

Isolierung von Sesquiterpenoiden aus der Becherkoralle, *Artomyces pyxidatus* (Clavicornaceae)

W. STEGLICH & O. STERNER

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53 Bonn 1

Organic Chemistry 2, Chemical Center, University of Lund,
P. O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

Eingegangen am 14.5.1988

Steglich, W. & O. Sterner (1988): Isolation of sesquiterpenoids from *Artomyces pyxidatus* (Clavicornaceae). Z. Mykol. 54(2): 175–178.

Key Words: *Artomyces pyxidatus*, chemotaxonomy, stearoylvelutinal, isovelleral.

Abstract: Stearoylvelutinal and isovelleral have been isolated from freeze-dried samples of *Artomyces pyxidatus* of different provenience. The chemotaxonomic significance of this finding in respect of a possible taxonomic relationship of *Artomyces* to the *Russulaceae* is discussed.

Zusammenfassung: Aus gefriergetrockneten Fruchtkörpern von *Artomyces pyxidatus* verschiedener Herkunft wurden Stearoylvelutinal und Isovelleral isoliert. Die Bedeutung dieses Befunds für eine mögliche Verwandtschaft des Pilzes mit den *Russulaceae* wird diskutiert.

Fruchtkörper der Becherkoralle, *Artomyces pyxidatus* (Pers. ex Fr.) Jülich (= *Clavicornona pyxidata* (Pers. ex Fr.) Doty), zeigen einen pfefferartig scharfen Geschmack. Wir haben die dafür verantwortliche Verbindung als Isovelleral (Magnusson & al. 1972) identifiziert, das aus dem im Pilz enthaltenen milden Stearoylvelutinal (Favre-Bonvin & al. 1982) durch eine enzymatische Umwandlung entsteht. Damit besitzt die Becherkoralle das gleiche Abwehrsystem gegen Fraßfeinde und Mikroorganismen wie viele scharfe Milchlinge und Täublinge (Sterner & al. 1985).

Für die Untersuchungen standen Fruchtkörper zur Verfügung, die in den USA (Great Smoky Mountains National Park, September 1986), in Tasmanien (Mount Field National Park, März 1987) und West Australien (Manjimup, Mai 1984) gesammelt worden waren. Die Aufsammlungen wurden nach Gefrietrocknung in der Tiefkühltruhe bei -20°C aufbewahrt. Alle Proben zeigten beim Kauen noch einen scharfen Geschmack.

Aufsammlung aus USA

Die Aufsammlung aus den USA (Trockengewicht 0,2 g) wurde mit einem Messer zerkleinert und sorgfältig mit Essigester extrahiert. Im Dünnschichtchromatogramm (DC) des Extraktes (Silikagelplatten, Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Ether) war nach Ansprühen mit Schwefelsäure nur ein Hauptfleck sichtbar. Die dafür verantwortliche Verbindung konnte durch Chromatographie an Aluminiumoxid rein erhalten (Ausbeute: 5 mg) und nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Stearoylvelutinal identifiziert werden. Auch die

R_F -Werte im DC und der optische Drehwert stimmten mit denen der authentischen Verbindung aus *Lactarius vellereus* überein.

Aufsammlung aus West-Australien

Die westaustralische Probe enthielt ursprünglich nur Stearoylvelutinal. Sie wurde mit destilliertem Wasser angefeuchtet, zerkleinert und vor der Extraktion noch 15 Minuten stehen gelassen. Dies diente dazu, enzymatische Umwandlungen von Stearoylvelutinal zu erleichtern, wie sie von *Russulaceae* her bekannt sind (Sterner & al. 1985). Nach der Extraktion zeigte das DC neben Stearoylvelutinal geringe Mengen einer zweiten Verbindung, die durch Chromatographie an Aluminiumoxid rein erhalten werden konnte (Ausbeute: 0,5 mg). Durch Vergleich mit der authentischen Verbindung (DC, Massenspektrum, $^1\text{H-NMR}$) wurde sie als Isovelleral (Magnusson & al. 1972) erkannt.

Aufsammlungen aus Tasmanien

Drei tasmanische Aufsammlungen enthielten wiederum Stearoylvelutinal, das bei gleicher Behandlung wie die westaustralische Probe langsam kleine Mengen an Isovelleral ergab. Um die Endprodukte der enzymatischen Umwandlung kennenzulernen, wurde der beim Verreiben der Pilze mit etwas Wasser erhaltene Brei 8 Stunden stehen gelassen und anschließend mit Essigester extrahiert. Das DC des Extraktes zeigte aber nur die typischen Zersetzungsprodukte von Stearoylvelutinal. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die enzymatischen Vorgänge in den gefriergetrockneten Exemplaren weniger schnell und effizient ablaufen. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei *Lactarius vellereus*, wenn man die Fruchtkörper vor der Extraktion einige Zeit in der Kühltruhe aufbewahrt und dann wie beschrieben mit Wasser anteigt. Dabei wird das Stearoylvelutinal nur langsam verändert, während es bei frischen Exemplaren nach gleicher Behandlung innerhalb weniger Minuten verschwindet.

Der Nachweis von Stearoylvelutinal in *Artomyces pyxidatus* erscheint chemotaxonomisch interessant im Zusammenhang mit der Frage, ob aphylophorale Gattungen mit amyloiden Sporen und Sesquiterpenoiden in Sekrethyphen nähere verwandtschaftliche Beziehungen zu den *Russulaceae* zeigen. Aufgrund dieser „Russulaceen-Merkmale“ wie auch wegen gewisser Übereinstimmungen einer exotischen *Lactarius*-Art mit *Bondarzewia* wurde die Familie der Bondarzewiaceen an die Russulaceen angeschlossen (Gluchoff-Fiasson & Kühner, 1982; Singer 1986). Auch von *Bondarzewia* führt – ähnlich wie von *Russula* und *Lactarius* – eine Entwicklungslinie zu gastroiden, allerdings an Holz lebenden Fruchtkörpern (*Hybogaster*). Der Anschluß der *Bondarzewiaceae* an die *Russulaceae* – so umstritten er auch sein mag – macht es erforderlich, daß die verwandtschaftliche Zuordnung der oft innerhalb der Agaricales behandelten Gattung *Lentinellus* (*Lentinellaceae*) sowie verschiedener weiterer aphylophoraler Genera mit der oben genannten Merkmalskombination (allerdings anders als bei den *Russulaceae* ohne Sphärozysten!) neu überdacht wird, wie im Falle von *Auriscalpium* (*Auriscalpiaceae*) und *Artomyces* (*Clavicornaceae*). Daß Sesquiterpenoide obigen Typs auch ohne das zusätzliche Merkmal der Sporenamyloidität auftreten, wie beispielsweise in *Peniophora* (Gluchoff-Fiasson & Kühner 1982), zeigt die Notwendigkeit einer sehr kritischen Wertung ihrer chemotaxonomischen Bedeutung.

Dank

Die Abfassung des chemotaxonomischen Abschnitts entspringt einer mündlichen Mitteilung von Herrn Professor A. Bresinsky, Regensburg, für die wir ihm sehr herzlich danken.

