

1.2.4-Trihydroxybenzol, ein charakteristischer Inhaltsstoff von *Gomphidius* (Boletales)

1,2,4-Trihydroxybenzene, a Characteristic Constituent of *Gomphidius* (Boletales)

Renata von Ardenne und Wolfgang Steglich

Organisch-Chemisches Institut, Technische Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29** c, 446 [1974]; eingegangen am 4. April 1974)

1,2,4-Trihydroxybenzene, Colour Reactions, *Gomphidius*

1,2,4-Trihydroxybenzene is a characteristic chromogen of *Gomphidius* (Boletales), responsible for the colour changes to red and dark brown when the sporophores are hurt.

Zur Gattung *Gomphidius* (Schmierlinge) gehören einige Speisepilze, deren Huthaut im Alter mehr oder weniger deutlich schwarzfleckig wird. Ihr Fleisch läuft beim Zerschneiden rosa bis schmutzgrau an. Besonders auffällig sind diese Farbänderungen bei *G. maculatus* (Scop.) Fr., dessen Lamellen sich an Druckstellen anfangs weinrot, dann rotbraun und schließlich schwärzlich verfärben.

Um das Chromogen zu isolieren, wurden die Fruchtkörper sofort nach dem Sammeln¹ in Methanol eingelegt, dem zur Verhinderung von Oxidationsvorgängen etwas Salzsäure zugesetzt worden war. Man engte die schmutzigen Extrakte ein und extrahierte den wäßrigen Rückstand mehrfach mit Essigester. Die Chromatographie an acetyliertem MN Polyamid SC 6-AC (Macherey und Nagel, Düren; Eluent: Essigester) wurde durch Tüpfeln mit wäßriger $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$ -Lösung verfolgt. Alle Fraktionen, die eine rotbraune Färbung ergaben, wurden eingedampft und der kristalline

Rückstand durch Vakuumsublimation gereinigt. Er erwies sich nach Schmelzpunkt 140 °C, Mischschmelzpunkt, IR, MS und NMR als 1.2.4-Trihydroxybenzol. Die Ausbeuten, bezogen auf den getrockneten Pilzrückstand, betragen bei *G. maculatus* 1,3% und bei *G. glutinosus* (Schff.) Fr.² 0,6%. Das Chromogen war dünn-schichtchromatographisch in geringerer Menge auch in *G. roseus* (L.) Fr. nachweisbar³. Es fehlt *Chroogomphus rutilus* (Schff. ex Fr.) O. K. Miller und *Ch. helveticus* (Sing.) Mos., die dafür polyprenylierte 2.5-Dihydroxybenzochinone^{4,5} enthalten.

1.2.4-Trihydroxybenzol wird bereits beim Stehen der wäßrigen Lösung an der Luft zu schmutzigen Produkten („Huminsäuren“) oxidiert⁶, die sich dünn-schichtchromatographisch auch im Rohextrakt der Pilze nachweisen lassen. Mit Oxidasen und Oxidationsmitteln entsteht im entsprechenden pH-Bereich das rote Anion des Hydroxybenzochinons⁷. Damit werden die den Mykologen schon lange bekannten Farbänderungen der Schmierlinge erklärt.

1.2.4-Trihydroxybenzol wurde bisher noch nicht in der Natur aufgefunden, beim Strubbelkopf *Strobilomyces floccopus*, werden ähnliche Farbreaktionen durch L-Dopa verursacht⁸.

Aus der gelben Stielbasis von *G. maculatus* konnten wir wie bei *G. glutinosus*⁹ Xerocomsäure isolieren und an Hand des NMR-Spektrums¹⁰ eindeutig identifizieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Fräulein Regina Preuss sei für ihre geschickte Mitarbeit gedankt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Steglich, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ *G. maculatus* wurde im September 1973 im Ötztal (Tirol) und auf der Seiser Alm (Dolomiten) gesammelt, *G. glutinosus* im Ebersberger Forst bei München und *G. roseus* bei Nassereith in Tirol.

² Nur Hüte ohne gelbe Stielenden aufgearbeitet.

³ Kieselgelfertigplatten Merck, Laufmittel Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure = 10/5/3; $R_F = 0,4$. Gibt beim Liegen der Platte einen braunen Fleck, mit NH_3 rasch einen grauschwarzen.

⁴ W. Steglich, F. Esser u. I. Pils, Z. Naturforsch. **26** b, 336 [1971].

⁵ P. C. Beaumont u. R. L. Edwards, J. Chem. Soc. C, **1971**, 2582.

⁶ Vgl. z. B. J. F. Corbett, J. Chem. Soc. C, **1967**, 611, und darin zitierte Literatur.

⁷ H. S. Mason, J. Biol. Chem. **181**, 803 [1948].

⁸ W. Steglich u. F. Esser, Phytochemistry **12**, 1817 [1973].

⁹ W. Steglich, W. Furtner u. A. Prox, Z. Naturforsch. **24** b, 941 [1969].

¹⁰ W. Steglich, H. Besl u. K. Zipfel, Z. Naturforsch. **29** b, 96 [1974].