrmann und Wolfgang Steglich

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Z. Naturforsch. **35 c**, 824–825 (1980);
received May 23, 1980

Gyrodon, Boletales, Chamonixin, Involutin, 2,5-Diarylcyclopentane-1,3-diones, Chemosystematics

The sporophores of *Gyrodon lividus* contain (–)-chamonixin and (–)-involutin, indicating the close relationship of *Gyrodon* to the Paxillaceae and *Gyroporus*.

Für die verwandtschaftliche Einordnung der Gattung *Gyrodon* (Boletaceae) werden mehrere Möglichkeiten diskutiert. Einerseits sieht beispielsweise Heim [2] hier ein Bindeglied beim Übergang von merulioiden Aphyllophorales zur Gattung *Suillus* (auch Thiers stellt *Gyrodon* in die Nähe von *Suillus* [3]), andererseits führt Singer [4] *Gyrodon* zusammen mit *Gyroporus* in einer eigenen Unterfamilie der Gyrodontoideae, die noch relativ enge Beziehungen zu den Paxillaceen besitzt.

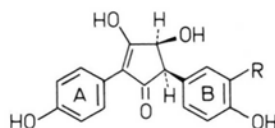
Im Rahmen chemosystematischer Untersuchungen [5] konnte in *Gyrodon lividus* (Erlen-Grübling) bereits Variegatsäure als Verursacher der Blauverfärbung dieser Pilze bei Verletzungen nachgewiesen werden. Das gleichzeitige Auftreten einer Bräunung, insbesondere an Druckstellen, veranlaßte uns, den Pilz erneut zu untersuchen.

Dazu wurden tiefgefrorene Fruchtkörper von *G. lividus* [6] unter angesäuertem Aceton aufgetaut, im Mixer zerkleinert und mehrmals mit Aceton behandelt. Nach dem Einengen der vereinigten und filtrierten Extrakte verteilte man den erhaltenen öligen Rückstand zwischen Wasser und Essigester. Die eingedampfte organische Phase lieferte nach mehrmaliger

ger Säulenchromatographie an Sephadex LH-20 mit Aceton, Methanol bzw. Methanol/Wasser (7:3) neben Variegatsäure und Variegatorubin noch zwei fast farblose kristalline Substanzen. Beim Besprühen eines Dünnschichtchromatogramms [7] mit wäßrigem $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ ergaben sie bei $R_F = 0,25$ bzw. $0,17$ einen blauschwarzen bzw. rotbraunen Fleck. Der Verdacht auf Chamonixin (**1**) und Involutin (**2**) konnte durch die folgenden spektroskopischen Untersuchungen [8] bestätigt werden.

1 fast farblos, kristallin, oberhalb $140^\circ C$ Gasentwicklung und allmähliche Zersetzung; $[\alpha]_D^{20} = -28,7^\circ$ ($c = 1$ in 96% Ethanol); UV (Methanol): $\lambda_{max} = 276$ nm ($\epsilon = 13\,700$), 252 (19 500), 225 (18 600); CD (Methanol, $20^\circ C$): $[\theta]_{345} = 0$, $[\theta]_{304} = +15\,670$, $[\theta]_{279} = 0$, $[\theta]_{252} = -21\,840$; M^+ : m/e 298; 1H -NMR (Aceton- d_6): δ 4,02, 4,81 (jeweils d, $J = 7$ Hz, $2 \times 1H$), 6,76, 7,00 (AA'BB'-System, $J = 8,9$ Hz, 4H, Ring B) und 6,85, 7,93 (AA'BB'-System, $J = 8,9$ Hz, 4H, Ring A).

2 blaßgelbe Kristalle, oberhalb $110^\circ C$ Gasentwicklung und allmähliche Zersetzung; $[\alpha]_D^{20} = -18,7^\circ$ ($c = 1$ in 96% Ethanol); UV (Methanol): $\lambda_{max} = 279$ nm ($\epsilon = 12\,700$), 254 (15 100), 200 (54 200); CD (Methanol, $20^\circ C$): $[\theta]_{350} = 0$, $[\theta]_{300,5} = +15\,430$, $[\theta]_{293,5} = +16\,400$, $[\theta]_{279} = 0$, $[\theta]_{250} = -21\,460$; M^+ : m/e 314; 1H -NMR (Aceton- d_6): δ 3,97, 4,77 (jeweils d, $J = 7$ Hz, $2 \times 1H$), 6,54 (dd, $J = 8,1 + 1,9$ Hz, 1H), 6,63 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 6,75 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,86, 7,95 (AA'BB'-System, $J = 8,9$ Hz, 4H).



- 1** Chamonixin: R = H
2 Involutin: R = OH
(absolute Konfiguration unbekannt)

Der Vergleich obiger Werte mit den Literaturdaten erlaubt eine Identifizierung von **1** als (–)-Chamonixin. Es ist damit das Enantiomere der aus *Chamonixia caespitosa* [9] bekannten Verbindung. (–)-Chamonixin war vorher schon als Begleiter des Involutins in *Paxillus involutus* vermutet worden [9]. **2** stimmt in allen spektroskopischen Daten und in der absoluten Konfiguration mit linksdrehendem Involutin aus *P. involutus* [10] überein.

Das Auftreten von Cyclopentandionen in *Gyrodon lividus* ist ein weiteres Argument für die Verwandt-

Sonderdruckerfordernungen an Dr. H. Besl.

0341-0382/80/0900-0824 \$ 01.00/0



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.

schaft dieses Pilzes zu den Paxillaceen einerseits und zur Gattung *Gyroporus* andererseits. Aus *Gyroporus cyanescens* wurden die Cyclopentantrione Gyrocyanin und Gyroporin isoliert, die Oxidationsprodukte des Chamonixins [11] sind.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch Frl. M. Andreß für die geschickte Mitarbeit.

- [1] 37. Mitteilung über Pilzpigmente. 36. Mitteilung: W. Steglich, B. Steffan, L. Kopanski u. G. Eckhardt, *Angew. Chem.* **92**, 463 (1980).
- [2] R. Heim, *Evolution in the Higher Basidiomycetes*, (R. H. Petersen, ed.), p. 512, Knoxville 1971.
- [3] H. D. Thiers, *Herbette Symposium on Species Concept in Hymenomycetes 1976*, (H. Clémenton, ed.), p. 55, Vaduz 1977.
- [4] R. Singer, *The Agaricales in Modern Taxonomy*, p. 700, Vaduz 1975.
- [5] A. Bresinsky u. P. Orendi, *Z. Pilzkunde* **36**, 135 (1970).
- [6] *Gyrodon lividus* (Bull. ex Fr.) Sacc.: Ramsau bei Berchtesgaden (Bayern), 15. 9. 79, leg. A. Bresinsky.
- [7] Kieselgel-Fertigplatten 60 (Fa. Merck, Darmstadt), Laufmittel Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure (10:5:3 Vol.).
- [8] Die Messungen wurden mit bei 50 °C/1 Torr getrockneten Substanzen durchgeführt und beziehen sich auf die Summenformeln **1** = $C_{17}H_{14}O_5 \times H_2O$ und **2** = $C_{17}H_{14}O_6 \times H_2O$.
- [9] W. Steglich, A. Thilman, H. Besl u. A. Bresinsky, *Z. Naturforsch.* **32c**, 46 (1977). Die für (+)-**1** angegebene spezifische Drehung von +72° ($c = 1$ in H_2O) ist auf +31,9° ($c = 1$ in 96% Ethanol) zu korrigieren.
- [10] R. L. Edwards, G. C. Elsworthy u. N. Kale, *J. Chem. Soc., (C)*, **1967**, 405. R. L. Edwards u. M. Gill, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1973**, 1529.
- [11] H. Besl, A. Bresinsky, W. Steglich u. K. Zipfel, *Chem. Ber.* **106**, 3223 (1973).