

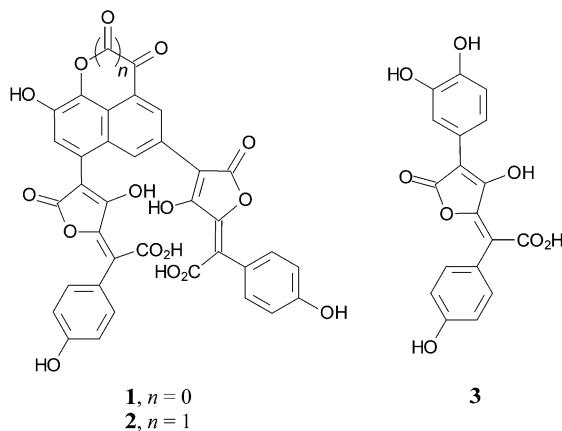
## Ungewöhnliche Pulvinsäure-Dimere aus Kartoffelboivist (*Scleroderma citrinum*) und Pfefferröhrling (*Chalciporus piperatus*)<sup>\*\*</sup>

Monika Winner, Alberto Giménez, Helga Schmidt,  
Bernd Sontag, Bert Steffan und Wolfgang Steglich\*

Professor Sir Jack E. Baldwin zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Kartoffelboivist (*Scleroderma citrinum* Pers.) ist weltweit verbreitet und kommt auf sauren, nährstoffarmen Böden als Mykorrhizapilz von Laub- und Nadelbäumen vor. Trotz seiner Häufigkeit wurden die Inhaltsstoffe des Kartoffelboivists bisher kaum untersucht.<sup>[1]</sup> Umso überraschender war es, dass dieser Allerwelts-Pilz einen strukturell einmaligen gelben Farbstoff enthält. Nach Extraktion der zerkleinerten Fruchtkörper und anschließender Reinigung (siehe Experimentelles) werden zwei Hauptfarbstoffe rein erhalten, von denen sich einer als Norbadion A (**1**)<sup>[2]</sup> erweist. Der andere, von uns Sclerocitrin genannte Farbstoff, kommt in reifen Pilzen in erstaunlichen Mengen vor: Aus 1 kg frischen Fruchtkörpern lassen sich bis zu 400 mg der leuchtend gelben Verbindung gewinnen. Interessanterweise nimmt das Verhältnis von Sclerocitrin zu **1** mit zunehmendem Alter der Pilze zu. Neben den beiden Hauptfarbstoffen lassen sich mittels HPLC noch geringe Mengen an Badion A (**2**)<sup>[2a]</sup> und Xerocominsäure (**3**)<sup>[3]</sup> nachweisen.<sup>[4]</sup>

Sclerocitrin ist auch der Hauptfarbstoff der leuchtend gelben Stielbasis und des Mycels des Pfefferröhrlings [*Chalciporus piperatus* (Bull.: Fr.) Bat.]. Aus diesem Pilz konnten wir bereits früher **3**, Variegatsäure, Variegatorubin<sup>[5]</sup> und das ungewöhnliche 2H-Azepin-Derivat Chalciporon<sup>[6]</sup> als Scharfstoff isolieren. Wie im Kartoffelboisten wird Sclerocitrin auch im Pfefferröhrling von **1** und **3** begleitet, daneben kommt ein weiterer gelber Farbstoff, Chalcitrin, vor.<sup>[7]</sup> Im



Folgenden berichten wir über die Strukturaufklärung der neuen Farbstoffe sowie über einen Vorschlag zu ihrer Biosynthese, die sich in allen drei Fällen auf Xerocominsäure (**3**) zurückführen lässt.

Das optisch aktive Sclerocitrin (**4**) hat nach dem hochaufgelösten ESI-Massenspektrum die Summenformel  $C_{36}H_{22}O_{17}$  und zeigt im UV/Vis-Spektrum charakteristische, deutlich von denen des Norbadions A verschiedene Maxima bei 223, 255, 322 und 388 nm. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum erweist sich als erstaunlich linienarm und lässt nur wenige Kopplungen erkennen (Abbildung 1). Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind die Signale sämtlicher 36 Kohlenstoffatome zu sehen. Davon lassen sich  $2 \times 12$  Signale je zwei 4-Hydroxypulvinsäure-

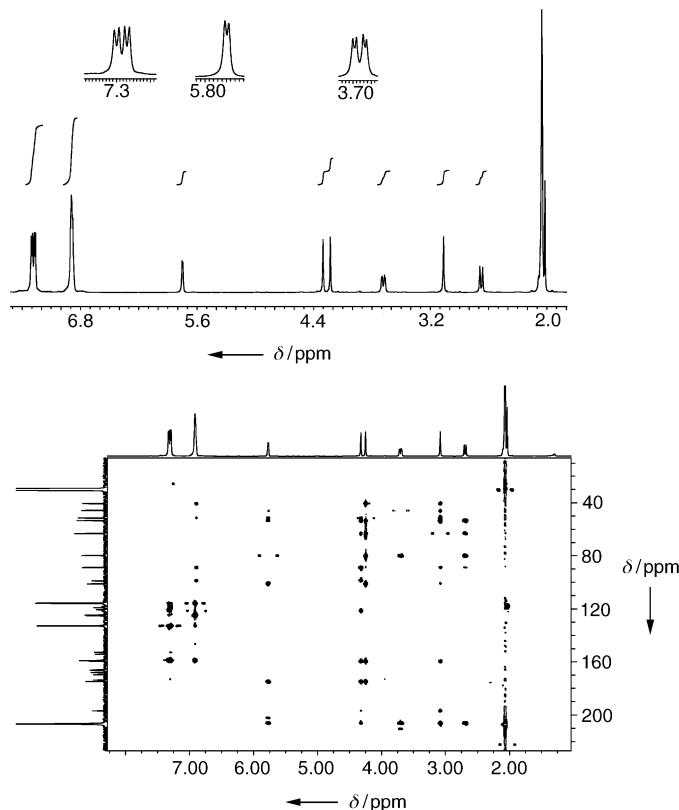


Abbildung 1.  $^1H$ -NMR- und HMBC-Spektrum von Sclerocitrin (**4**).

[\*] Dr. M. Winner, Dr. H. Schmidt, Dr. B. Sontag, Dr. B. Steffan,

Prof Dr. W. Steglich

Department Chemie

Ludwig-Maximilians-Universität

Butenandtstraße 5–13, Haus F

81377 München (Deutschland)

Fax: (+49) 89-2180-77756

E-mail: wos@cup.uni-muenchen.de

Dr. A. Giménez

Universidad Mayor de San Andrés

La Paz (Bolivien)

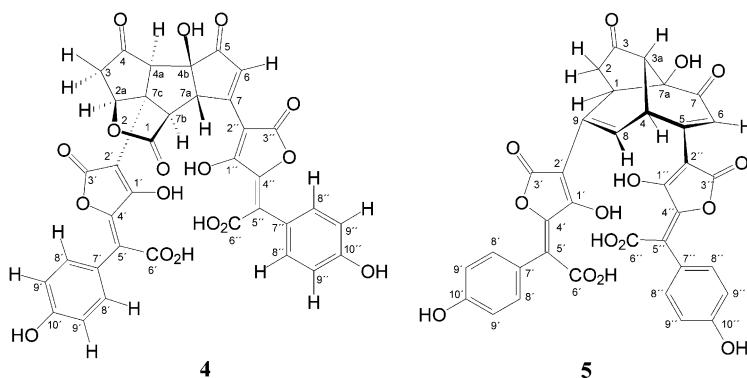
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft

gefördert (SFB 369). Wir danken Frau Kathrin Hohnholt für ihre Mitarbeit, Prof. Martin G. Banwell, Canberra, für anregende Diskussionen, Dr. Rudolf Hartmann, Bonn, für Rat bei speziellen NMR-Experimenten und Dr. Norbert Arnold, Halle/Saale, und Dr. Heinz Schulz, Berlin, für ihre Hilfe bei der Beschaffung der Pilze. A.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Resten (Pu) zuordnen, wie sie auch im Norbadion A (**1**) vorkommen. Damit ergibt sich für Sclerocitrin die Formel  $\text{Pu}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5]\text{Pu}$ . Die zentrale Einheit enthält nach dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen und eine  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und muss demnach tetracyclisch sein. Das ungewöhnlich komplexe HMBC-Spektrum (Abbildung 1) zeigt bis zu sieben Korrelationen pro CH-Gruppe, was mit einer kompakten Struktur des Moleküls im Einklang ist. Die vollständige Analyse der 2D-NMR-Daten unter Berücksichtigung eines Pulaprogramms zum sicheren Erkennen von  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen<sup>[8]</sup> führt zum Strukturvorschlag **4** für Sclerocitrin, wobei sich die Position der Seitenketten aus den Fernkopplungen zu  $\text{C}2'$  und  $\text{C}2''$  der Pulvinsäurereste ergibt. Die Tatsache, dass bestimmte Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** als Pseudosingulets erscheinen, aber dennoch einen Crosspeak im COSY zeigen, deutet darauf hin, dass die entsprechenden Protonen einen Diederwinkel von ca.  $90^\circ$  einnehmen oder über eine  $^4J$ -Kopplung miteinander verbunden sind. Daraus folgt die in der Formel angegebene relative Konfiguration des Sclerocitrins, die durch NOESY-Experimente bestätigt wird. Bei dem zentralen Ringsystem handelt es sich um ein bislang nicht beschriebenes 2-Oxadicyclopenta[a,cd]pentalen-Gerüst.

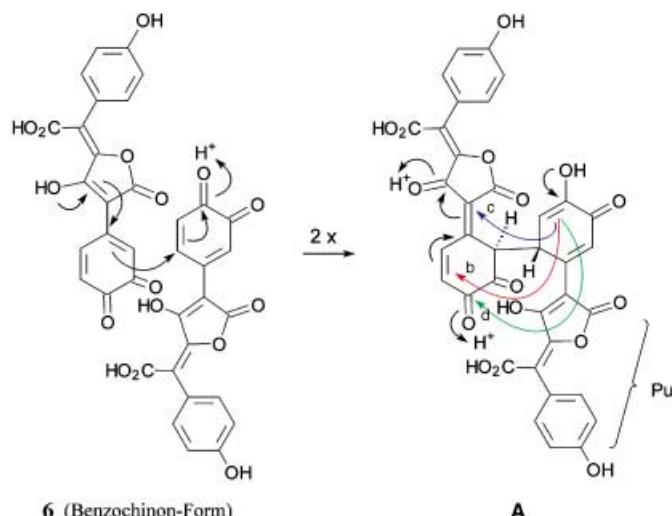
Eine Aussage zur absoluten Konfiguration des Sclerocitrins kann anhand der Exciton-Chiralitäts-Methode von Nakanishi<sup>[9]</sup> getroffen werden. So beobachtet man im CD-Spektrum durch räumliche Wechselwirkung der beiden Chromophore im Molekül eine Davydov-Aufspaltung des längstwelligen UV-Maximums. Da der definitionsgemäß erste Cotton-Effekt negativ ist, können wir die dargestellte absolute Konfiguration für **4** annehmen (negative Chiralität).



Chalcitrin (**5**) kommt neben Sclerocitrin in unterschiedlichen Mengenverhältnissen im Stiel des Pfefferröhrlings vor. Nach dem hochauflösten Massenspektrum hat **5** die Summenformel  $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_{15}$  und unterscheidet sich von **4** damit durch den Verlust von  $\text{CO}_2$ . Chalcitrin zeigt ein ähnlich komplexes HMBC-Spektrum wie **4** und hat ebenfalls zwei 4-Hydroxypulvinsäure-Reste. Aus den HMBC- und COSY-Spektren ergibt sich für Chalcitrin die dargestellte überbrückte tricyclische Struktur **5**. Die absolute Konfiguration von **5** ist bisher unbekannt.

Die Biosynthese von Norbadion A (**1**) und Badion A (**2**) geht von Xerocomäure (**3**) aus.<sup>[2a]</sup> Diese liefert bei der

Oxidation Dehydroxerocomäure (**6**), die im chinoiden Ring sowohl ein elektrophiles als auch ein nucleophiles Zentrum hat, was die stereokontrollierte enzymatische C-C-Verknüpfung zum Dimer **A** erlaubt (Schema 1). Anschließend reagiert



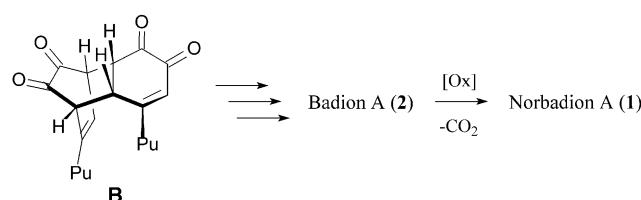
**6** (Benzochinon-Form)

**A**

**Schema 1.** Dimerisierung von Dehydroxerocomäure (**6**) zur hypothetischen Vorstufe **A** und mögliche Folgereaktionen.

die in **A** vorhandene Enol-Gruppe mit unterschiedlichen elektrophilen Zentren der anderen Molekülhälfte (farbige Pfeile), wobei die Dimere **B**, **C** und **D** entstehen.

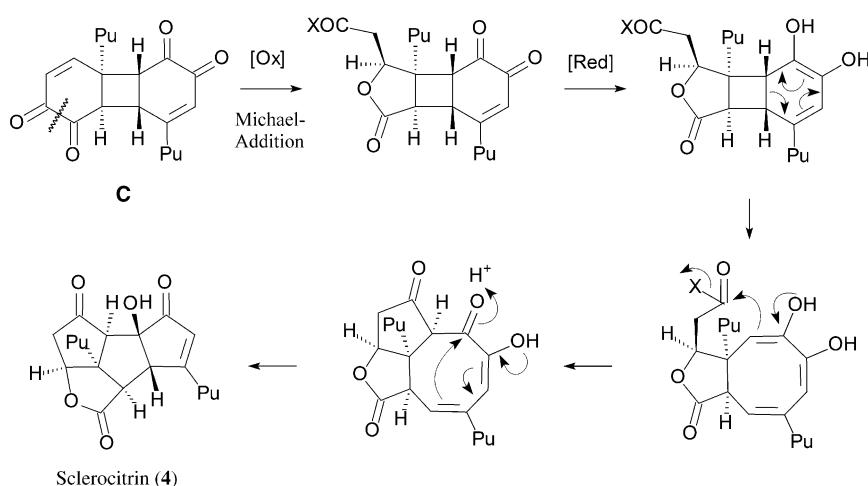
Folgt die C-C-Verknüpfung Pfeil **b**, so erhält man formal ein [4+2]-Cycloaddukt **B**, das in wenigen Schritten Norbadion A (**1**) ergeben kann (Schema 2). Diese Reaktionsse-



**Schema 2.** Vorschlag zur Biosynthese von Norbadion A (**1**)<sup>[2a,10]</sup> ( $\text{Pu} = 4$ -Hydroxypulvinsäure-Rest).

quenz konnte in vitro nachvollzogen<sup>[10]</sup> und durch Überführung von Xerocomäure (**3**) in Badion A (**2**) nach Auftragen auf die Huthaut des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*) in vivo bestätigt werden.<sup>[2a]</sup>

Zur hypothetischen Sclerocitrin-Vorstufe **C** gelangt man vom Primäraddukt **A** durch Bildung der durch Pfeil **c** dargestellten Bindung (Schema 1). Das resultierende Dimer **C**, formal einer [2+2]-Cycloaddition von **6** entsprechend, lässt sich in wenigen plausiblen Reaktionsschritten in Sclerocitrin überführen (Schema 3). Zunächst könnte durch oxidative Spaltung einer der beiden 1,2-Diketon-Gruppierungen und anschließende intramolekulare Cyclisierung der resultierenden Dicarbonsäure<sup>[11]</sup> ein  $\gamma$ -Lacton entstehen. Dieses unterliegt nach Reduktion des zweiten 1,2-Diketons zum Endiol einer disrotatorischen elektrocyclischen 6 $\pi$ -Ringöffnung.<sup>[12]</sup>



Schema 3. Vorschlag zur Biosynthese von Sclerocitrin (4).

Dabei bildet sich ein Cyclooctatrien-Diol, das durch Reaktion mit der benachbarten aktivierten Carboxygruppe den Cyclopentanonring bilden kann und anschließend durch transannulare vinyloge Aldoladdition Sclerocitrin (4) ergibt.<sup>[13]</sup> Für die Bildung eines Triquinans aus zwei 3,4-Dihydroxyphenyl-Ringen gibt es bisher keine Parallele. Alle bisher bekannten natürlichen Verbindungen dieses Typs sind terpenoiden Ursprungs.<sup>[14]</sup>

Auch der dritte Farbstoff, Chalcitrin (5), lässt sich auf die gemeinsame Vorstufe A zurückführen, wenn man die Reaktion der Enol-Einheit mit der Enon-Carbonylgruppe im gegenüberliegenden Molekülteil annimmt (Schema 1, Pfeil d). Dabei entsteht das Carbonyl-überbrückte Dimer D, das nach oxidativer Spaltung des α-Hydroxyketons und Decarboxylierung der entstehenden vinylogen β-Ketosäure ein *cis*-verknüpftes bicyclisches Triketon ergibt. Dieses liefert nach Reduktion der 1,2-Dion-Gruppierung zum Endiol durch intramolekulare Michael-Addition Chalcitrin (5) (Schema 4).

Danach können Pfefferröhrling und Kartoffelbovist auf rationelle Weise unterschiedliche Dimere der Xerocominsäure

synthetisieren. Obwohl die experimentelle Bestätigung der vorgeschlagenen Biosynthesewege für **4** und **5** noch aussteht, ergibt sich ein in sich geschlossenes Bild. Auf beiden Wegen findet zunächst die oxidative Spaltung einer C-C-Bindung statt, der sich die Reduktion der zweiten 1,2-Diketon-Einheit zum Endiol anschließt. Die dimeren Farbstoffe **1**, **4** und **5** entstehen letztlich alle aus vier Molekülen Tyrosin.<sup>[15]</sup> Sclerocitrin ist wie Badion A und Norbadion A zur Bildung stabiler Alkalimetall-Komplexe befähigt<sup>[2,16,17]</sup> und liegt in den Pilzen hauptsächlich als Kaliumsalz vor.

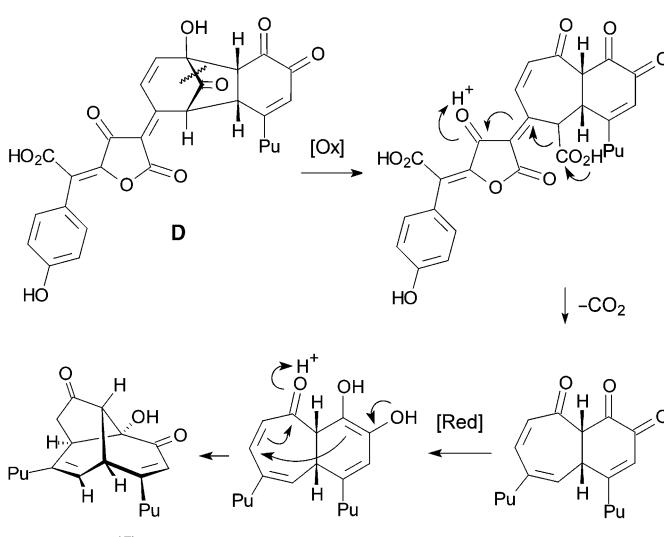
**1** und **4** kommen auch in anderen *Scleroderma*-Arten vor,<sup>[18]</sup> ein weiteres Indiz für die nahe Verwandtschaft von

Sclerodermataceae und Röhrlingen (Boletales).<sup>[2b,19]</sup> Auch der auf *S. citrinum* parasitierende Schmarotzerröhrling [*Pseudoboletus* (= *Xerocomus*) *parasiticus* (Bull.: Fr.) Šutara] verdankt seine strohgelbe Farbe Norbadion A, was für eine enge Verbindung der Stoffwechsel von Wirt und Schmarotzer spricht.<sup>[20]</sup>

### Experimentelles

Isolierung von **4**: Frische Fruchtkörper (100 g) von *S. citrinum* mit schwarzer Sporenmasse (Gleba) (gesammelt im September 2001 bei Kerschstein, Bayerischer Wald) wurden zerkleinert, mit Petrolether entfettet und anschließend mit MeOH (500 mL) erschöpfend extrahiert. Die eingegangenen Extrakte wurden in H<sub>2</sub>O (100 mL) aufgenommen, mit EtOAc (3 × 100 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten wässrigen Phasen mit 2 N HCl angesäuert. Der gelbe Farbstoff wurde durch erneutes Ausschütteln mit EtOAc in die organische Phase überführt und durch mehrfache präparative HPLC an RP-18 in die Komponenten **1** und **4** aufgetrennt, *t*<sub>R</sub>(**4**) = 27.8 min, *t*<sub>R</sub>(**1**) = 31.5 min (Säule: Nucleosil-100 C-18, 7 μm, 16 × 250 mm (Knauer); Laufmittel A: H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN 9:1 + 0.5% Trifluoressigsäure, Laufmittel B: CH<sub>3</sub>CN; Gradient: Start 100% A, linear in 30 min auf 50% A/50% B, dann in 10 min auf 100% B, Flussgeschwindigkeit: 5 mL min<sup>-1</sup>).

**4**: Ausbeute 40 mg (0.04% bezogen auf das Frischgewicht); Schmp. 120°C;  $[\alpha]_D^{25} = -172.5$  (*c* = 0.88 in CH<sub>3</sub>CN); UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg *ε*) = 223 (0.21), 255 (0.24), 322 (0.21), 388 nm (0.22); CD (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 218 (0.00), 226 (+2.80), 247 (0.00), 254 (-0.47), 266 (-0.27), 302 (-4.54), 337 (0.00), 348 (+0.52), 360 (0.00), 410 nm (-3.54); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3415 (br), 1765 (s), 1721 (s), 1608 (s), 1572 (s), 1514 (s), 1456 (s), 1272 (m), 1217 (m), 1132 (m), 1023 (m), 997 (m), 837 (w), 764 (w), 568 (w), 530 cm<sup>-1</sup> (w); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, Referenz:  $\delta$  = 2.05 ppm, 25°C):  $\delta$  = 2.67 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 17.1 Hz, 1H, 3-H<sub>β</sub>), 3.06 (s, 1H, 4a-H), 3.68 (dd, *J* = 17.1, 5.2 Hz, 3-H<sub>α</sub>), 4.23 (s, 1H, 7b-H), 4.30 (s, 1H, 7a-H), 5.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 1H, 2a-H), 6.88 (s, 1H, 6-H), 6.89 (br, 2H, 9''-H), 6.90 (br, 2H, 9'-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, 8''-H), 7.30 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, 8'-H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, Referenz:  $\delta$  = 29.3, 25°C):  $\delta$  = 40.4 (C7a), 45.7 (C3), 51.3 (C7b), 53.3 (C7c), 63.0 (C4a), 79.6 (C2a), 88.6 (C4b), 98.6 (C2''), 100.9 (C2'), 115.4 (2 × C9''), 115.6 (2 × C9'), 118.7 (C5'), 120.3 (C5''), 121.6 (C6), 124.4 (C7), 124.9 (C7''), 132.4 (2 × C8''), 132.6 (2 × C8'), 152.4 (C4'), 153.8 (C4''), 158.6 (C10'), 158.6 (C10''), 159.0 (C7), 165.6 (C3''), 165.9 (C3''), 167.5 (C1'), 169.2 (C1''), 173.2 (C1), 174.3 (C6''), 174.3 (C6'), 196.3 (C5), 205.9 ppm (C4); (–)-ESI-MS: *m/z* (%) = 726 (5) [M]<sup>–</sup>, 725 (100) [M–H]<sup>–</sup>; HR-ESI-MS: *m/z*: 725.0768 [M–H]<sup>–</sup>, ber. für C<sub>36</sub>H<sub>21</sub>O<sub>17</sub> 725.0779.



Schema 4. Vorschlag zur Biosynthese von Chalcitrin (5).

Isolierung von **5**: 300 g zerkleinerte frische Stiele von *C. piperatus* (gesammelt im September 2001 bei Harzgerode, Sachsen-Anhalt) wurden analog **4** aufgearbeitet,  $t_R$  (**5**) = 37.2 min.

**5**: Ausbeute 2 mg (0.0007% des Frischgewichts, stark abhängig von Alter und Standort der Fruchtkörper; neben ca. 20 mg **4** und Spuren von **1**),  $[\alpha]_D^{25} = -36$  ( $c = 0.10$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); UV/Vis (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 227 (4.18), 332 (4.16), 397 nm (4.17); CD (MeOH):  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 213 (+0.49), 220 (+1.39), 250 (-1.39), 255 (-1.33), 286 (-2.94), 343 (-0.62), 356 (-0.76), 426 nm (+0.39); IR (KBr):  $\nu$  = 3436 (br), 2927 (w), 1731 (s), 1677 (s), 1629 (s), 1577 (s), 1514 (m), 1442 (m), 1400 (m), 1207 (m), 1442 (m), 838  $\text{cm}^{-1}$  (w);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , Referenz:  $\delta = 2.49$  ppm, 25°C):  $\delta = 2.21$  (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.0$  Hz, 1H, 2-H), 2.58 (br, 1H, 3a-H), 2.84 (dd,  $J = 17.0$ , 6.0 Hz, 1H, 2-H), 4.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 1H, 1-H), 4.56 (m, 1H, 4-H), 6.42 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 1H, 8-H), 6.59 (s, 1H, 6-H), 6.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H, 9'-H), 6.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H, 9'-H), 6.97 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H, 8'-H), 7.10 ppm (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H, 8'-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , Referenz:  $\delta = 39.7$  ppm, 25°C):  $\delta = 37.8$  (C4), 41.9 (C1), 48.1 (C2), 58.5 (C3a), 77.9 (C7a), 91.3 (C2'), 93.7 (C2'), 113.9 (2  $\times$  C9'), 114.4 (2  $\times$  C9'), 116.6 (C5'), 117.1 (C6), 117.6 (C5'), 121.7 (C8), 125.2 (C7'), 126.5 (C7'), 131.1 (2  $\times$  C8'), 131.4 (2  $\times$  C8'), 134.4 (C9), 149.0 (C4'), 151.9 (C4'), 156.4 (C10'), 156.8 (C10'), 160.1 (C5), 166.5 (C3'), 166.7 (C3'), 167.8 (C1'), 168.2 (C1'), 171.1 (C6'), 176.8 (C6'), 198.2 (C7), 202.3 ppm (C3); (–)-ESI-MS:  $m/z$  (%) = 682 (78) [ $M^-$ ], 681 (100); (–)-HR-ESI-MS:  $m/z$ : 681.0881 [ $M-\text{H}^-$ ], ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{O}_{15}$  681.0911.

Eingegangen am 31. Juli 2003,  
veränderte Fassung am 29. Dezember 2003 [Z52529]

**Stichwörter:** Biosynthese · Naturstoffe · Pilze · Pulpinsäuren · Triquinane

- [12] Vgl. die umgekehrte Reaktion in der Endiandrinsäure-Kaskade: W. M. Bandaranayake, J. E. Banfield, D. St. C. Black, G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 162–163; b) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, J. Uenishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5555–5557.
- [13] Vgl. a) B. Voigt, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2519–2527; b) K. G. Dongol, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1972–1983; c) F. Geng, J. Liu, L. A. Paquette, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 71–73.
- [14] Vgl. *Römpf Encyclopedia Natural Products* (Hrsg.: W. Steglich, B. Fugmann, S. Lang-Fugmann), Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [15] M. Gill, W. Steglich, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1987**, *51*, 50–51.
- [16] D. C. Aumann, G. Clooth, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem. 1989*, *101*, 495–496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 453–454.
- [17] a) S. Garaudée, M. Elhabiri, D. Kalny, C. Robiolle, J.-M. Trendel, R. Hueber, A. V. Dorsselaer, P. Albrecht, A.-M. Albrecht-Gary, *Chem. Commun.* **2002**, *9*, 944–945; b) M. Desage, S. Novaczyk, T. L. Gall, C. Mioskowski, B. Amekraz, C. Moulin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1289–1293.
- [18] M. Winner, Dissertation, Universität München, **2003**.
- [19] N. Arnold, W. Steglich, H. Besl, *Z. Mykol.* **1996**, *62*, 69–73.
- [20] H. M. Schmidt, Dissertation, Universität Bonn, **1990**.

- [1] A. Bresinsky, H. Besl, *Giftpilze. Ein Handbuch für Apotheker, Ärzte und Biologen*, Deutsche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1985**, S. 175.
- [2] a) B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 435–437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 445–447; b) M. Gill, D. A. Lally, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1351–1354.
- [3] a) W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, *Z. Naturforsch. B* **1968**, *23*, 1044–1050; b) W. Steglich, H. Besl, K. Zipfel, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 96–98.
- [4] Dagegen ließ sich das in einer früheren Untersuchung postulierte dimere Terphenylchinon „Sclerocitrin D“ nicht nachweisen. Vgl. M. Gill, W. Steglich, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1987**, *51*, 62–63.
- [5] W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 557–558.
- [6] a) O. Stern, B. Steffan, W. Steglich, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1075–1082; b) P. Spiteller, D. Hamprecht, W. Steglich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4837–4838.
- [7] Die gleichen Farbstoffe sind auch im nordamerikanischen *Chalciporus rubinellus* (Peck) Singer enthalten.
- [8] a) B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, J. Schleucher, C. Griesinger, *J. Magn. Reson. Ser. B* **1996**, *112*, 295–301; b) B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *118*, 282–285.
- [9] K. Nakanishi, N. Berova in *Circular Dichroism* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, Weinheim, **1994**, S. 361–398.
- [10] W. Steglich, H.-T. Huppertz, B. Steffan, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 716–717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 711–712.
- [11] a) M. M. Seidman, A. Toms, J. M. Wood, *J. of Bacteriology* **1969**, *97*, 1192–1197; b) K.-L. Ngai, L. N. Ornston, R. G. Kallen, *Biochemistry* **1983**, *22*, 5223–5230.