Neue Pulvinsäure-Derivate aus *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St. Amans) Quél. und Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Anthrachinonpigmenten bei Boletaceen

WOLFGANG STEGLICH, WILLIBALD FURTNER und AXEL PROX

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **23 b**, 1044—1050 [1968]; eingegangen am 24. Februar 1968)

Die sich an der Luft in Gegenwart von Oxydasen blau verfärbenden Pigmente von *Boletus erythropus*, *B. calopus* und *Xerocomus chrysenteron* gehören nicht dem Anthrachinon-¹, sondern dem Pulvinsäuretyp an. In allen Fällen ist Variegatsäure 2⁴ die Hauptkomponente, daneben kommen ein neues blauendes Pigment, Xerocomsäure, und in *X. chrysenteron* noch Spuren von Atromentinsäure und einer Chlor-xerocomsäure vor. Die für Xerocomsäure massenspektrometrisch abgeleitete Struktur einer 3.4.4'-Trihydroxy-pulvinsäure (3 a bzw. 3 b) wird synthetisch bewiesen. 1.2.4-Trihydroxy-anthrachinon-5-(oder 8)-carbonsäure (1 a oder 1 b) zeigt im Gegensatz zu den Angaben von KÖGL und DEJES¹ mit Oxydasen keine Blaufärbung, so daß sie als blauendes Prinzip der Boletaceen aus der Literatur zu streichen ist. Die Struktur der blauen Oxydationsprodukte wird diskutiert.

Boletol, das sich an der Luft in Gegenwart von Oxydasen tiefblau verfärbende Pigment verschiedener Pilze aus der Familie der Boletaceen, besitzt nach KÖGL und DEJES¹ die Konstitution einer 1.2.4-Trihydroxyanthrachinon-5-(oder 8)-carbonsäure (1 a oder 1 b).

Die Verbindung ist biogenetisch interessant, da sie sich im Gegensatz zu anderen aus Basidiomyceten isolierten Anthrachinonen² nicht vom Endocrocin ableiten läßt³. Uns erschien daher eine erneute Untersuchung ihrer Struktur wünschenswert.

Isolierung der Farbstoffe

Zur Isolierung der Farbstoffe wurden frisch gesammelte, zerkleinerte Fruchtkörper von *Boletus erythropus* Fr., *B. calopus* Fr. und *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St. Amans) Quél. mit heißem Äthanol extrahiert. Nach Eindampfen der Lösungen wurde der Rückstand in heißem Wasser gelöst, fil-

triert und mehrfach mit Äther und Essigester ausgeschüttelt. Eindampfen der gelben Extrakte und Reinigung der Rohfarbstoffe an Aluminiumoxid lieferte aus *Boletus erythropus* 0,04%, aus *B. calopus* 0,005% und aus *Xerocomus chrysenteron* 0,09% eines roten Farbstoffs, der zum größten Teil aus der bereits von EDWARDS und ELSWORTHY⁴ aus *Suillus variegatus* (Sow. ex Fr.) O. Kuntze isolierten Variegatsäure 2 besteht.

- 2 , $R^1 = R^2 = OH$
 3 a, $R^1 = H, R^2 = OH$
 3 b, $R^1 = OH, R^2 = H$
 4 , $R^1 = R^2 = H$

Dünnschichtchromatographisch ist daneben noch ein zweiter Farbstoff nachweisbar, der bei den *Boletus*-Arten nur in Spuren, bei *Xerocomus chrysenteron* jedoch in größerer Menge vorkommt und Xerocomsäure genannt werden soll. Seine Reindarstellung gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie, wobei gleichzeitig noch einige weitere

¹ F. KÖGL u. W. B. DEJES, Liebigs Ann. Chem. **515**, 10 [1935].

² F. KÖGL u. J. J. POSTOWSKY, Liebigs Ann. Chem. **444**, 1 [1925]. J. H. BIRKINSHAW u. R. GOURLAY, Biochem. J. **80**, 387 [1961]. W. STEGLICH u. V. AUSTEL, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3077. Inzwischen wurde auch Endocrocin aus *Dermocybe sanguinea* (Wulf. ex Fr.) Wünsche isoliert (W. STEGLICH u. W. LÖSEL, unveröffentlicht).

³ Vgl. z. B. S. SHIBATA, in: Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen, Festschrift K. MOTHES, VEB G. Fischer, Jena 1965, S. 451.

⁴ R. L. EDWARDS u. G. C. ELSWORTHY, Chem. Commun. **1967**, 373.

in Spuren auftretende Farbstoffe abgetrennt wurden (Tab. 1).

Farbstoff	R_f^1	Farbe
Variegatsäure	0,04	gelb, nach Trocknen grau
Xerocomsäure	0,08	gelb, nach Trocknen grau
Farbstoff C	0,14	gelb
Farbstoff D	0,16	gelb
Farbstoff E	0,19	rotviolett, verblaßt beim Trocknen

Tab. 1. Dünnschichtchromatographischer Vergleich der Farbstoffe aus *Xerocomus chrysenteron*. ¹ Kieselgel-Fertigplatten F₂₅₄ von Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäuremethylester/Ameisensäure (13:5:4).

Konstitution und Synthese der Xerocomsäure

Xerocomsäure zeigt in ihren spektroskopischen und chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der Variegatsäure ^{2,4}. So treten im IR-Spektrum (KBr) Banden bei 3400–2300, 1745, 1685, 1600 und 1515/cm auf, die mit den entsprechenden von 2 weitgehend übereinstimmen. Die Lage der UV-Maxima ist bei beiden Verbindungen nahezu identisch (Tab. 2) und mit Kartoffespreßsaft oder

Farbstoff	$\lambda_{\max}$ [nm] [ϵ]	Lösungsmittel
Variegatsäure	275 [10 500], 415 [7650] 259 [12 400], 381 [6250]	Äthanol Wasser
Xerocomsäure	261 [10 700], 411 [6700] 256 [13 800], 380 [5700]	Äthanol Wasser

Tab. 2. UV-Spektren von Variegatsäure und Xerocomsäure, aufgenommen mit einem UV-Gerät Beckman DK 25.

$K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ verfärbt sich die gelbe wäßrige Lösung tiefblau. Xerocomsäure liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure ein gut kristallisierendes Triacetyl-lacton (Schmp. 221–223°; IR (KBr): 1830, 1775, 1670, 1610/cm), das zu ihrer Charakterisierung geeignet ist.

Bei der Strukturermittlung der Xerocomsäure und der nur in Mengen um 1 mg vorhandenen Nebenfarbstoffe C, D und E erwies sich die Massenspektrometrie als Methode der Wahl. Es sollen daher zunächst die hochaufgelösten Massenspektren der Variegatsäure und Xerocomsäure näher diskutiert werden, die in den Schemata 1 und 2 als sogenannte COHN-Diagramme ⁵ wiedergegeben sind.

Rel. Int.	Masse Fehler	Elementarzusammensetzung	Elementardifferenzen							
100,0	354,0376 0,0000	188—11—11—22 100 10	33	44	94 50	105 50	116 50	117 70	128 70	
4,5	326,0426 –0,0005	177—11—22 100 10	33	83 50	94 50	105 50	106 70	117 70		
2,0	325,0348 –0,0006	177 90	83 40	94 40	105 40	106 60	117 60			
34,0	298,0477 0,0000	166—11—22 100 50	83 50	94 50	95 70	106 70				
1,5	270,0528 +0,0006	155—11—61 100 50	83 50	84 70	95 70					
32,0	242,0579 0,0000	144—50—61 100 50	73 70	84 70						
30,0	177,0188 0,0000	94—11—22 50 20	34 20							
70,0	149,0239 0,0000	83—11—12 50 20								
55,0	121,0290 0,0000	72—1—12 50 20								
3,0	103,0184 +0,0004	71—11—30 30								
30,0	75,0235 +0,0004	60—30 30								

Schema 1. COHN-Diagramm des Variegatsäurelaktons.

⁵ W. KOSBAHN u. A. PROX, Organic Mass Spectrometry, in Vorbereitung.

Rel. Int.	Masse Fehler	Elementar- zusammen- setzung	Elementardifferenzen									
100,0	338,0426 0,0000	187—11—11—22 100	44	93	94	104	105	115	116	127	127	
		100	50	50	50	50	50	50	50	50	70	
4,5	310,0477 -0,0003	176—11—33 100	82	83	93	94	104	105	116	116		
		100	50	50	50	50	50	50	50	70		
2,5	309,0399 -0,0007	176 90	82 40	83 40	93 40	94 40	104 40	105 40	116 40	116 60		
45,0	282,0528 0,0000	165—22—71—72 100	82	83	93	94	105	105				
		100	50	50	50	50	50	70				
42,0	226,0630 0,0000	143—50—60 100	61	71	72	83	83					
		100	50	50	50	50	70					
20,0	177,0188 0,0000	94—1—11—12 50	22	23	34	34	20					
		50										
26,0	161,0239 0,0000	93—10—11—21 50	22	33	33	20						
		50										
50,5	149,0239 0,0000	83—1—11—12 50	23	23								
		50		20								
60,0	133,0290 0,0000	82—10—11—22 50	22	22								
		50		20								
55,0	121,0290 0,0000	72—1—12—12 50										
		50										
59,0	105,0340 0,0000	71—11—11—20 50										
		50										
11,0	77,0391 +0,0006	60—20 50										
		50										
27,0	75,0235 +0,0004	60 30										
		30										

Schema 2. COHN-Diagramm des Xerocomsäurelaktos.

Die Diagramme sind eine Weiterentwicklung des früher vorgeschlagenen Differenzschemas⁶. Sie enthalten von links Angaben über die Intensität, die theoretische Masse mit den darunter angegebenen Fehlern der Messungen in ME und die elementare Zusammensetzung der Ionen in Form von zwei dreistelligen Zahlen, die untereinander notiert sind. Beispielsweise erscheint für das Ion m/e 354,0376 (Schema 1) seine elementare Zusammensetzung als $\begin{smallmatrix} 188 \\ 100 \end{smallmatrix}$. Darin geben die beiden ersten Stellen der oberen Ziffer die Zahl der im Ion enthaltenen C-Atome, die dritte Stelle die Anzahl der O-Atome an. Entsprechend bedeuten die beiden ersten Stellen der unteren Ziffer die Zahl der H-Atome und die dritte Stelle die Anzahl der N-Atome. Damit ergibt sich die Anordnung $\begin{smallmatrix} CO \\ HN \end{smallmatrix}$, so daß die Gruppe $\begin{smallmatrix} 188 \\ 100 \end{smallmatrix}$ einem Ion der Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_8$ entspricht. Alle aus dem Massenspektrum vermessenen Ionen werden mit abnehmender Masse untereinander aufgezeichnet. Rechts von der elementaren Zusammensetzung werden mit den gleichen Zahlengruppen alle Elementardifferenzen zu solchen massenniedrigeren Ionen notiert, bei denen sich für die jeweils enthaltenen Elemente der Wert null oder eine positive ganze Zahl ergibt. Wird einer dieser Werte negativ, dann kann das massenniedrigere Ion auf keinen Fall aus dem höheren entstanden sein, und es erscheint eine Leerstelle. Dieses Diagramm wird aus den eingegebenen hochauflösten Daten von einem Computer berechnet. Metastabile

Zerfälle lassen sich durch Verbinden der betreffenden Ionen mit der Zahlengruppe für ihre Elementardifferenzen einfach und übersichtlich wiedergeben.

Als massenhöchstes Ion erscheint in beiden Spektren das Molekularion des entsprechenden Lactons (A, Schema 3), das sich durch Wasserabspaltung aus der Hydroxysäure im Direkteinlaßsystem bildet. Danach unterscheidet sich Xerocomsäure von 2 nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms.

In ihrem Zerfallsverhalten zeigen beide Verbindungen große Ähnlichkeit mit dem kürzlich von LETCHER und EGGERS⁷ untersuchten Pulvinsäurelacton. Aus der Berechnung der metastabilen Ionen ergeben sich für 2 zwei Reihen aufeinanderfolgender Zerfälle, die in das COHN-Diagramm eingezeichnet sind. Die erste Folge leitet sich vom Molekularion m/e 354 ab. Sie umfaßt vier nacheinander erfolgende CO-Eliminierungen. Charakteristische metastabile Banden zeigen, daß dabei überwiegend jeweils zwei CO, möglicherweise als C_2O_2 , nacheinander eliminiert werden. Die zweite Reihe von metastabilen Zer-

⁶ F. WEYGAND, A. PROX, H. H. FESSEL u. K. K. SUN, Z. Naturforsch. **20 b**, 1169 [1965].

fällen geht vom Ion m/e 177 aus und umschließt zwei CO-Eliminierungen und die nachfolgende Abspaltung von CH_2O_2 . Möglicherweise erfolgt der letzte Zerfall in zwei Schritten, wobei für die zunächst eintretende Wasserabspaltung gleichfalls eine metastabile Bande beobachtet wird.

Im Schema 3 ist eine formelmäßige Deutung der beobachteten Zerfälle wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den genannten Autoren⁷ wird primär eine Umlagerung des Lactonsystems unter Elektronenbeschuß angenommen. Das dabei entstehende Ion B kann aus seiner cyclischen Form C heraus sowohl durch schrittweise Abspaltung der vier CO-Gruppen als auch durch doppelte konsekutive Eliminierung von C_2O_2 zerfallen. Der Bruch der C-C-Bindung zwischen den beiden Carboxylgruppen in B erklärt zwanglos den Zerfall des M^+ -Ions in zwei Hälften. Die dabei gebildeten Ionen mit gerader Elektronenzahl lassen sich im Massenspektrum an ihrer ungeraden Massenzahl erkennen. Aus 2 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$ in Schema 3) entsteht dabei das Ion m/e 177, das wie das entsprechende Fragmentation des Pulvinsäurelactons⁷ zunächst unter doppelter CO-Abspaltung weiterzerfällt. Der anschließende Verlust von CH_2O_2 ist offensichtlich für den 3,4-dihydroxylierten Phenylkern charakteristisch.

Auch im Massenspektrum des Xerocomsäurelactons (Schema 2) wird der typische Zerfall des Lactonsystems ausgehend vom M^+ -Ion m/e 338 beobachtet. Dabei läßt sich neben der doppelten konsekutiven Eliminierung von zwei CO nur die schrittweise Eliminierung von zwei einzelnen CO-Molekeln nachweisen, ganz in Analogie zum Pulvinsäurelacton⁷. Das Fehlen eines Sauerstoffatoms führt gegenüber 2 zu einer massenspektrometrischen Verschiebung der entsprechenden Ionen ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{OH}$) um 16 ME. Die Art der Verteilung der drei Sauerstoffatome auf die beiden Phenylkerne geht eindeutig aus den weiteren Fragmentationen hervor. Im Gegensatz zu 2 werden im Massenspektrum des Xerocomsäurelactons zwei weitere Folgen von metastabilen Zerfällen gefunden. Sie leiten sich von den Ionen m/e 177 und 161 ab. Da der Zerfall von m/e 177 in allen Einzelheiten dem des gleichen Ions im Spektrum von 2 entspricht, kann geschlossen werden, daß einer der beiden Phenylringe der Xerocomsäure zwei Hydroxygruppen in der gleichen Anordnung

enthält wie die Variegatsäure. Das Ion m/e 161 besitzt ein Sauerstoffatom weniger und verliert nacheinander drei CO.

Xerocomsäure ist demnach eine 3,4,x'-Trihydroxy-pulvinsäure, wobei die einzelne Hydroxygruppe aus biogenetischen Gründen in 4'-Stellung stehen sollte. Da eine Isomerisierung unter den Isolierungsbedingungen nicht auszuschließen ist, liegt wahrscheinlich ein Gemisch von 3a und 3b vor.

Die vorgeschlagene Struktur wurde durch eine Synthese bewiesen, bei der in Anlehnung an ASANO und KAMEDA⁸ [3,4-Dimethoxyphenyl]-cyan-brenztraubensäure-äthylester⁹ mit *p*-Methoxy-benzylcyanid zum Ketipinsäure-Derivat 5 kondensiert wurde. Verseifung mit HBr/Eisessig und anschließende Ace-

⁷ R. M. LETCHER u. S. H. EGGERS, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3541.

⁸ M. ASANO u. Y. KAMEDA, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1522 [1934].

⁹ R. K. HILL, J. org. Chemistry 26, 4745 [1961].

tylierung lieferte Triacetyl-xerocomsäurelacton 6, in jeder Beziehung identisch mit der aus dem Naturprodukt erhaltenen Verbindung. 6 kann durch saure Hydrolyse in Xerocomsäure übergeführt werden.

Zur Struktur der Nebenfarbstoffe C, D und E

Der nur in einer Menge von etwa 1 mg isolierte Farbstoff C besitzt in wäßriger Lösung ein UV-Maximum bei 370 nm. Nach Zugabe von Kartoffelpreßsaft tritt keine Blaufärbung auf. Das Massenspektrum zeigt wiederum das für Pulvinsäure-Derivate charakteristische Bild. Ausgehend vom Molekularion m/e 322 treten die in Schema 3 ($R^1 = R^2 = H$) eingezeichneten Zerfälle m/e 294 $\rightarrow$ 238 $\rightarrow$ 210 und 161 $\rightarrow$ 133 $\rightarrow$ 105 $\rightarrow$ 77 auf, wobei der letztere völlig dem der Xerocomsäure entspricht. Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß der Farbstoff C mit Atromentinsäure 4¹⁰ identisch ist, die damit erstmals in der Natur nachgewiesen wurde. Das gleichzeitige Vorkommen der drei nahe verwandten Pulvinsäure-Derivate in *Xerocomus chrysenteron* deutet darauf hin, daß Variegatsäure biosynthetisch über Atromentin, Atromentinsäure und Xerocomsäure entsteht.

Auch der Farbstoff D erwies sich nach dem Massenspektrum als Pulvinsäure-Derivat. Die charakteristische Isotopenverteilung und das Zerfallsverhalten sprechen für eine Chlor-xerocomsäure ($M^+ = 373/375$), wobei das Chloratom nach den Fragmentationen 195/197 $\rightarrow$ 167/169 $\rightarrow$ 149/151 an dem Phenylring sitzt, der nur eine Hydroxygruppe trägt. Da die Substanz nur in sehr geringer Menge vorliegt, war eine weitere Charakterisierung nicht möglich.

Der in organischen Solventien mit tieferer Farbe lösliche Farbstoff E ist wahrscheinlich ein Artefakt, das während der Aufarbeitung der Pigmente durch Oxydation von 2 entsteht. Es besitzt nach dem hochaufgelösten Massenspektrum die Summenformel $C_{18}H_{10}O_9$.

Zur Struktur der bei der Oxydation von Variegat- und Xerocomsäure entstehenden blauen Farbstoffe

Die aus 2, 3 und synthetischer 3,4-Dihydroxypulvinsäure durch Einwirkung von Oxydasen oder $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ erhaltenen tiefblauen wäßrigen Lösungen zeigen in ihren Absorptionsspektren (Tab. 3) eine große Ähnlichkeit mit dem kürzlich von WANZLICK¹¹ beschriebenen Anion 7 (Abb. 1).

Pulvinsäure-Derivat	Blauer Farbstoff	λ_{max} [nm] [ϵ]
3,4-Dihydroxypulvinsäure	8 a	399 [15 500], 415 (Schulter), 589 [6200]
Xerocomsäure (3 a bzw. 3 b)	8 b	376 (Schulter), 394 [14 100], 413 (Schulter), 604 [6500]
Variegatsäure (2)	8 c	371 [11 200], 392, 415 (Schultern), 595 ¹ [7000]

Tab. 3. Sichtbare und UV-Spektren der bei der Oxydation von 2, 3 und 3,4-Dihydroxypulvinsäure mit $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ in Wasser entstehenden blauen Lösungen. ¹ Bei höherer Konzentration 605 nm, wie l. c.⁴.

Abb. 1. Sichtbares und UV-Spektrum der Anionen 7 und 8 b in wäßriger Lösung. Die Extinktionskoeffizienten gelten nur für 8 b, für 7 wurden nur die Extinktionen bestimmt.

- 8 a, $R^1 = R^2 = H$
 b, $R^1 = H, R^2 = OH$
 c, $R^1 = R^2 = OH$

¹⁰ F. KÖGL u. H. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **465**, 211 [1928].

¹¹ H.-W. WANZLICK u. R. GRITZKY, zitiert bei H.-W. WANZLICK, Angew. Chem. **76**, 313 [1964].

7 entsteht aus Brenzkatechin und Meldrumsäure in gepuffter wäßriger Lösung durch Oxydation mit $K_3[Fe(CN)_6]$ ¹¹ oder Kartoffelpreßsaft. Die blauen Oxydationsprodukte der Pulvinsäuren sind demnach als Anionen der Chinonmethide 8 zu formulieren. Die Struktur 8 erklärt das Ausbleiben der Farb-reaktion bei Atromentinsäure 4⁴.

Zur Frage des Vorkommens von Anthrachinon-Pigmenten bei Boletaceen

Trotz sorgfältiger Untersuchung aller Dünnschichtfraktionen konnten wir in keiner der genannten Boletaceen „Boletol“ (1 a oder 1 b) auffinden. Das synthetische Gemisch von 1 a und 1 b¹² ist unter unseren Isolierungsbedingungen stabil und läßt sich leicht neben den in Tab. 1 aufgeführten Pigmenten nachweisen ($R_f = 0,23$). Im Gegensatz zu den Angaben von KÖGL und DELJS^{1, 12} konnten wir die Trihydroxy-anthrachinoncarbonsäuren weder mit Kartoffelpreßsaft noch mit Oxydationsmitteln wie Bleitetraacetat oder $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ zu einem blauen Farbstoff oxydieren.

Damit sind Anthrachinon-Derivate als blauende Prinzipien der Boletaceen aus der Literatur zu streichen. Die charakteristische Blaufärbung mit Oxydation wird bei allen bisher untersuchten Arten der Gattungen *Boletus*, *Xerocomus* und *Suillus*⁴ allein durch Pulvinsäure-Derivate verursacht. Auch das von GABRIEL¹³ in 22 Arten der Gattungen *Boletus*, *Phylloporus*, *Xerocomus*, *Boletinus*, *Suillus* und *Gyrodon* chromatographisch nachgewiesene „Boletol“ ist nach den R_f -Werten und dem UV-Spektrum sicher mit 2 identisch. Aus gleichen Gründen dürfte es sich bei dem in *Boletus erythropus*, *Xerocomus parasiticus* (Bull. ex Fr.) Quéf., *Suillus placidus* (Bon.) Sing. und *S. piperatus* (Bull. ex Fr.) O. Kuntze vorkommenden „Pseudoboletol“ um Xerocomsäure handeln.

Erwähnt sei, daß BOEHM¹⁴ bereits 1885 den blauenden Farbstoff von *Boletus luridus* untersuchte und dabei ein Präparat isolierte, das er Luridussäure nannte. Mehrere seiner Angaben für Luridussäure treffen auch für Variiegatsäure zu, so der Farbumschlag der gelben wäßrigen Lösung über grün nach tiefblau bei Zugabe von Soda, die violette $FeCl_3$ -Reaktion und die Farbreaktionen mit konz. HNO_3 (kirschrot) und Jodtinktur (blau). Beide

Säuren werden mit Bleiacetat als orangebraune Niederschläge gefällt, die sich beim Trocknen an der Luft schmutzig verfärben. Danach ist BOEHMS Luridussäure zweifellos mit einer verunreinigten Variiegatsäure identisch.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer MS 9 von AEI über ein Direktinlaßsystem bei 70 eV. Die hochauflösenden Messungen wurden bei einer Auflösung von 20 000 (10% Taldefinition) ausgeführt. Die metastabilen Ionen wurden mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet, wobei die Abweichung stets kleiner als $\pm 0,2\%$ der Masse der betreffenden metastabilen Bande war. Die IR-Spektren wurden mit dem Infrachord von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem DK 25 von Beckman aufgenommen.

Isolierung der Farbstoffe

5,82 kg frisch gesammelter Fruchtkörper von *Xerocomus chrysenteron* wurden in 9 l heißem Äthanol mit einem Vibrationsstab zerkleinert. Die Lösung wurde abgesaugt und der Filtrerrückstand gut mit Äthanol gewaschen. Eindampfen des orangefarbenen Filtrats i. Vak. lieferte einen Rohextrakt, der mit 600 ml Wasser aufgekocht, heiß filtriert und nach dem Abkühlen dreimal mit je 400 ml Äther ausgeschüttelt wurde. Nun wurde mit HCl angesäuert und dreimal mit je 500 ml Essigester extrahiert. Nach dem Dünnschichtchromatogramm enthielten die Essigesterextrakte neben 2 nur Spuren Xerocomsäure, die Ätherextrakte neben 2 die in Tab. 1 aufgeführten Farbstoffe.

Die Ätherextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und auf mit Kieselgel G belegten Platten im System Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure (13 : 5 : 4) chromatographiert. Die unterste Zone bestand aus Variiegatsäure, gefolgt von Xerocomsäure und schwachen Zonen der Farbstoffe C, D und E. Die Zonen wurden sofort nach Herausnehmen der Platten abgekratzt und noch feucht zwischen verd. HCl und Essigester verteilt. Eindampfen der mit Wasser gewaschenen, getrockneten Extrakte lieferte insgesamt 220 mg 2, 50 mg Xerocomsäure, jeweils etwa 1 mg der Farbstoffe C und D und etwa 10 mg Farbstoff E. Die Xerocomsäure schmolz im geschlossenen Rohr bei 295° (Zers.).

Die vereinigten Essigesterextrakte wurden nach dem Trocknen auf ca. 50 ml eingengt und auf eine kurze Al_2O_3 -Säule gegeben. Der Rohfarbstoff wurde nach Waschen mit ca. 5 l SO_2 -haltigem Essigester und Methanol/konz. HCl (100 : 1) eluiert. Eindampfen des Eluates i. Vak., Lösen des Rückstandes in verd. HCl und erneute Extraktion mit Essigester lieferte nach dem

¹² F. KÖGL u. W. B. DELJS, Liebigs Ann. Chem. 515, 23 [1935].

¹³ M. GABRIEL, Thèse, Lyon 1965.

¹⁴ R. BOEHM, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 19, 60 [1885].

Eindampfen 220 mg Variegatsäure, die nur Spuren von Xerocomsäure enthielt. Schmp. 302° (Zers., im geschlossenen Rohr), Lit. l.c.⁴ $> 320^{\circ}$, identisch mit einem nach l.c.⁴ synthetisierten authentischen Präparat. Zur Charakterisierung wurde noch das Tetraacetyl-variegatsäurelacton⁴ dargestellt.

Nach dem gleichen Aufarbeitungsgang wurden aus 260 g *Boletus erythropus* 98 mg **2** und 2 mg Xerocomsäure isoliert. 440 g *B. calopus* lieferten 25 mg Variegatsäure.

Triacetyl-xerocomsäurelacton (6)

25 mg Xerocomsäure wurden mit 1 ml Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich zitronengelbe Nadeln ab, die noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert wurden. Schmp. $221-223^{\circ}$, nach Sintern ab 213° . UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 378 \text{ nm}$ ($\epsilon = 33\,500$, in Aceton); IR (KBr): 1830, 1775, 1670, 1610, 1510, 1370, 1205/cm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ (464,4) Ber. C 62,07 H 3,47,
Gef. C 61,83 H 3,38.

Synthese der Xerocomsäure

a) 3,4-Dimethoxyphenyl-4'-methoxyphenyl-ketipinsäure-dinitril (5)

4,4 g *p*-Methoxy-benzylcyanid wurden in einer Lösung von 1,2 g Natrium in 20 ml absol. Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 7,8 g [3,4-Dimethoxyphenyl]-cyanbrenztraubensäureäthylester⁹ wurde gut umgeschüttelt und 90 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch gab man bis zur klaren Lösung ca. 50 ml Wasser, säuerte mit 3,5 ml Eisessig an und verdünnte nochmals mit 200 ml Wasser. Der orangefarbene, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 8,5 g (88% d. Th.), Schmp. $221-222^{\circ}$ (Zers., sintert ab 215°). UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21\,200$), 418 nm (Schulter, $\epsilon = 4600$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (378,4)
Ber. C 66,65 H 4,80 N 7,41,
Gef. C 66,15 H 4,81 N 6,85.

b) Triacetyl-xerocomsäurelacton (6)

2 g **5** wurden in 40 ml Eisessig und 10 ml 48% HBr 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit ca. 500 ml Wasser verdünnt und zweimal mit je 200 ml Essigester ausgeschüttelt. Der nach Eindampfen der über Na_2SO_4 getrockneten Extrakte verbleibende Rückstand wurde mit 40 ml Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure wie oben beschrieben acetyliert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig 350 mg, in allen Eigenschaften identisch mit dem aus natürlicher Xerocomsäure erhaltenen Produkt. Der Mischschmp. zeigte keine Depression.

c) Xerocomsäure (3a bzw. 3b)

20 mg **6** wurden in Essigester gelöst und auf eine Al_2O_3 -Säule gegeben. Eluieren mit Methanol/konz. HCl (100 : 2) lieferte 5 mg reine Xerocomsäure. Nach UV- und Massenspektrum identisch mit dem Naturprodukt.

1.2.4-Trihydroxy-anthrachinon-5-(und 8)carbonsäuren (1a und 1b)

Das Gemisch der beiden Verbindungen wurde nach KÖGL und DELS¹² dargestellt. Es konnte dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel nicht aufgetrennt werden. Im Massenspektrum traten neben dem Molekularion m/e 300 markante Fragmentionen bei m/e 282 (M-18) und 254 (M-46) auf.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 467$, 490 und 520 nm (in Äthanol); 518, 549 nm (in verd. NaOH, wie l.c.¹²) und 466, 508 und 536 nm nach Zugabe von Kartoffelpreßsaft. Mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaHCO}_3$ trat rasch Entfärbung ein, ebenso nach Versetzen der mit Bleitetraacetat behandelten Eisessiglösung mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ein Stipendium für W. F., Der Stiftung Volkswagenwerk für die Mittel zur Beschaffung des Massenspektrometers MS 9. Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Überlassung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.