

## Neue Anthrachinonfarbstoffe aus *Cortinarius armillatus* und *C. miniatopus* (Agaricales) [1]

New Anthraquinone Pigments from *Cortinarius armillatus* and *C. miniatopus* (Agaricales) [1]

Helmut Besl, Richard Halbauer

Institut für Botanik der Universität Regensburg

und Wolfgang Steglich

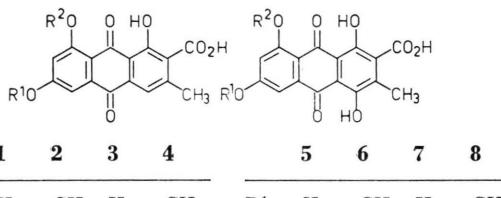
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Z. Naturforsch. 33 c, 294–295 (1978); eingegangen am 15. Februar 1978

*Cortinarius*, Fungus Pigments, Anthraquinonecarboxylic Acids

A reinvestigation of the velum pigments of *Cortinarius armillatus* yielded the new anthraquinonecarboxylic acids endocrocin-6,8-dimethyl ether (**4**) and dermorubin-6-methyl ether (**8**).

Die Blätterpilzgattung *Cortinarius* besitzt in der Untergattung *Telamonia*, Sektion *Armillati* Mos., einige Arten, die sich durch ein rotes Velum auszeichnen. Für diese Färbung sind Anthrachinoncarbonsäuren verantwortlich: bei *Cortinarius bulliardi* und *C. pseudocolus* Endocrocin (**1**), Cinnalutein (**2**) und Cinnarubin (**6**) und bei *C. armillatus* neben Spuren von **1** vor allem Dermolutein (**3**) und Dermorubin (**7**) [2]. Auch für *C. miniatopus* konnten **3** und **7** nachgewiesen werden [3]. Auffälligerweise kommen die gleichen Farbstoffkombinationen auch in der Gattung *Dermocybe*



vor [4, 5]. Ob es sich hierbei um eine Parallelentwicklung oder um enge verwandtschaftliche Beziehungen handelt, ist noch ungeklärt [6].

Da bei der früheren Untersuchung nur wenig Pilzmaterial zur Verfügung stand, unternahmen wir mit 7 kg Fruchtkörpern von *C. armillatus* [7] eine

Neubearbeitung. Das tiefgefrorene Material wurde nach dem Auftauen erschöpfend mit schwach angeseelterem Methanol extrahiert. Nach Einengen der filtrierten Lösungen und Zusatz verdünnter Salzsäure konnten die Farbstoffe quantitativ mit Essigester extrahiert werden. Ausschütteln der organischen Phase mit Phosphatpuffer vom pH 7 ergab eine Trennung in neutrale und saure Anthrachinone [4]. Letztere wurden aus der angeseerten Pufferlösung gewonnen und dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel G (Fließmittel: Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure = 10 : 5 : 3) aufgetrennt. Es resultierten drei orangefarbene Zonen, die sich in allen Fällen als Gemische aus je einem gelben und roten Pigment erwiesen.

Die mittlere Zone ( $R_F = 0,38$ ) enthielt Dermolutein (**2**, 224 mg) und Dermorubin (**7**, 375 mg), die durch Säulenchromatographie an MN-Polyamid 6-AC (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren) mit Aceton getrennt wurden [8]. Analog lieferte die oberste Zone ( $R_F = 0,43$ ) nacheinander ein gelbes und ein rotes Pigment, wobei zur Elution der roten Fraktion etwas Eisessig zugesetzt wurde.

Der gelbe Farbstoff (82 mg) kann aus Ethanol/Wasser in Form orangefarbener, verfilzter Nadeln erhalten werden, die sich ab 265–268 °C unter Dunkelfärbung zersetzen. Nach dem Massenspektrum ( $M^+$ : *m/e* 342) liegt ein Dimethylether des Endocrocins (**1**) vor. Über die Stellung der Methylgruppen gibt die Etherspaltung mit konz. Schwefelsäure (15 min, 120 °C) Auskunft, bei der neben **1** und **2** als Hauptprodukt **3** entsteht. Danach muß der gelbe Farbstoff Endocrocin-6,8-dimethylether (**4**) sein, was durch die Übereinstimmung seiner physikalischen und spektroskopischen Daten (Mischschmelzpunkt,  $R_F$ , Farbreaktionen mit NH<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fluoreszenz unter UV-Licht, MS, IR) mit denen der synthetischen Verbindung [9] bewiesen wird.

Der rote Farbstoff [158 mg;  $M^+$ : *m/e* 358, UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,07$ ), 309 (3,98), 274 (4,27), 230 (4,49)] kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in roten Nadeln, die sich von 255–260 °C zersetzen. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>] DMSO:  $\delta = 4,00, 4,02$ , (jeweils s) [2 × 3]; 7,14, 7,48 (jeweils d,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ ) [2 × 1]; 13,2 (breit) [OH]; Signal der C-Methylgruppe durch DMSO-Signal verdeckt) und der Entmethylierung zu Nordermorubin (**5**), **6** und **7** handelt es sich um Dermorubin-6-methylether (**8**). Ein durch

kurzes Behandeln von **7** mit Diazomethan und anschließende alkalische Verseifung des Methylesters erhaltenes Vergleichspräparat erwies sich nach  $R_F$ , Farbreaktionen und MS als identisch.

Aus der neutralen Fraktion des Rohfarbstoffes konnte in Spuren ein Anthrachinon erhalten werden, das in  $R_F$ -Wert, Farbreaktionen, Fluoreszenz und UV-Spektrum mit Emodin-6,8-dimethylether [10] übereinstimmte.

*C. miniatopus*, von dem 21 g zur Verfügung standen [11], enthält neben **3** und **7** ebenfalls die Dimethylether **4** und **8**.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. A. Bresinsky danken wir herzlich für die Beschaffung und Bestimmung von *C. miniatopus*, Frl. A. Thilmann für ihre geschickte Mitarbeit.

- [1] 34. Mitteilung über Pilzpigmente. 33. Mitteilung: W. Steglich u. L. Zechlin, Chem. Ber., im Druck. — Die Autoren aus dem Institut für Botanik der Universität Regensburg sind im Arbeitskreis Chemosystematik der Pilze (Lehrstuhl Prof. Bresinsky) tätig.
- [2] W. Reininger, W. Steglich u. M. Moser, Z. Naturforsch. **27b**, 1099 (1972).
- [3] H. Besl, A. Bresinsky u. I. Kronawitter, Z. Pilzkunde **41**, 81 (1975).
- [4] W. Steglich, W. Lösel u. V. Austel, Chem. Ber. **102**, 4104 (1969).
- [5] W. Steglich u. W. Reininger, Chem. Ber. **105**, 2922 (1972).
- [6] M. Moser, Schweiz. Z. Pilzkunde **52**, 129 (1974).
- [7] Gesammelt im Herbst 1975 in der Umgebung von Regensburg.
- [8] Die unterste Zone ( $R_F=0,16$ ) war instabil und wandelte sich allmählich in ein Gemisch von **3** und **7** um. Sie wurde nicht näher untersucht.
- [9] W. Steglich u. W. Reininger, J. C. S., Chem. Commun. **1970**, 178; W. Reininger, Dissertation München 1970.
- [10] Die Verbindung wurde kürzlich auch aus Kulturen von *Cortinarius orichalceus* und aus Fruchtkörpern von *C. elegantior* isoliert (W. Steglich, E. Jäger, S. Hinze u. M. Moser, unveröffentlicht).
- [11] Gesammelt im Herbst 1975 in der Umgebung von Abensberg (Niederbayern). Belegexemplare der untersuchten Arten werden in der Botanischen Staatssammlung München aufbewahrt.