

Untersuchungen zur Konstitution und Verbreitung der Farbstoffe von *Cortinarius*, Untergattung *Phlegmacium* (Agaricales) ¹⁾

W. STEGLICH & B. OERTEL *)

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Bundesrepublik Deutschland

Abstract. — The chemical structures and distribution of pigments from fruit-bodies of *Cortinarius*, subgenus *Phlegmacium*, are described. The problems connected with a chemical analysis of these pigments are discussed and some chemotaxonomic conclusions are drawn from the biogenetic relationships.

Einleitung

Phlegmacien zeichnen sich durch besondere Farbenpracht und Farbenvielfalt aus (2). Es ist daher verständlich, daß Farbmerkmale bei der systematischen Gliederung der Gattung *Cortinarius*, Untergattung *Phlegmacium*, eine wichtige Rolle spielen. Bereits früh wurden Farbreaktionen mit chemischen Reagenzien (3, 4) beobachtet und Erkenntnisse über die Lokalisierung der Pigmente (5) und ihre Fluoreszenz im UV-Licht (2, 4) gewonnen. Als erste chemisch orientierte Arbeit können die papierchromatographischen Untersuchungen von GABRIEL (6) gelten. Die Strukturaufklärung einer Reihe von *Phlegmacium*-Farbstoffen gelang STEGLICH und TÖPFER-PETERSEN (7, 8, 9). Unser Arbeitskreis hat in den letzten Jahren die Chemie dieser Farbstoffe weiter untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Liste zusammengefaßt.

Liste der in *Cortinarius*, Untergattung *Phlegmacium*, aufgefundenen Farbstoffe **)

Monomere Verbindungen

A. Neutrale Anthrachinone

Physson (1): *C. elegantior* (N) (10), *C. fulmineus* (N) (11), *C. orichalceus* (Mycel) (12, 13), *C. rufoolivaceus* (N) (13), *C. subfulgens* (N) (11).

*) Herrn Prof. Dr. M. MOSER (Innsbruck, Österreich) zum 60. Geburtstag gewidmet (vgl. SYDOWIA 36: 331. 1983).

**) Geordnet nach struktureller Verwandtschaft; H = Hauptpigment, N = Nebenzpigment. Bezeichnung der Arten nach MOSER (17).

Physcion-8-methylether (2): *C. elegantior* (N) (10), *C. orichalceus* (My-
cel) (12, 13), *C. rufoolivaceus* (N) (13).

Erythroglaucin (3): *C. elegantior* (N) (10).

B. Saure Anthrachinone

Endocrocin (4): *C. auroturbinatus* (N) (11), *C. elegantior* (N) (10, 14), *C. fulmineus* (N) (11), *C. odoratus* (N) (11), *C. odorifer* (N) (10), *C. olivellus*^{a)} (N) (11), *C. spec. 1*^{b)} (N) (13), *C. spec. 2*^{c)} (N) (11), *C. vitellinus* (N) (11).

Dermolutein (5): *C. auroturbinatus* (N) (11), *C. elegantior* (N) (10, 14),
C. fulmineus (N) (11), *C. odorifer* (N) (10).

Nordermorubin (6): *C. subfulgens* (N) (11).

Dermorubin (7): *C. subfulgens* (N) (11, 15).

Cortinarsäure (8): *C. elegantior* (N) (10, 13).

Cortinarsäure-8-methylether (9): *C. elegantior* (N) (10, 13).

C. 3,4-Dihydroanthracen-1^{d)} (2H)-one

(-)-Atrochryson (10): *C. atrovirens* (N) (13, 16), *C. odoratus*^{d)} (N) (11).

(-)-cis-4-Hydroxyatrochryson (11): *C. odoratus* (N) (11).

(+)-trans-4-Hydroxyatrochryson (12); *C. atrovirens* (N) (11, 13).

(-)-Torosachryson-8-methylether (13): *C. fulmineus*^{d)} (N) (11), *C. pseudosulphureus*^{d)} (N) (11), *C. splendens* (N) (11).

(+)-trans-4-Hydroxytorosachryson-8-methylether (14): *C. splendens* (N)
(11), *C. vitellinus*^{d)} (N) (11).

Dimere Verbindungen

D. Atrovirin-Gruppe (5,5'-Dimere)

Atrovirin B (15): *C. atrovirens* (H) (13, 16).

Anhydroatrovirin-9,10-chinon (17): *C. atrovirens* (N) (13), *C. odoratus*
(N) (11).

(+)-Skyrin (18): *C. atrovirens* (N) (11, 13, 16), *C. odoratus* (N) (11), *C. ionochlorus*^{d)} (N) (11).

trans-4-Hydroxyatrovirin B (16): *C. atrovirens* (H) (11).

(+)-Aurantioskyrin (19): *C. atrovirens* (N) (11).

E. Flavomannin-Gruppe (7,7'-Dimere)

Flavomannin A (20): *C. odoratus* (H) (11).

cis-4-Hydroxyflavomannin A (21): *C. odoratus* (N) (11).

cis, cis-4,4'-Dihydroxyflavomannin A (22): *C. odoratus* (N) (11).

4,4'-Dioxoflavomannin A (23): *C. atrovirens* (H) (11), *C. ionochlorus* (11).

4-Hydroxy-4'-oxoanhydroflavomannin-9,10-chinon (29): *C. atrovirens*
(N) (11).

Flavomannin-6,6'-dimethylether A (24): *C. citrinus* (H) (11).

Flavomannin-6,6'-dimethylether B (24): *C. pseudosulphureus* (H) (11).

- Flavomannin-6,6'-dimethylether A(+B) (24): *C. fulmineus* (H) (11), *C. subfulgens* ^{e)} (11).
- Anhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6'-dimethylether (30): *C. citrinus* (N) (11), *C. elegantior* (N) (11), *C. fulmineus* (N) (11), *C. pseudosulphureus* (N) (11), *C. subfulgens* (11).
- trans-4-Hydroxyflavomannin-6,6'-dimethylether A (25): *C. splendens* (H) (11), *C. vitellinus* (H) (8, 11).
- trans-4'-Hydroxyanhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6'-dimethylether (33): *C. splendens* (N) (11).
- 4-Hydroxyanhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6'-dimethylether (31): *C. splendens* (N) (11), *C. vitellinus* ^{f)} (N) (8).
- 4-Hydroxy-7,7'-biphyscion (37): *C. vitellinus* (N) (8).
- Anhydroflavomannin-1,4-chinon-6,6'-dimethylether (35): *C. splendens* (N) (11), *C. vitellinus* ^{g)} (N) (8, 11).
- 4-Oxoflavomannin-6,6'-dimethylether A (26): *C. vitellinus* (N) (8, 18).
- 5-Hydroxyanhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6'-dimethylether (32) ^{h)}: *C. citrinus* (N) (11), *C. fulmineus* (N) (11).
- Anhydroflavomannin-5,8-chinon-6,6'-dimethylether (36): *C. citrinus* (N) (11).
- Flavomannin-6,6',8-trimethylether B (27) ⁱ⁾: *C. elegantior* (H) (13, 14), *C. spec. 2* ^{c)} (H) (11).
- Anhydroflavomannin-9,10-chinon-6,6',8'-trimethylether (34): *C. elegantior* (N) (11, 13), *C. spec. 2* ^{c)} (N) (11).
- trans-4-Hydroxyflavomannin-6,6',8-trimethylether A (28): *C. splendens* (N) (11).

F. Pseudophlegmacin-Gruppe (5,10'-Dimere)

Pseudophlegmacin A+B (38): *C. prasinus* (N) (11).

G. Phlegmacin-Gruppe (7,10'-Dimere)

- Phlegmacin B₁ (39): *C. aureofulvus* (14), *C. auroturbinatus* (H) (11, 13).
- Phlegmacin B₁ (+A₁) (39): *C. odorifer* (H) (7, 9, 19), *C. prasinus* (H) (11).
- Anhydrophlegmacin (41): *C. odorifer* (N) (7).
- Anhydrophlegmacin-9,10-chinon (42): *C. aureofulvus* (14), *C. auroturbinatus* (N) (11, 13), *C. odorifer* (N) (11), *C. prasinus* (N) (11).
- Phlegmacin-8'-methylether A₁ (+B₁) (40): *C. nanceiensis* (H) (11, 14), *C. percomis* (H) (9).
- Phlegmacin-8'-methylether B₂ (40): *C. guttatus* (H) (11, 14), *C. olivellus* ^{a)} (H) (11), *C. spec. 1* ^{b)} (H) (11, 13, 14).
- Anhydrophlegmacin-9,10-chinon-8'-methylether (43): *C. guttatus* (N) (14), *C. nanceiensis* (N) (14), *C. olivellus* ^{a)} (N) (11), *C. percomis* (N) (9), *C. spec. 1* ^{b)} (N) (13, 14).

H. Cortinarin-Gruppe (8-0,10'-Dimere)

Cortinarin (44): *C. elegantior* (H) (13).

I. Rufoolivacin-Gruppe³⁾

Rufoolivacin (45): *C. odorifer* (N) (11), *C. rufoolivaceus* (13, 20).

Dirufoolivacin (46): *C. orichalceus* (Mycel) (13), *C. rufoolivaceus* (13, 20).

Sonstige Farbstoffe

J. Indolalkaloide

6-Hydroxyinfractin (48): *C. infractus* (21).

a) *C. olivellus* ss. Moser (2); *C. flavovirens* enthält die gleichen Pigmente (11) und dürfte dieser Art sehr nahe stehen oder mit ihr identisch sein.

b) Im Habitus von *C. elegantior* kaum zu unterscheiden, jedoch u. a. mit fehlender rosa Ammoniakreaktion in der Stielbasis. Nähere Beschreibung s. Lit. (11).

c) Äußerlich und im Geruch ähnlich *C. claroflavus*, jedoch mit fehlender Laugenreaktion (2, 11).

d) Drehwert nicht bestimmt.

e) Stereochemie nicht sicher bestimmt.

f) Massenspektrometrisch wurde auch 4-Hydroxydianhydroflavomanin-6,6'-dimethylether nachgewiesen (14).

g) Farbe von 35 violett (22), nicht gelb, wie in Lit. (8) angegeben. In *C. vitellinus* dürften geringe Mengen von 30 und 7,7'-Biphyscion (23) vorkommen, die mit den in Lit. (8) postulierten 1,4-Anthrachinonen isomer sind.

h) Im Gemisch mit 30.

i) 27 wurde auch in *C. fulmineus* und *C. subfulgens* gefunden (Stereochemie unbekannt) (11).

j) 45, 46 und mögliche Vorstufen liegen in *C. rufoolivaceus* größtenteils als Leucoverbindungen vor (13).

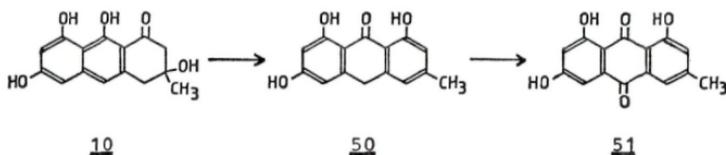
Diskussion der Ergebnisse

Einfache Anthrachinone spielen als *Phlegmacium*-Farbstoffe nur eine untergeordnete Rolle. Während sie bei *Dermocybe* oft die farbgebenden Komponenten sind, kommen sie hier neben den Hauptpigmenten meist nur in Spuren vor. Dabei ist Endocrocin (4) sowohl in *Dermocybe* als auch in *Phlegmacium* weit verbreitet. Besondere Erwähren verdienen die ungewöhnlichen Anthrachinon-dicarbonsäuren 8 und 9 aus *C. elegantior*, die für die charakteristische rosa Ammoniakreaktion der Stielbasis mitverantwortlich sind.

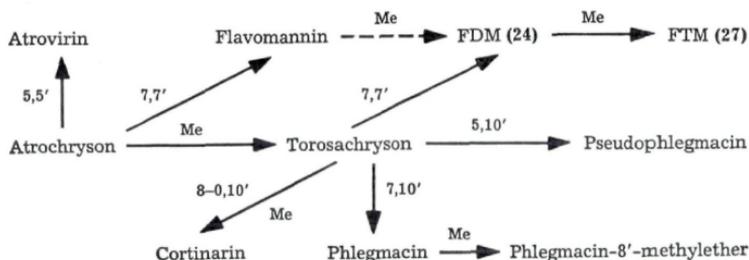
Die Hauptfarbstoffe der Phlegmacien leiten sich von 3,4-Dihydroanthracen-1(2H)-onen ab. Der von uns Atrochryson (10) genannte Grundkörper wurde in *C. atrovirens* und *C. odoratus* aufgefunden, wo er von 4-Hydroxyderivaten unterschiedlicher Stereochemie begleitet wird. Auch der Dimethylether 13 und sein trans-4-Hydroxyderivat 14 kommen vereinzelt in Phlegmacien vor, allerdings wie 10 nur in geringen Mengen.

Atrochryson (10) kann als Biosynthesevorstufe von Anthrachinonen des Emodin-Typs angesehen werden (16). Durch Wasserabspaltung

entsteht aus **10** leicht Emodinanthron (**50**), das dann zum Emodin (**51**) oxidiert wird.



Die Hauptfarbstoffe der Phlegmacien kann man sich durch oxidative Phenolkupplung (24) aus den monomeren Dihydroanthracenonen entstanden denken. Unter dem Einfluß spezifischer Enzyme kann dabei die Verknüpfung der beiden Hälften an den C-Atomen 5, 7 oder 10 erfolgen. Dies führt zu einer Anzahl von Dimeren, von denen der Atrovirin-, Flavomannin- und Phlegmacin-Typ die wichtigsten sind (Schema 1). In *C. elegantior* konnte mit Cortinarin (**44**) auch ein Dimeres gefunden werden, in dem eine Verknüpfung der beiden Hälften durch eine O-C-Kupplung erfolgt ist.



Schema 1. Mögliche biogenetische Beziehungen der dimeren *Phlegmacium*-Farbstoffe (Me = Methylierung; 5,5' = Kupplungstyp)

Die Pigmente können im Pilz durch Folgereaktionen weiter verändert werden. Häufig beobachtet man eine Hydroxylierung in 4-Stellung, der sich die Oxidation zum Oxoderivat anschließen kann. Meist liegen die Dimeren in Form ihrer Di- oder Trimethylether vor, wobei die Pigmente mit zunehmendem Methylierungsgrad stabiler werden. Genauso wie Atrochryson (**10**) können sich auch die Dimeren unter Wasserabspaltung in Anthrone und anschließend in Anthrachinone umwandeln, wobei sich die Zahl möglicher Folgeprodukte durch das Vorhandensein von zwei Molekülhälften vergrößert. Diese Veränderungen können nicht nur enzymatisch, sondern auch künstlich beim Altern,

Trocknen oder Aufarbeiten der Fruchtkörper (z. B. beim Stehen der Extrakte an der Luft) auftreten. Dies führt bei der chromatographischen Identifizierung der Pigmente zu Problemen, die weiter unten diskutiert werden sollen.

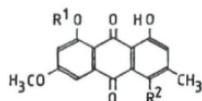
Erwähnenswert ist, daß unter den *Phlegmacium*-Farbstoffen auch Dimere mit 1,4-Anthrachinon-Hälften vorkommen, die an ihrer violetten Farbe (22, 25) zu erkennen sind. Interessante Beispiele sind Rufoolivacin (45) und Dirufoolivacin (46), die strukturell insofern von den übrigen *Phlegmacium*-Pigmenten abweichen, als sie Kupplungsprodukte eines Anthracenvorläufers mit Torachryson-8-methylether (49) sind. 49 selbst konnte aus *C. rufoolivaceus* isoliert werden (13).

Bei der oxidativen Dimerisierung entsteht jeweils eine Biarylbindung, deren Rotation sterisch behindert ist. Dies führt zum Auftreten von Stereoisomeren (Atropisomerie), so daß für jede Verbindung dieses Typs zwei optische Antipoden zu erwarten sind. Da die Monomeren 10–14 aber bereits chirale C-Atome im alicyclischen Ring enthalten, sind die stereochemischen Verhältnisse viel komplizierter. So kann Flavomannin-6,6'-dimethylether (24) in sechs verschiedenen Stereoisomeren auftreten, das weniger symmetrische Phlegmacin (39) sogar in acht. Die jeweiligen Isomeren besitzen die gleiche Konstitutionsformel, unterscheiden sich aber, wenn auch meist nur geringfügig, in ihren physikalischen Eigenschaften. Eine genaue Klärung der Stereochemie war bisher noch nicht möglich. Wir haben daher vorgeschlagen, die Stereoisomeren aufgrund von chiroptischen Eigenschaften einer A- oder B-Reihe zuzuordnen (8). Bei diesen Verbindungen treten im CD-Spektrum bei 275 nm nacheinander zwei Cotton-Effekte auf, die bei der A-Reihe von höheren Wellenlängen her gesehen erst ein negatives und dann ein positives Vorzeichen besitzen. Bei der B-Reihe ist die Reihenfolge umgekehrt. Dadurch werden für jeden Dimerisierungstyp Verbindungen mit gleicher absoluter Konfiguration an der Biarylbindung zusammengefaßt. Da aufgrund der Chiralitätszentren in den Ringen noch weitere Stereoisomere möglich sind, werden diese, wenn möglich, als A₁, A₂ usw. unterschieden.

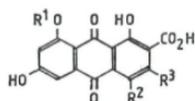
Die relative Stereochemie von 4-Hydroxyflavomanninen konnte durch die Herstellung von Acetalen und deren ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung bewiesen werden (18, 26).

Zur Chromatographie der *Phlegmacium*-Farbstoffe

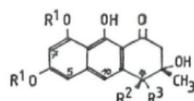
Die sichere Identifizierung der *Phlegmacium*-Farbstoffe mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie bereitet erhebliche Schwierigkeiten. So sind Farbe und Laufverhalten der einzelnen Dimeren in einigen Fällen nahezu identisch. Als Beispiel seien Flavomannin-6,6',8-trimethylether (27) und Phlegmacin-8'-methylether (40) genannt. Durch die Empfindlichkeit der Stammpigmente gegenüber Basen, Säuren und



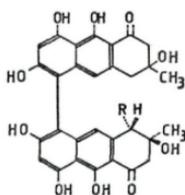
	R ¹	R ²
<u>1</u>	H	H
<u>2</u>	CH ₃	H
<u>3</u>	H	OH



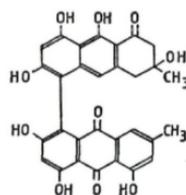
	R ¹	R ²	R ³
<u>4</u>	H	H	CH ₃
<u>5</u>	CH ₃	H	CH ₃
<u>6</u>	H	OH	CH ₃
<u>7</u>	CH ₃	OH	CH ₃
<u>8</u>	H	H	CO ₂ H
<u>9</u>	CH ₃	H	CO ₂ H



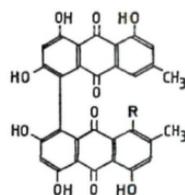
	R ¹	R ²	R ³
<u>10</u>	H	H	H
<u>11</u>	H	H	OH
<u>12</u>	H	OH	H
<u>13</u>	CH ₃	H	H
<u>14</u>	CH ₃	OH	H



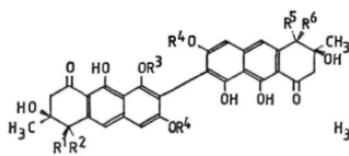
	R
<u>15</u>	H
<u>16</u>	OH



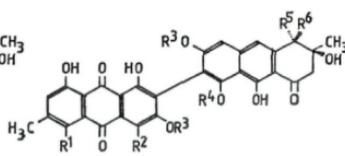
17



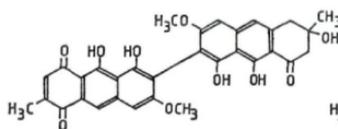
	R
<u>18</u>	H
<u>19</u>	OH



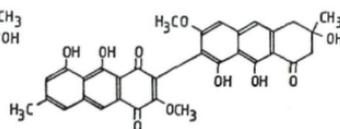
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
<u>20</u>	H	H	H	H	H	H
<u>21</u>	OH	H	H	H	H	H
<u>22</u>	OH	H	H	H	H	OH
<u>23</u>	=O	H	H	H	=O	H
<u>24</u>	H	H	H	CH ₃	H	H
<u>25</u>	H	OH	H	CH ₃	H	H
<u>26</u>	=O	H	H	CH ₃	H	H
<u>27</u>	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
<u>28</u>	H	OH	CH ₃	CH ₃	H	H



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
<u>29</u>	OH	H	H	H	=O	H
<u>30</u>	H	H	CH ₃	H	H	H
<u>31</u>	OH	H	CH ₃	H	H	H
<u>32</u>	H	OH	CH ₃	H	H	H
<u>33</u>	H	H	CH ₃	H	OH	H
<u>34</u>	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H

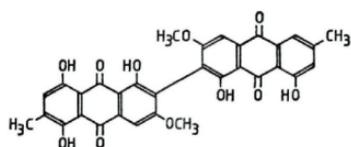


35

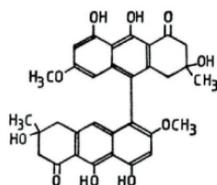


36

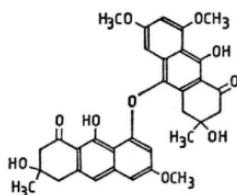
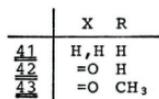
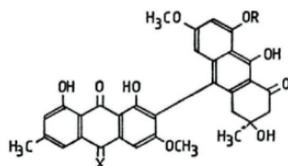
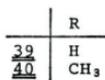
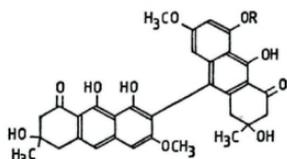
Abb. 1,1: Strukturformeln (1—36) der *Phlegmacium*-Farbstoffe (angegeben sind die relativen Konfigurationen; die absoluten Konfigurationen sind unbekannt).



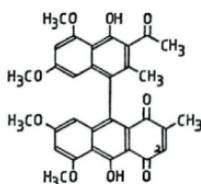
37



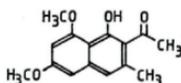
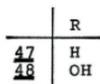
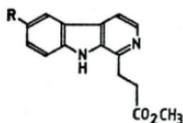
38



44



45
46 2,2'-Dimeres



49

Abb. 1,2: Strukturformeln (37—49) der *Phlegmacium*-Farbstoffe.

Oxidationsmitteln (Luftsauerstoff!) werden sie oft von wechselnden Mengen an Folgeprodukten begleitet. Auf deren Zunahme in älteren Fruchtkörpern oder Herbarmaterial wurde bereits hingewiesen. Es ist daher nicht ungewöhnlich, daß je nach Zustand der Probe unterschiedliche Chromatogramme erhalten werden können. Allerdings konnten wir feststellen, daß vergleichbare Proben von Pilzen verschiedener Herkunft stets die gleichen Farbstoffe lieferten. Besonders erschwert wird die genaue Zuordnung der Pigmente durch die genannten Stereochemieprobleme. Hier hilft nur die Isolierung der Verbindungen und ihre Charakterisierung mit Hilfe der NMR- und CD-Spektroskopie. Rein chromatographische Untersuchungen zur Chemotaxonomie der Phlegmacien sind daher nur von begrenztem Wert (27). In günstigen Fällen lassen sich jedoch äußerlich ähnliche Arten wie z. B. *C. citrinus* und *C. splendens* dünnschichtchromatographisch voneinander unterscheiden.

Die R_F -Werte, Farben und Farbreaktionen der bisher charakterisierten *Phlegmacium*-Farbstoffe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Chemotaxonomische Betrachtungen

Nach den in ihnen enthaltenen Hauptpigmenten lassen sich die von uns untersuchten Phlegmacien in folgende Gruppen einteilen:

- A. Atrovirin/Flavomannin-Gruppe: *C. atrovirens* KALCHBR., *C. ionochlorus* R. MRE., *C. odoratus* (JOUQUET ex MOS.) MOS.
- B. Phlegmacin/Rufoolivacin-Gruppe: *C. orichalceus* FR., *C. odorifer* BRITZ., *C. prasinus* FR. ss. KONR. & MAUBL., *C. rufoolivaceus* FR., *C. aureofulvus* MOS., *C. auroturbinatus* (SECR.) LGE.
- C. Phlegmacin-8'-methylether-Gruppe: *C. percomis* FR., *C. nanceiensis* R. MRE., *C. guttatus* HRY., *C. olivellus* HRY. ss. MOS. (= ? *C. flavovirens* HRY.), *C. spec. 1*.
- D. Flavomanninether-Gruppe: *C. pseudosulphureus* HRY. ex ORTON, *C. citrinus* LGE. ex ORTON, *C. spec. 2*, *C. vitellinus* MOS., *C. splendens* HRY.
- E. Flavomanninether/Anthrachinoncarbonsäure-Gruppe: *C. elegantior* FR., *C. fulmineus* FR., *C. subfulgens* ORTON.
- F. Indolalkaloid-Gruppe: *C. infractus* (PERS.: FR.) FR.

Gruppe A ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre Pigmente nicht methyliert sind. Alle drei Arten enthalten Skyrin (18) und verfärben sich beim Liegen im Herbar graubraun bis schwarz. Es ist daher nahelegend, die Pilze der Gruppe A von der Subsektion Orichalcei der Sektion Scauri (17, 28) abzutrennen und in einer eigenen Subsektion Atrovirentes zusammenzufassen.

Die Gruppe B umfaßt einige nahe verwandte Arten, die auch bisher schon in die Subsektion Orichalcei gestellt wurden. Mit Ausnahme von *C. rufoolivaceus* enthalten alle Arten Phlegmacin (39) (*C. orichalceus* s. Lit. (15)). Der Anschluß von *C. rufoolivaceus* ergibt sich zwanglos

Tabelle 1. Chromatographische Daten der *Phlegmacium*-Farbstoffe^{a)}

Verb. R _F	Farbe	UV	NH ₃	H ₂ SO ₄
1	0,67	gelb	orangegelb	ziegelrot
2	0,55	gelb	orange	gelb
3	0,68	rot	violett	violett
4	0,39	orangegelb	ocker/orange	lila
5	0,29	gelb	orangerot	rot
6	0,40	rot	rot	ziegelrot
7	0,31	rot	d.violett	purpur
8	0,23	orange	braun	rot
9	0,16	orangegelb	braun	orange
10	0,35	grünlichgelb	hellocker	—
11	0,26	grünlichgelb	ocker	—
12	0,26	grünlichgelb	ocker	—
13	0,37	blaßgelb	weiß (F)	—
14	0,28	blaßgelb	weiß (F)	—
15	0,30	grünlichgelb	gelbbraun	—
16	0,22	grünlichgelb	gelbbraun	—
17	0,39	gelb	purpurbraun	d.braun
18	0,54	orangegelb	braun	lilarot
19	0,55	rot	d.braun	d.purpur
20	0,24	grünlichgelb	orange/braun	—
21	0,16	grünlichgelb	orange/braun	—
22	0,08	grünlichgelb	orange/braun	—
23	0,24	grünlichgelb	—	orange
24	0,34 ^{b)}	zitronengelb	braun	—
25	0,27	zitronengelb	—	orange
26	0,36	zitronengelb	—	orange, dann gelbgrün
27	0,31	zitronengelb	hellocker (F)	orange
28	0,23	zitronengelb	ocker (F)	orange
30	0,48	orangegelb	schwarz	rotbraun
31	0,48	rot	schwarz	violett
32	0,48	rot	schwarz	lila
33	0,37	orangegelb	—	—
34	0,45	orangegelb	schwarz	braun
35	0,45	violett	schwarz	blauviolett
36	0,43	violett	schwarz	blauviolett
37	0,72	rot	—	rot
38	0,37	zitronengelb	—	blau
39	0,34	zitronengelb	—	blau
40	0,31 ^{c)}	zitronengelb	ocker (F)	orange
42	0,51	orangegelb	schwarz	braun
43	0,43	orangegelb	schwarz	braunrot
44	0,30 ^{d)}	blaßgelb	grünlichweiß	rot
45	0,35	rotviolett	d.rot	blauviolett
46	0,46 ^{d)}	rotviolett	d.rot	blauviolett
48	0,06	hellgelb	grüngelb (F)	—
				hellbraun

a) DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Fa. Merck, Darmstadt); Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure (10:5:3, Vol). Zur Standardisierung wurde stets mit 1 und 24 cochromatographiert. Farbe und Fluoreszenz (F) unter UV-Licht bei 366 nm; Farbumschlag beim Bedampfen mit NH₃ und beim Eintauchen der Folie in konz. H₂SO₄.

b) Mischungen der Stereoisomeren A und B zeigen einen geringfügig niedrigeren R_F-Wert (0,33).

c) Angegeben Wert für A₁; B₂: R_F 0,30.

d) Einschnürung oder Doppelfleck wegen Diastereoisomeren-Gemisch.

daraus, daß diese Art wie *C. odorifer* und *C. orichalceus* (Mycel) Rufoolivacine (45, 46) produziert. Wie wir feststellen konnten, verfärben sich die Hüte von Pilzen dieser Gruppe beim Liegen im Herbar weinrot bis purpurbraun.

Nahe verwandt dürften auch die Pilze der Gruppe C sein, die bisher z. T. in der Subsektion Percomes vereinigt wurden. Aufgrund des Vorkommens von Phlegmacin-8'-methylether (40) können auch *C. olivellus* ss. MOSER und *C. spec. 1* hier eingereiht werden. Bedingt durch die größere Beständigkeit der Pigmente war an unseren Herbarbelegen keine auffällige Farbänderung zu beobachten.

Die Arten, die Flavomanninether enthalten, können auf zwei Gruppen E und D verteilt werden, je nachdem, ob sie ungewöhnliche Anthrachinoncarbonsäuren produzieren oder nicht.

In Gruppe D finden sich Arten, die Flavomannin-6,6'-dimethylether (FDM, 24) oder sein 4-Hydroxyderivat 25 als Hauptpigment enthalten. Wir schlagen vor, diese Arten aus der Subsektion Orichalcei auszugliedern und in einer Subsektion Splendentes zusammenzufassen. Vorläufig können aufgrund des Vorkommens von FDM oder Flavomannin-6,6', 8-trimethylether (FTM, 27) noch keine chemotaxonomischen Schlüsse gezogen werden, so daß wir auch *C. spec. 2* mit FTM als Hauptfarbstoff in diese Gruppe gestellt haben.

Die Arten der Gruppe E enthalten neben FDM oder FTM ungewöhnliche Anthrachinoncarbonsäuren wie 6, 7, 8 und 9, die sich biogenetisch von Endocrococin ableiten. *C. fulmineus* enthält zwei orangefarbene Anthrachinoncarbonsäuren, deren Struktur noch nicht ermittelt wurde (11). Damit wird die von MOSER getroffene Zuordnung dieser Arten zu einer Sektion Fulvi auch chemisch unterstützt. Interessant ist, daß wir bisher noch keine Art gefunden haben, in der Pigmente vom Phlegmacin- und Flavomannin-Typ gemeinsam vorkommen. Eine ursprünglich angegebene Ausnahme (14) konnte auf die gemeinsame Aufarbeitung von *C. elegantior* und *C. spec. 1* zurückgeführt werden (13).

Die Gruppe F zeichnet sich durch das Vorkommen von Indolalkaloiden aus, die sowohl für die hellblaue Fluoreszenz unter UV-Licht (Infractin, 47) (21) als auch für die gelben Flecken im Dünnschichtchromatogramm (6-Hydroxyinfractin, 48, u. a.) und den bitteren Geschmack (Infractopicrin) (21) verantwortlich sind. Ob Indolalkaloide auch in den anderen Arten der Sektion Amarescentes vorkommen, muß noch untersucht werden.

BRANDRUD (15) kommt mit Lit. (7, 8, 9, 14) als Grundlage für eigene chromatographische Untersuchungen zu einer teilweise ähnlichen Einteilung der Phlegmacien, wobei seine Befunde über die Verteilung der Farbstoffe in den Fruchtkörpern besonders hervorzuheben sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung der genannten Arbeiten. Prof. M. MOSER, Innsbruck, danken wir herzlich für seine Hilfe bei der Bestimmung und Beschaffung vieler Arten,

vor allem *C. aureofulvus*, *C. guttatus* und *C. orichalceus*. Herrn T. E. BRANDRUD, Oslo, verdanken wir *C. subfulgens* und *C. flavovirens* und Herrn F. GRÖGER, Warza bei Gotha, *C. ionochlorus*. Alle anderen Arten wurden von uns selbst gesammelt und in der Botanischen Staatssammlung, München, hinterlegt.

Literatur

- (1) Pilzpigmente, 43. — Mitteilungen; 42. Mittel.: BESL, H., BRESINSKY, A., MEIXNER, B., MOCEK, U. & STEGLICH, W., Z. Naturforsch. 38 c, 492 (1983).
- (2) MOSER, M., Die Gattung *Phlegmacium*, J. Klinkhardt, Bad Heilbrunn 1960.
- (3) BATAILLE, F., Bull. trim. Soc. Myc. France 47, 106 (1931); Les Réactions macrochimiques chez les Champignons, ibid. 63 (Supplément), 1948.
- (4) MOSER, M., Z. Pilzkunde 21 (11), 1 (1952).
- (5) KÜHNER, R., Le Botaniste 26, 347 (1934); Bull. Soc. Naturalistes d'Oyonnax 3, 15 (1949); Bull. mens. Soc. Linn. Lyon 47, 350—388 und 421—435 (1978).
- (6) GABRIEL, M., Thèses, Univ. Lyon 1965.
- (7) STEGLICH, W. & TÖPFFER-PETERSEN, E., Z. Naturforsch. 27 b, 1286 (1972).
- (8) STEGLICH, W. & TÖPFFER-PETERSEN, E., Z. Naturforsch. 28 c, 255 (1973).
- (9) STEGLICH, W., TÖPFFER-PETERSEN, E. & PILS, I., Z. Naturforsch. 28 c, 354 (1973).
- (10) BACHMANN, E., Diplomarbeit, Univ. Bonn 1976.
- (11) OERTEL, B., Dissertation, Univ. Bonn (1984).
- (12) GSTRAUNTHALER, G. J. A., HINZE, S., MOSER, M. und STEGLICH, W., unveröffentlicht; vgl. auch GSTRAUNTHALER, G. J. A., Biochim. Biophys. Acta 750, 424 (1983) und darin zitierte Lit.
- (13) JÄGERS, E., Dissertation, Univ. Bonn 1980.
- (14) TÖPFFER-PETERSEN, E., Dissertation, TU Berlin 1973.
- (15) BRANDRUD, T. E., Hovedfagsoppgave, Univ. Oslo 1980.
- (16) STEGLICH, W., Pigments of Higher Fungi (Macromycetes), in CZYGAN, F. C. (Hrsg.), Pigments in Plants, 2. Aufl., G. Fischer, Stuttgart, New York 1980.
- (17) MOSER, M., Die Röhrlinge und Blätterpilze, 5. Aufl., in GAMS, H. (Hrsg.), Kleine Kryptogamenflora, Bd. II b/2, G. Fischer, Stuttgart, New York 1983.
- (18) GLUCHOFF-FIASSON, K., Thèse, Univ. Lyon 1979.
- (19) TAKAHASHI, S., KITANAKA, S., TAKIDO, M., SANKAWA, U. & SHIBATA, S., Phytochem. 16, 999 (1977).
- (20) FUGMANN, B., Dissertation, Univ. Bonn (in Vorbereitung).
- (21) KOPANSKI, L., SCHÖNESEIFFEN, J., STEGLICH, W., WOLF, M., MOSER, M. & TEGTMEYER, G., Publikation in Vorbereitung.
- (22) LAATSCH, H. & ANKE, H., Liebigs Ann. Chem. 1982, 2189.
- (23) GLUCHOFF, K., ARPIN, N. DANGY-CAYE, M.-P., LEBRETON, P., STEGLICH, W., TÖPFFER-PETERSEN, E., POURRAT, H., REGERAT, F. & DERUAZ, D., C. R. Acad. Sc. Paris, Série D, 274, 1739 (1972).
- (24) BARTON, D. H. R. & COHEN, T., Festschrift A. STOLL, Birkhäuser, Basel 1957, S. 117.
- (25) CAMERON, D. W., EDMONDS, J. S. & RAVERTY, W. D., Aust. J. Chem. 29, 1535 (1976).
- (26) GLUCHOFF-FIASSON, K., HÖFLE, G. & STEGLICH, W., unveröffentlicht.
- (27) NESPIAK, A., NOCULAK, A. & STEWINSKI, A., Acta Mycol. 9, 205 (1973).
- (28) MOSER, M., in SINGER, R., The Agaricales in Modern Taxonomy, 3. Aufl., J. Cramer, Vaduz 1975, S. 587 ff.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sydowia](#)

Jahr/Year: 1984

Band/Volume: [37](#)

Autor(en)/Author(s): Steglich Wolfgang, Oertel Bernhard

Artikel/Article: [Untersuchungen zur Konstitution und Verbreitung der Farbstoffe von Cortinarius. Untergattung Phlegmacium \(Agaricales\). 284-295](#)