

Geogenin, ein neuartiger Pyronfarbstoff aus *Hydnellum geogenium* ¹⁾

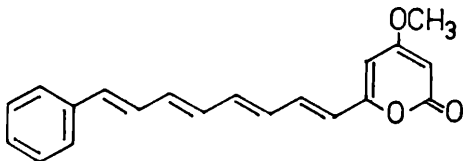
W. STEGLICH und B. JENDRNY

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Nach BRESINSKY und RENNSCHMID ²⁾ enthalten Fruchtkörper von *Hydnellum geogenium* (FR.) BANKER anstelle der für die Gattung typischen Terphenylchinone ²⁾ ³⁾ schwefelgelbe Farbstoffe eines bisher unbestimmten Typs.

Zur chemischen Untersuchung dieser Pigmente wurden 220 g mit Erde und Substrat vermengte Fruchtkörper und Mycelteile ⁴⁾ in der Kälte nacheinander mit Essigester (10 × 500 ml), Aceton (2 × 500 ml) und Methanol (2 × 500 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft und der gelbbraune Rückstand (1,75 g) an ca. 400 g Kieselgel chromatographiert. Petroläther mit steigenden Anteilen Essigester (3:1 bis 1:1 Vol.) eluierte eine gelbe Fraktion, die nach dem Eindampfen in Äther aufgeschlämmt und abzentrifugiert wurde. Umkristallisation aus Äthylmethylketon ergab 0,88 g gelbe Nadeln vom Schmp. 236–240° C. Der von uns Geogenin genannte gelbe Farbstoff erwies sich dünnschichtchromatographisch als einheitlich ⁵⁾ und lieferte die in Tab. 1 zusammengestellten spektroskopischen Daten.

Geogenin besitzt nach dem hochaufgelösten Massenspektrum die Summenformel C₂₀H₁₈O₃. Die Beständigkeit gegen Reduktion mit Zink/Eisessig sowie die UV-, MS- und ¹H-NMR-Spektren sprechen für ein Polyenchromophor. Aus den Fragmentationen $m/e = 77, 91$ und 229 ($M^+ - 77$) im Massenspektrum folgt, dass ein Phenylring vorhanden ist. Das intensive Ion $m/e 125$, C₆H₅O₃, ist nach dem ¹H-NMR-Spektrum (2.2-Hz-Dubletts bei $\delta = 5.42$ und 5.80 ppm und Methoxy-Signal bei $\delta = 3.79$ ppm) einem 4-Methoxy-2-pyron-Fragment zuzuordnen, wofür auch die IR-Bande bei 1715 cm⁻¹ spricht. Da nach dem ¹H-NMR-Spektrum alle weiteren Atome als CH = CH-Reste vorliegen, ergibt sich für Geogenin die Formel 1.



1

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von Geogenin (1)

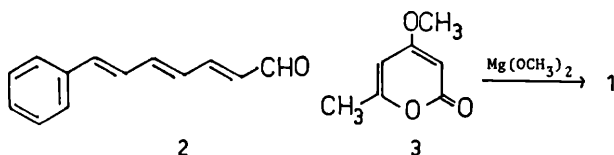
UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ = 420 (sh), 398, 382 (sh), 313, 304 (sh), 260 (sh), 254 (breit), 217 nm.

IR (KBr): 1715 (s), 1620 (m), 1530 (m), 1440 (m), 1403 (s), 1255 (s), 1162 (w), 1138 (m), 1120 (w), 1028 (w), 995 (s), 980 (s), 950 (s), 880 (w), 865 (w), 830 (m), 795 (w), 740 cm⁻¹ (m).

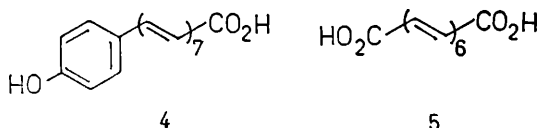
¹H-NMR (CDCl₃, 50° C, 270-MHz): δ = 3.79 ppm (s) [3, OCH₃]; 5.42 (d, J = 2.2 Hz) [1, Pyron-3-H]; 5.80 (d, J = 2.2 Hz) [1, Pyron-5-H]; 6.01 (d, J = 15 Hz) [1]; 6.29–6.70 (m) [4]; 6.84 (dd, J = 15+10 Hz) [1]; 7.14–7.42 (m) [7].

MS (70 eV, Direkteinlaß; Ionenquellentemp. 190° C; AEI MS 9): M⁺ m/e 306.1254 (100%, ber. für C₂₀H₁₈O₃ 306.1256); 229 (7); 215 (6); 191 (4); 179 (6); 178 (7); 167 (18); 165 (11); 153 (18); 141 (4); 139 (6); 125 (91, C₆H₅O₃); 117 (7); 115 (13, C₅H₇); 103 (4); 91 (13); 77 (6); 69 (10); 59 (6); 43 (6).

Sie wird durch die Synthese bewiesen, bei der 7-Phenylheptatrienal (2) ⁶⁾ mit 4-Methoxy-6-methyl-2-pyron (3) unter der Wirkung von Magnesiummethylat nach Bu'LOCK und SMITH ⁷⁾ zu all-trans-4-Methoxy-6-(8-phenyl-1, 3, 5, 7-octatetraenyl)-2-pyron (1) kondensiert wird (Ausbeute 55%). Die Verbindung ist nach Schmp. 239–242° C, Mischschmp., MS- und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem natürlichen Farbstoff.



Geogenin besitzt keine biogenetische Verwandtschaft mit den Terphenylchinonen. Seinem Bau kann nach es am ehesten mit den Polyenfarbstoffen Cortisalin (4) ⁸⁾ (aus *Cytidia salicina* (Fr.) BURT = *Corticium salicinum* Fr.) und Corticrocin (5) ⁹⁾ (aus *Corticium croceum* BRES.) verglichen werden. Damit wird die Sonderstellung von *H. geogenium* innerhalb der Gattung bestätigt.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) Pilzpigmente, 30. Mitteilung; 29. Mitteil. W. STEGLICH, A. THILMANN, H. BESL und A. BRESINSKY, Z. f. Naturforsch., im Druck.
- 2) BRESINSKY und RENNSCHMID, A. Ber. Dtsch. Bot. Ges. 84, 313 (1971).

- 3) ZELLNER, J. Monatsh. Chem. 36, 615 (1915); J. GRIPENBERG, Acta Chem. Scand. 10, 1111 (1956); G. SULLIVAN, L. R. BRADY und V. E. TYLER, Jr., Lloydia 30, 405 (1967) und darin zitierte Literatur.
- 4) Gesammelt im September 1975, Hochfluder, Leutasch, Tirol. Für die Bestimmung der Art danken wir Herrn Prof. Dr. A. BRESINSKY, Regensburg.
- 5) $R_F = 0.85$ auf Kieselgel-Fertigplatten, Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure/Ameisensäureethylester = 10 : 7 : 2).
- 6) SCHMITT, J. Liebigs Ann. Chem. 547, 280 (1941).
- 7) BU'LOCK, J. D. und SMITH, H. G. J. Chem. Soc. 1960, 502; vgl. auch R. MOSCOVICI und P. C. FERREIRA, Rec. Fac. Farm. Bioquim. Sao Paulo 3, 115 (1965).
- 8) GRIPENBERG, J. Acta Chem. Scand. 6, 580 (1952).
- 9) ERDTMAN, H. Acta Chem. Scand. 2, 209 (1948).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sydowia Beihefte](#)

Jahr/Year: 1977

Band/Volume: [8](#)

Autor(en)/Author(s): Steglich Wolfgang, Jendrny B.

Artikel/Article: [Geogenin, ein neuartiger Pyronfarbstoff aus Hydnelhim geogenium 378-380](#)