

Verpacrocin, ein Polyenpigment aus Mycelkulturen von *Verpa digitaliformis* (Pers.) Fr. (Ascomycetes) [1]

Verpacrocin, a Polyene Pigment from Mycelial Cultures of *Verpa digitaliformis* (Pers.) Fr. (Ascomycetes) [1]

Helmut Besl, Andreas Bresinsky und Birgit Meixner
Institut für Botanik der Universität Regensburg,
Postfach 397, D-8400 Regensburg 2

Ursula Mocek und Wolfgang Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Z. Naturforsch. **38c**, 492–493 (1983);
received February 21, 1983

Verpa digitaliformis, Ascomycetes, Verpacrocin, Polyene, Dialdehyde

Mycelial cultures of the ascomycete *Verpa digitaliformis* produce a yellow pigment, verpacrocin. Its structure was determined by spectroscopic methods to be 2,4,6,8,10,12,14-hexadecaheptaenial (3).

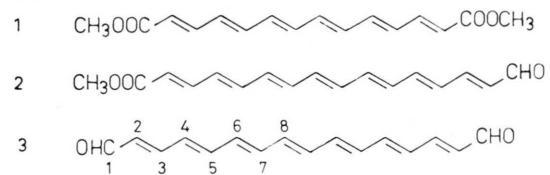
Im Rahmen einer breit angelegten Untersuchung über Carotinoide in Ascomyceten fand Arpin 1968 [2] in Fruchtkörpern von *Verpa conica* Swartz ex Pers. ein gelbes Pigment, dessen Eigenschaften sich nicht mit einer carotinoiden Struktur vereinbaren ließen. In Mycelkulturen der hierzu identischen oder sehr nah verwandten [3] Fingerhut-Verpel *Verpa digitaliformis* (Pers.) Fr. konnte sechs Jahre später Bresinsky [4] ebenfalls ein gelbes Pigment nachweisen, das mit conc. H_2SO_4 eine tiefblaue Verfärbung zeigte. Diese sowie das Elektronenspektrum [5] deuteten auf das Vorliegen eines Polyens hin.

Um größere Farbstoffmengen für eine Strukturaufklärung zu erhalten, haben wir erneut aus frischem Sporenmaterial von *Verpa digitaliformis* [6] eine Mycelkultur angelegt. Nach einer Vermehrungsphase in Petrischalen auf Mb-Agar [7] wurden 20 1-l-Erlenmeyerkolben (je 250 ml Mb-Flüssigmedium mit Watte) mit dem erhaltenen orangefarbenen Mycel beimpft. Die Ernte erfolgte bereits nach einer Wachstumsdauer von 13 Tagen.

Mehrmaliges Digerieren des vom Nährmedium befreiten Mycels mit kaltem Aceton lieferte einen

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Besl.
0341-0382/83/0500-0492 \$ 01.30/0

kräftig braunorange gefärbten Extrakt, der nach dem Einengen mit Wasser versetzt und dann zweimal mit Essigester ausgeschüttelt wurde. Ein nach dem Eindampfen der organischen Phasen angefertigtes DC [8] zeigte im wesentlichen einen gelben Farbstoff, begleitet von geringen Mengen einer zweiten sehr instabilen gelben Substanz. Zur Isolierung des Hauptpigmentes erwies sich eine Säulen-chromatographie an Kieselgel [9] mit Petrolether/Aceton/Methanol (25:25:2) bei steigendem Methanolgehalt als erfolgreich. Schon beim Einengen der gelben Fraktion fiel das als Verpacrocin bezeichnete Pigment als feines orangefarbenes Pulver aus, das durch Waschen mit Petrolether von Lipidresten befreit werden konnte. Auffällig war eine große Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit dem von Corticrocin-dimethylester (**1**) [10] und viel mehr noch mit dem von Andrewes synthetisierten Halbaldehyd **2** [11]. Aus dem Massenspektrum sowie den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergibt sich für Verpacrocin die Struktur eines *all-trans*-2.4.6.8.10.12.14-Hexadeca-heptaenials (**3**). Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch Selektiventkopplung. Die Verpacrocin entsprechende Dicarbonsäure wurde bereits 1937 von Kuhn und Grundmann [12] dargestellt.



3 orangefarbenes Pulver; FP 208 °C (Zers.); UV (Aceton): $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$ ($\log \varepsilon = 5,21$), 423 (5,22), 404 (sh, 5,04); MS: m/e 240, 1162 (100%, M^+ , ber. für $C_{16}H_{16}O_2$ 240, 1150), 211 (8%), 133 (16%), 120 (11%), 107 (17%), 94 (22%), 81 (38%); IR (KBr): 1673 cm^{-1} (sst), 1594 (st), 1163 (st), 1120 (st), 1030 (sst), 1013 (sst); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ 6,19 (dd, $J = 7,8 + 15 \text{ Hz}$, 2-H), 6,4–6,6 (m, 4-, 6-, 7- und 8-H), 6,75 (dd, $J = 15 \text{ Hz}$, 5-H), 7,15 (dd, $J = 15 \text{ Hz}$, 3-H), 9,80 (d, $J = 7,8 \text{ Hz}$, 1-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 131,0, 131,5 (C-2), 133,5, 135,5, 138,1, 142,0 (C-5), 151,1 (C-3), 193,2 (C-1).

Carotinoide, wie sie von Czeczuga [13] für Fruchtkörper von *V. digitaliformis* angegeben werden, konnten wir zumindest in unseren Mycelkulturen nicht entdecken. Das von Arpin [2] gefundene Pigment aus *V. conica* könnte nach den Absorptionsmaxima mit Verpacrocin identisch sein.



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.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Brucker WM 400

NMR-Spektrometers. Herrn Dr. B. Steffan, Bonn, sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

- [1] 42. Mitteilung über Pilzpigmente. 41. Mitteilung: L. Kopanski, G.-R. Lin, H. Besl u. W. Steglich, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1722.
- [2] N. Arpin, Les Caroténoides des Discomycètes: Essai chimiotaxinomique, Thèse, p. 96, Lyon 1968.
- [3] R. W. G. Dennis, British Ascomycetes, p. 5, Vaduz 1978.
- [4] A. Bresinsky, Bull. Soc. Linn. Lyon, numéro spécial, 1974, 61.
- [5] H. Besl u. A. Bresinsky, Z. Pilzkunde **43**, 311 (1977).
- [6] Wertachauen, Inning bei Augsburg (Bayern), 11. 4. 77, leg. J. Stangl. Für die Überlassung des Sporenmaterials möchten wir an dieser Stelle herzlich danken.
- [7] Mb-Agar siehe M. Moser, Forstwiss. Centralbl. **77**, 32 (1958).
- [8] $R_f = 0,54$, Fertigplatten Kieselgel 60 (Art. 5721, Fa. Merck, Darmstadt), Laufmittel Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure (10:5:3 Vol.).
- [9] Kieselgel 60, Korngröße 0,063–0,2 (Art. 7734, Fa. Merck, Darmstadt).
- [10] H. Erdtman, Acta Chem. Scand. **2**, 209 (1948).
- [11] A. G. Andrewes, Acta Chem. Scand. **27**, 2574 (1973).
- [12] R. Kuhn u. C. Grundmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. **70**, 1318 (1937).
- [13] B. Czeczuga, Phyton (Austria) **19**, 225 (1979).