

PHYTOCHEMICAL REPORTS

STEROIDE AUS *GANODERMA APPLANATUM*

HELMUT RIPPERGER

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale)

und

HERBERT BUDZIKIEWICZ

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, BRD

(Received 17 March 1975)

Key Word Index—*Ganoderma applanatum*; Hymenomycetes; fungi; Ergosta-7,22-dien-3 β -ol; Ergosta-7,22-dien-3-on.

Pflanze. *Ganoderma applanatum* (Pers., ex Wallr.) Pat., Synonym *Fomes applanatus* Gill, gewachsen an *Fagus sylvatica* L.; leg. et det. H. Ripperger, an der Wippertalsperre (Harz), August 1974.

Bisherige Untersuchungen. Widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der vorkommenden Steroide [1,2].

Jetzige Arbeit. Durch Benzinextraktion von Fruchtkörpern wurden zwei Steroide isoliert, bei denen es sich um Ergosta-7,22-dien-3 β -ol und Ergosta-7,22-dien-3-on handelt. Das Sterin erwies sich bei der Chromatographie des Acetats an AgNO_3 -imprägnierten Kieselgel-G-Platten als einheitlich, im Massenspektrum ließen sich dagegen geringe Mengen eines Dihydroderivats nachweisen. Dem Molekularion des Hauptsterins kommt nach hochauflösender Massenspektrometrie die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$ zu. Der intensive Verlust von 43 Masseneinheiten (Isopropyl) sowie das Fragment bei $m/e = 300$ bestätigen die 22-Doppelbindung [3], der Peak bei $m/e = 246$ steht mit der 7-Doppelbindung in Einklang [4]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man Signale für die angularen Methylgruppen C-18 und C-19 bei $\delta = 0,60$ und $0,84$ ppm; für ein Δ^7 -3 β -Hydroxy-Steroid werden die chemischen Verschiebungen $0,58$ und $0,82$ ppm berechnet [5]. Im IR-Spektrum (Nujol) ist die Hydroxygruppe durch Absorption bei 3500 und 3232 cm^{-1} zu erkennen. Schmelzpunkt und spezifische Drehung stimmen mit den Literaturdaten für Ergosta-7,22-dien-3 β -ol [6] überein. Dem Molekülion des

Ketons kommt nach hochauflösender Massenspektrometrie die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ zu. Das Massenspektrum stimmt mit dem von Strigina *et al.* [2] für das angebliche Ergosta-7,16-dien-3-on in allen wichtigen Fragmenten überein (vgl. auch [7]). Im IR-Spektrum (CCl_4) befindet sich eine Bande bei 1719 cm^{-1} . Das durch Oxidation des Sterins mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin erhaltene Ergosta-7,22-dien-3-on stimmt mit dem Pilz-Keton bezüglich Schmelzpunkt, spezifischer Drehung, IR-Spektrum (CCl_4) und dünnenschichtchromatographischem Verhalten völlig überein.

Unsere Ergebnisse bestätigen die Resultate von Pettit und Knight [1]. Die sowjetischen Autoren [2] fanden als Hauptsterin Ergosta-7,16-dien-3 β -ol. Vermutlich ist ihr abweichendes Ergebnis auf falsche Interpretation insbesondere der Massenspektren zurückzuführen.

EXPERIMENTELLES

140 g bei 80° getrocknete Fruchtkörper wurden gemahlen und 24 Std. mit Benzin im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. chromatographierte man an Kieselgel (Merck, 0,05–0,2 mm). Nach Waschen der Säule mit Benzin und Benzin-EtOAc- C_6H_6 (90:5:5) wurde Ergosta-7,22-dien-3-on mit Benzin-EtOAc- C_6H_6 (85:10:5) eluiert: aus MeOH 5,1 mg vom Schmp. 178° , $[\alpha]_D^{20} +4,1^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1,22$) und $R_f = 0,41$ [Kieselgel G, Benzin-EtOAc- C_6H_6 (80:15:5), Nachweis mit einer gesätt. Lösung von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 50 proz. H_2SO_4 bei 120°] [Lit. [1] Schmp. 181 – 183° , $[\alpha]_D 0,0^\circ$ (CHCl_3)]. IR-Spektrum (CCl_4): 1719 cm^{-1} (Keton); MS (100 eV): $m/e = 396$ (M^+ , gef. 396,3392, ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ 396,3392), 244 (gef. 244,1828, ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244,1827; vgl. Sterinfragment bei $m/e = 246$). Mit Benzin-EtOAc- C_6H_6 (60:15:5) wurde Ergosta-7,22-dien-3 β -ol eluiert;

aus MeOH 69 mg vom Schmp. 168–172°, $[\alpha]_D^{20} -20.0^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 0.80$) und $R_f = 0.31$ (DC wie oben) [Lit. [6]] Schmp. 176°, $[\alpha]_D -19^\circ$ (CHCl_3). IR-Spektrum (nujol): 3500 und 3232 cm^{-1} ; MS (100 eV): $m/e = 398$ (M^+ , gel. 398,3532, ber. für $C_{28}\text{H}_{46}\text{O}$ 398,3548), 383 ($M-\text{Me}$), 355 [$M-\text{CH}(\text{Me})_2$], 337 [$M-\text{CH}(\text{Me})_2-\text{H}_2\text{O}$], 300 (Bindungsbruch zwischen C-20 und C-22, -H [3]), 273 (Abspaltung der Seitenkette), 271 (gef. 271,2061, ber. für $C_{19}\text{H}_{27}\text{O}$ 271,2062, intensivster Peak, Verlust der Seitenkette und von 2 H [3]), 255 (gef. 255,2105, ber. für $C_{19}\text{H}_{27}$ 255,2113, Abspaltung von Seitenkette und H_2O), 246 (Verlust von C-16, C-17 und Seitenkette [8], vgl. Ketongrument bei $m/e = 244$); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.60$ (s, 18-H₃), 0.84 (s, 19-H₃), 0.88 (d, J 7 Hz), 0.96 (d, J 9 Hz), 1.06 (d, J 6 Hz), 3.75 (m, 3-H), 5.20 ppm (m, 7-H, 22-H, 23-H).

Oxidation von Ergosta-7,22-dien-3 β -ol. 178 mg Sterin wurden mit 178 mg CrO_3 in 18 ml Pyridin 24 Stdn. stehengelassen. Nach Zugabe von 60 mg CrO_3 in 6 ml Pyridin ließ man erneut 24 Stdn. reagieren. Nach Versetzen mit Wasser, Ätherextraktion und Chromatographie erhielt man 50 mg *Ergosta-7,22-dien-3-on*, nach DC, Schmp., $[\alpha]_D$ und IR-Spektrum (CCl_4) mit dem aus dem Pilz isolierten Keton identisch.

Anmerkung—Frau H. Ripperger danken wir für Hilfe beim Sammeln der Pilze, Frau E.-M. Schneider für Unterstützung bei der chemischen Arbeit.

LITERATUR

- Pettit, G. R. und Knight, J. C. (1962) *J. Org. Chem.* **27**, 2696.
- Strigina, L. I., Elkin, Yu. N. und Elyakov, G. B. (1971) *Phytochemistry* **10**, 2361.
- Wyllie, S. G. und Djerassi, C. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 305.
- Clark-Lewis, J. W. und Dainis, I. (1967) *Australian. J. Chem.* **20**, 1961.
- Bhacca, N. S. und Williams, D. H. (1964) *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field*, Holden-Day, San Francisco.
- Barton, D. H. R. und Cox, J. D. (1948) *J. Chem. Soc.* 1354.
- Kobayashi, M., Tsuru, R., Todo, K. und Mitsuhashi, H. (1973) *Tetrahedron* **29**, 1193.
- Vulfson, N. S. und Zaikin, V. G. (1973) *Usp. Khim.* **42**, 1379.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 2298–2299. Pergamon Press. Printed in England.

ISOLIERUNG VON DIACETOXYSCIRPENOL AUS *FUSARIUM SOLANI* VAR. *COERULEUM*

HELMUT RIPPERGER und KARLHEINZ SEIFERT

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale)

und

AXEL RÖMER und JÜRGEN RULLKÖTTER

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, BRD

(Received 17 March 1975)

Key Word Index—*Fusarium solani* var. *coeruleum*; Tuberculariaceae; Hyphomycetes; fungi imperfecti; diacetoxyscirpenol.

Pflanze. *Fusarium solani* Sacc. var. *coeruleum* Booth (comb. nov.), Kollektion des Instituts für Getreideforschung Bernburg-Hadmarsleben der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Bernburg-Strenzfeld. **Bisherige Untersuchungen.** Über sechs Stämme von *Fusarium solani* [1].

Jetzige Arbeit. Aus dem Kulturmedium von *Fusarium solani* var. *coeruleum* wurde das Sesquiterpen Diacetoxyscirpenol (**1**) [2,3] isoliert und auf Grund von Schmelzpunkt, spezifischer Drehung, IR sowie mit Hilfe der NMR- und

hochauflösenden MS identifiziert. Diterpene vom ent-Kauran-Typ konnten weder aus dem Mycel noch aus dem Kulturfiltrat isoliert werden, während aus dem Mycel von *Fusarium moniliforme* Sheld. nach gleicher Anzucht ent-Kauren und ent-Kauran-16 α -ol extrahiert wurden. Aus dem Mycel von *F. solani* var. *coeruleum* wurden Ergosterin und ein Triterpen vom Schmp. 171–172° und $[\alpha]_D^{20} + 36.1^\circ$ (CHCl_3) isoliert, dem nach hochauflösender Massenspektrometrie die empirische Formel $C_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ zukommt und über dessen Struktur demnächst berichtet wird.