

Stoffwechselprodukte des 1,2,4-Trihydroxybenzols aus Fruchtkörpern von *Gomphidius maculatus* und *G. glutinosus* (Boletales) [1]

Metabolites of 1,2,4-Trihydroxybenzene from Fruiting Bodies of *Gomphidius maculatus* and *G. glutinosus* (Boletales) [1]

Erhard Jägers, Bert Steffan, Renata von Ardenne und Wolfgang Steglich

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Z. Naturforsch. **36 c**, 488–489 (1981);
received February 25, 1981

Gomphidius, Boletales, 1,2,4-Trihydroxybenzene, 2,2',4,4',5,5'-Hexahydroxybiphenyl, Gomphilactone, Posternak Rearrangement

From fruiting bodies of *Gomphidius* 2,2',4,4',5,5'-hexahydroxybiphenyl (7) and a red pigment, gomphilactone (1), have been isolated. The latter may be derived biogenetically from 1,2,4-trihydroxybenzene (6) via oxidative dimerization to 3,5'-dihydroxydibenzoinone (8) followed by Posternak rearrangement.

Fruchtkörper der Pilzgattung *Gomphidius* (Boletales) enthalten als typischen Inhaltsstoff 1,2,4-Trihydroxybenzol (6) [2]. Bei der Aufarbeitung der Pilze fiel uns ein roter Farbstoff auf, der im Dünnenschichtchromatogramm oberhalb von 6 läuft und sich mit Ammoniakdämpfen blau verfärbt [3].

Zur Gewinnung der von uns Gomphilacton (1) genannten Verbindung wurde der Rohextract von *G. maculatus* wie beschrieben [2] an MN Polyamid 6-Ac chromatographiert. Rechromatographie der rotgefärbten Fraktionen auf Kieselgelplatten [3] und Umkristallisation aus Essigester/Chloroform lieferte wenige mg 1 in Form dunkleroter, feiner Stäbchen vom Schmp. 192–195 °C.

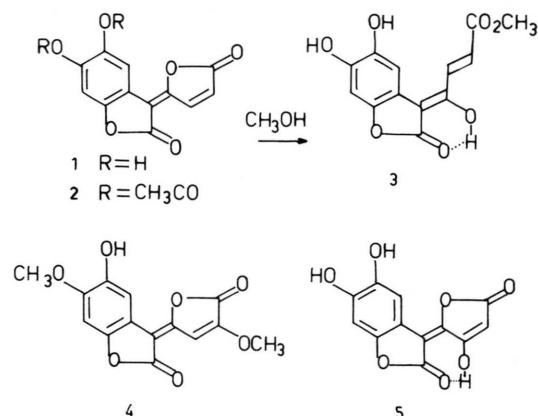
1; UV-Spektrum (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 465$ ($\lg \varepsilon = 3,44$), 355 (3,39), 295 (sh, 3,40), 273 nm (3,56); IR (KBr): 3400 (br), 2960 (m), 2940 (st), 2860 (m), 1785 (m), 1760 (st), 1655 (w), 1625 (st), 1475 cm^{-1} (st); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6,75$ (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 6,70 und 8,48 (AB-qu, $J = 6$ Hz, 2H); MS (Ionenquellentemp. 150 °C, AEI MS-50): $M^+ m/e 246,0174$ (100%, ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6$ 246,0174), 162 (31,7, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$).

Aus den spektroskopischen Daten und biogenetischen Überlegungen ergibt sich für Gomphilacton

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Steglich.

0341-0382/81/0500-0488 \$ 01.00/0

die Formel 1. Wichtig für die Strukturableitung ist dabei das Absorptionspektrum, das gut mit den Werten der Dilactone 4 [4] und 5 [5] übereinstimmt [4: $\lambda_{\text{max}} = 458$ ($\lg \varepsilon = 3,97$), 357 (4,09), 302 (3,98), 277 nm (4,03) (EtOH); 5: $\lambda_{\text{max}} = 450$ ($\lg \varepsilon = 4,05$), 360 (4,10), 290 (4,10), 272 nm (4,04) (MeOH)].



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Lage der Aromatensignale mit der von Bisnorbovialacton (5) vergleichbar [$\delta = 5,85$ (s, 1H), 6,65 (s, 1H), 7,25 (s, 1H) ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$)], und die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der Olefinprotonen sowie Kern-Overhauser-Experimente [6] sprechen für die angegebene Stereochemie. Mit Acetanhydrid/Natriumacetat liefert 1 ein gelbes Diacetat 2 [$m^+ m/e 330,0384$ (8%, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 330,0375), 288 (7,2), 246 (100), 218 (3,2, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5$), 162 (5,3)], bei längerer Einwirkung von Methanol erfolgt Ringöffnung zum *trans*-Ester 3.

3; IR (KBr): 3480 (m), 3310 (br), 2700 (br), 1725 (sst), 1685 (m), 1630 (st), 1590 (sst), 1475 (sst), 1400 cm^{-1} (st); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 3,84$ (s, 3H), 6,56 (s, 1H), 7,36 (s, 1H), 6,22 und 8,12 (AB-qu, $J = 13$ Hz, 2H); MS: $M^+ m/e 278$ (15%).

Man kann annehmen, daß Gomphilacton (1) in *Gomphidius* aus 1,2,4-Trihydroxybenzol (6) gebildet wird. Oxidative Dimerisierung ergibt zunächst 3,5'-Dihydroxydibenzoinon (8), das sich dann ähnlich wie die von Posternak untersuchten Hydroxydibenzoinone [4] zum 4-Ylidenbutenolid 1 umlagert. Zwischenstufen könnten dabei das Dienon 9 und Keten 10 sein [7].

Bei der Suche nach weiteren Oxidationsprodukten von 6 konnten wir aus Fruchtkörpern von *G. glutinosus* auch das symmetrische Kopplungsprodukt

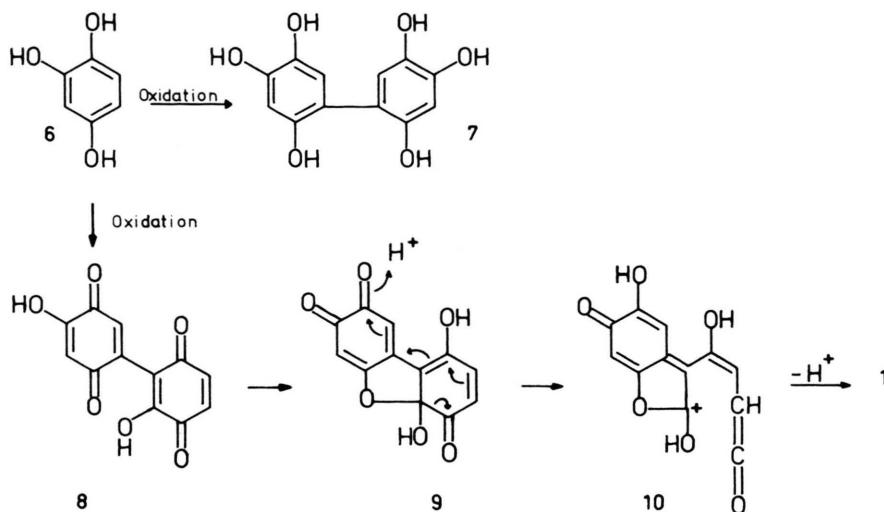


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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 digitized 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.



2,2'-4,4'-5,5'-Hexahydroxybiphenyl (7) isolieren. Die Verbindung fiel nach mehrfacher Chromatographie des Rohextraktes an Sephadex LH 20 (Eluent: Methanol) als grauer Feststoff an, der in allen Eigenschaften mit authentischem Vergleichsmaterial übereinstimmte [8].

Das Vorkommen von **1** und **7** scheint mit dem Gehalt der Fruchtkörper an **6** verknüpft zu sein [9]. So ließ sich **1** chromatographisch auch in *G. glutinosus* und **7** in *G. maculatus* nachweisen. Interessan-

terweise wurden **6** und **7** kürzlich von Wratten und Meinwald [10] als antimikrobielle Inhaltsstoffe von Meeresschwämmen der Gattung *Axinella* beschrieben.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] 38. Mitteilung über Pilzpigmente. 37. Mitteilung: H. Besl, A. Bresinsky, R. Herrmann u. W. Steglich, Z. Naturforsch. **35 c**, 824 (1980).
- [2] R. v. Ardenne u. W. Steglich, Z. Naturforsch. **29 c**, 446 (1974).
- [3] Kieselgelfertigplatten Merck, Laufmittel Benzol/Ameisensäureethylester/Ameisensäure = 10/5/3; **1**: $R_F = 0,45$; **6**: $R_F = 0,35$; **7**: $R_F = 0,15$. **6** und **7** entwickeln über Ammoniakdämpfen einen grauschwarzen Fleck. **1** schlägt von Rot nach Blau um.
- [4] T. Posternak, R. G. Huguenin u. W. Alcalay, Helv. Chim. Acta **39**, 1564 (1956).
- [5] E. Jägers u. W. Steglich, in Vorbereitung.
- [6] Einstrahlung auf die Aromatensignale führt zu keiner Intensitätserhöhung des Dubletts bei $\delta = 8,48$.
- [7] Ketene wurden wiederholt als Zwischenstufen bei Hydroxychinonumlagerungen diskutiert. Vgl. z. B. H. W. Moore u. R. J. Wikholm, The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Part 1, S. Patai, Edit., John Wiley & Sons, London 1974.
- [8] Dargestellt nach J. Forrest, B. G. Overell, V. Petrow u. O. Stephenson, J. Pharm. Pharmac. **4**, 231 (1952). $^1\text{H-NMR}$ [D_6Aceton]: $\delta = 6,52$ (s, 2H), 6,72 (s, 2H), 7,73 (breites s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 105,2$, 118,4, 118,6, 139,6, 146,1, 147,7; in guter Übereinstimmung mit [10].
- [9] Da die Pilze unmittelbar nach der Ernte in mit HCl angesäuertes Methanol unter Zusatz von etwas Ascorbinsäure eingelegt wurden, halten wir es für unwahrscheinlich, daß **7** ein Artefakt ist (vgl. [10]).
- [10] S. J. Wratten u. J. Meinwald, Experientia **37**, 13 (1981); vgl. auch G. Cimino, S. DeStefano u. L. Minale, Comp. Biochem. Physiol. **47 B**, 895 (1974).