

Pilzpigmente, 3. Mitteilung¹**Xerocomsäure und Gomphidsäure, zwei chemotaxonomisch interessante Pulvinsäure-Derivate aus *Gomphidius glutinosus* (Schff.) Fr.**

W. STEGLICH, W. FURTNER und A. PROX

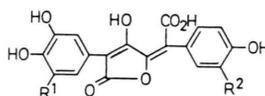
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 24 b, 941—942 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

Das Kuhmaul, *Gomphidius glutinosus* (Schff.) Fr., ist ein häufig vorkommender Speisepilz aus der Familie der *Gomphidiaceae*. Es zeichnet sich durch eine tiefgelbe Stielbasis aus. Abgesehen von einigen orientierenden Untersuchungen^{2,3} ist über die Natur seiner Farbstoffe nichts bekannt.

Uns standen zur Isolierung der Pigmente 135 g gelbe Stielenden zur Verfügung, die nach der bereits früher beschriebenen Methode aufgearbeitet wurden¹. Der Rohfarbstoff trennte sich bei präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-

äthylester/Ameisensäure = 13:5:4) in mehrere gelbe Zonen auf, von denen die intensivste 58 mg (0,04%) Xerocomsäure 1 lieferte, in jeder Beziehung identisch mit dem authentischen Pigment¹.



- 1, R¹ = R² = H*
 2, R¹ = H, R² = OH
 3, R¹ = OH, R² = H*

* bzw. Formel mit vertauschter Substitution der Benzolringe.

Eine weitere Zone stimmte im *R_F*-Wert mit Variiegatsäure 2^{1,4} überein und ergab 16 mg (0,01%) eines orangefarbenen Pigments vom Schmp. 300—302° (undeutlich, unter Zers.); UV-Spektrum: λ_{max} = 261 nm [ε = 16000], 400 [9200] (in Äthanol); 258 [18000], 376 [9000] (in Wasser). Kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid und einer Spur Schwefelsäure führte zum gut kristallisierten Tetraacetyl-lacton, das sich im Schmp. (198°) und IR-Spektrum (Abb. 1b) vom Tetraacetyl-variegatsäurelacton 4⁴ (Abb. 1a) unterschied.

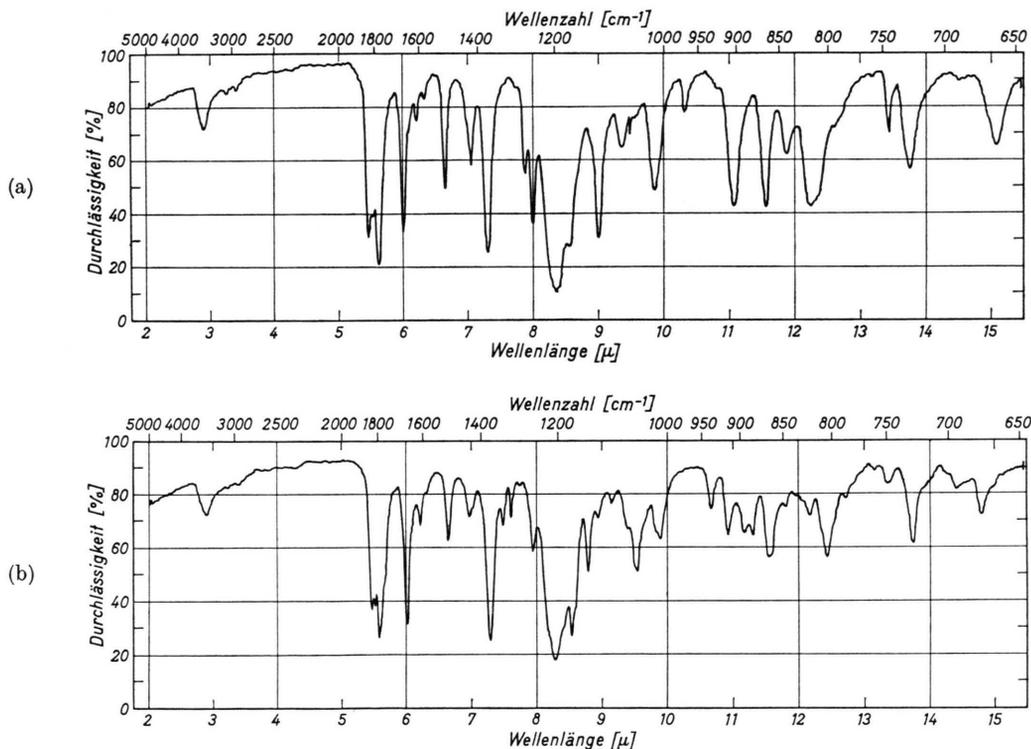


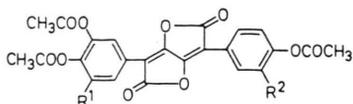
Abb. 1. IR-Spektrum von Tetraacetyl-variegatsäurelacton 4(a) und Tetraacetyl-gomphidsäurelacton 5(b) (in KBr).

¹ 2. Mitt.: W. STEGLICH, W. FURTNER u. A. PROX, Z. Naturforschg. 23 b, 1044 [1968]; als 1. Mitt. soll gelten: W. STEGLICH u. V. AUSTEL, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3077.

² E. BACHMANN, zitiert von F. KÖGL, in: G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, J. Springer, Wien 1932, Bd. 111/2, S. 1435.

³ M. GABRIEL, Thèse, Lyon 1965, S. 25. Die Autorin wies „Pseudoboletol“ papierchromatographisch sowohl in *Gomphidius* sp. als auch in verschiedenen Boletaceen nach¹.

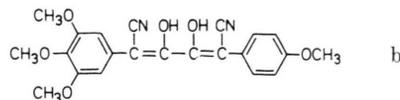
⁴ R. L. EDWARDS u. G. C. ELSWORTHY, Chem. Commun. 1967, 373; J. chem. Soc. [London], C, 1968, 2968.



- 4, $R^1 = H$, $R^2 = OCOCH_3$
 5, $R^1 = OCOCH_3$, $R^2 = H$

Einen Einblick in die Struktur des Pigments, das Gomphidsäure genannt werden soll, brachte das Massenspektrum des Tetraacetyl-lactons. Ausgehend vom schwachen Molekülion m/e 522 entsteht unter schrittweiser Abspaltung von 4 Keten-Molekeln das Ion m/e 354 (Base-Peak), das den schrittweisen Zerfall eines Tetrahydroxy-pulvinsäurelactons aufweist^{1,5}. Neben der simultanen Eliminierung von zwei CO-Molekeln in zwei aufeinanderfolgenden Fragmentierungen, m/e 354 \rightarrow 298 \rightarrow 242, sind die Zerfallsreihen m/e 193 \rightarrow 165 \rightarrow 137 \rightarrow 119 und m/e 161 \rightarrow 133 \rightarrow 105 zu beobachten, aus denen unmittelbar hervorgeht, daß ein Phenylkern drei, der andere eine Hydroxygruppe trägt. Alle Zerfälle werden durch metastabile Banden belegt.

Als biogenetisch plausibelste Struktur kommt damit für Gomphidsäure 3, für ihr Tetraacetyl-lacton 5 in Betracht. Zum Strukturbeweis wurde 3 analog der Xerocomsäure synthetisiert¹, wobei [4-Methoxyphenyl]-cyan-brenztraubensäure-äthylester⁶ und das Ketipinsäure-dinitril 6



(Schmp. 232°) als Zwischenstufen dienen. Die Verseifung von 6 mit HBr/Eisessig (5 Tage, 100°) lieferte nach dünn-schichtchromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches 3 in 10% Ausbeute. Das daraus hergestellte Tetraacetyl-lacton 5 war nach Schmp., Mischschmp., IR- und Massenspektrum mit Tetraacetyl-gomphidsäurelacton identisch. Gomphidsäure zeigt mit Kartoffelpreßsaft keine Verfärbung, beim Lösen in wäßrigem NaHCO₃ tritt eine instabile Braunfärbung ein. Dünnschichtchromatographisch ist 3 im R_f -Wert von 2 nicht zu unterscheiden.

Nach SINGER⁷ sind die Gomphidiaceen den Boletaceen biologisch so ähnlich, daß sie nahe verwandte Vorfahren besitzen müssen. Diese Schlußfolgerung wird durch das Vorkommen von Pulvinsäure-Derivaten bei Boletaceen^{1,4,8,9} und Gomphidiaceen auch chemotaxonomisch untermauert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die Mittel zur Beschaffung des Massenspektrometers MS 9.

Anm. b. d. Korr. (14. 7. 1969): Ein in geringer Menge isoliertes gelbes Pigment wurde auf Grund seines charakteristischen Massenspektrums als Atromentinsäure¹ erkannt.

- ⁵ R. M. LETCHER u. S. H. EGGERS, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3541.
⁶ M. ASANO u. Y. KAMEDA, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1522 [1934].

⁷ R. SINGER, 'The Agaricales in modern Taxonomy', J. CRAMER, Weinheim 1962, S. 703.

⁸ A. BRÄM u. C. H. EUGSTER, Helv. Chim. Acta **52**, 165 [1969].

⁹ C. A. SALEMINK, Privatmitteilung. Wir danken Herrn Prof. Dr. SALEMINK, Utrecht, für unveröffentlichte Resultate.

Darstellung von 1-Azabicyclo[3.2.0]heptanon-(7)

FRIEDRICH MOLL und HENNING THOMA

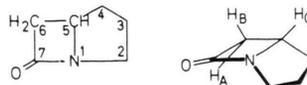
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **24 b**, 942—943 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

Pyrrolidyl-(2)-essigsäure, vor kurzem als neue Aminosäure in Tabakblättern entdeckt¹, ist synthetisch durch Chromsäureoxydation² von Pyrrolidyl-(2)-äthanol gewonnen worden, das seinerseits aus Pyrryl-Grignard-Verbindungen und Äthylenoxid³ erhalten werden kann. Die sehr geringen Ausbeuten dieser Synthese sind, wie unsere Untersuchungen des Umsetzungsverlaufes ergaben, auf die Bildung eines hohen Anteils der nur verlustreich abtrennbaren 3-Verbindung zurückzuführen⁴. Wir haben daher eine neue Synthese ausgearbeitet, die von der Umsetzung von Pyrrol mit Diazoessigsäureäthylester⁵ ausgeht. Der

dabei erhaltene Pyrryl-(2)-essigsäureäthylester wird zu Pyrrolidyl-(2)-essigsäureäthylester hydriert; durch Verseifung des Esters wird in einer Ausbeute von mehr als 60% die gesuchte Pyrrolidyl-(2)-essigsäure erhalten.

Stellt man aus der so gewonnenen Pyrrolidyl-(2)-essigsäure (Schmp. 166°, Schmp. des Hydrochlorids 174—175°) entsprechend der Darstellung von 1-Azabicyclo[4.2.0]octanon⁶ das Pyrrolidyl-(2)-essigsäurechlorid-hydrochlorid (Schmp. 105—106°) her und cyclisiert man, so entsteht das bisher unbekannte 1-Azabicyclo[3.2.0]heptanon-(7) (1), ein carbocyclisches Analogon des Penicillinring-Gerüsts.



Die unter 0,5 Torr bei 55°C destillierende reine Verbindung 1 ist ein farbloses Öl. Das IR-Spektrum (in CCl₄)

¹ H. TOMITA, S. MITUSAKI u. E. TAMAKI, Agric. biol. Chem. [Tokyo] **28**, 451 [1964].

² B. R. BAKER, R. E. SCHAUB u. J. H. WILLIAMS, J. org. Chemistry **17**, 116 [1952].

³ K. HESS, F. MERCK u. C. UBRIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1886 [1915].

⁴ F. MOLL u. H. THOMA, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **301**, 872 [1968].

⁵ C. D. NENITZESCU u. E. SOLOMONICA, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1924 [1931].

⁶ F. MOLL, Z. Naturforschg. **21 b**, 297 [1966].