ZEITSCHR. F. PILZK.	36, 1+2	LEHRE	1970	J. CRAMER

ANTHRACHINONFARBSTOFFE IN DER GATTUNG DERMOCYBE UND VERSUCH IHRER AUSWERTUNG FÜR DIE SYSTEMATIK

Von

Ilse Gruber

Einleitung

Die Dermocyben, die eine relativ leicht abgrenzbare und natürliche Gruppe darstellen, werden heute von Moser (1967) in einer eigenen Gattung zusammengefaßt. Nach der Lamellenfarbe werden zwei Sektionen unterschieden: die Sektion *Dermocybe* mit gelben, orangen, safranfarbenen oder olivlichen Lamellen und die Sektion *Sanguinei* mit roten Lamellen.

Es wird u.a. auf die z.T. auffallende Färbung der Dermocyben zurückzuführen sein, daß bis heute bereits einiges über die Farbstoffe dieser Gattung bekannt ist. So wissen wir, daß es sich bei den - mit den verwendeten Extraktionsmitteln gelösten - Pigmenten um Anthrachinone handelt und daß sich die Gattung *Dermocybe* durch ein gehäuftes Auftreten von Anthrachinonfarbstoffen auszeichnet.

Erste Arbeiten in dieser Richtung gehen auf Kögl und Postowsky (1925) zurück. Aus *Dermocybe sanguinea* isolierten sie zwei Anthrachinonpigmente, Emodin und Dermocybin, ermittelten die Struktur von Emodin und identifizierten es mit dem Frangula-Emodin. Für das Dermocybin gaben Birkinshaw und Gourlay (1961) zwei Alternativstrukturen an. Gabriel (1960, 1961, 1965) isolierte auf chromatographischem Wege mehrere Anthrachinonfarbstoffe verschiedener Dermocyben-Arten und führte z. T. auch spektrophotometrische Untersuchungen durch. Sehr wertvolle Aussagen über den chemischen Bau von Dermocyben-Anthrachinonen lieferten schließlich die Untersuchungen von Steglich und Mitarbeitern (1966, 1969). Neben den Pigmenten Emodin und Dermocybin isolierten sie elf weitere Dermocyben-Anthrachinone und klärten deren Struktur (Physcion, Dermoglaucin, Endocrocin, Dermorubin, Dermolutein, 5-Chlor-Dermorubin, 5-Chlor-Dermolutein, Fallacinol, Erythroglaucin, Cinnarubin, Cinnalutein). Außerdem stellten sie bei mehreren Anthrachinonen fest, daß diese im Pilz vorwiegend in Glykosidform vorliegen.

Moser hatte schon 1952 darauf hingewiesen, daß sich die Gruppe um *Dermocybe cinnamomea* und *Dermocybe sanguinea* durch eine gelbe und

eine rote oder braune Farbstoffkomponente auszeichnet. Moser und - später - Gabriel versuchten an Hand von Pigmentanalysen, eine schärfere systematische Gliederung in der Gattung *Cortinarius* zu erzielen. Dabei stellte sich heraus, daß den Pigmenteigenschaften gewisser Pilzgruppen für systematische Zwecke einige Bedeutung zugeschrieben werden kann. So regten die Ergebnisse dieser Autoren dazu an, chromatographische Pigmentuntersuchungen an Dermocyben fortzusetzen und auf noch nicht berücksichtigte Arten auszudehnen. Dabei war die Frage am vordringlichsten, wie sich bei Dermocyben eine chromatographische Pigmentanalyse zur Charakterisierung und Umgrenzung der Gattung, aber auch von Sektionen, Arten und Varietäten eignet, inwieweit sich also der Pigmentbestand als systematisches Merkmal verwenden läßt.

Herrn Univ. Prof. Dr. Meinhard Moser sei für wertvolle Ratschläge und Anregungen zu dieser Arbeit herzlich gedankt. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dozent Dr. Wolfgang Steglich für manchen wertvollen Rat und die Überlassung von Reinpräparaten vieler Anthrachinonfarbstoffe.

Folgende Arten wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht:

Sektion **Dermocybe**:

D. holoxantha Gruber & Mos.
D. carpineti Mos. (ined.)
D. palustris var. *sphagneti* (Orton) Mos.
D. palustris (Mos.) Mos.
D. cinnamomeolutea (Orton) Mos.
D. cinnamomeolutea var. *porphyreovelata* Mos. (ined.)
D. cinnamomea (L. ex Fr.) Wünsche
D. cinnamomeobadia (R. Hry.)
D. bataillei (Favre) n. nud.?
D. uliginosa (Berk.)
D. malicoria (Fr.) Ricken (non ss. Ri.)

Sektion **Sanguinei**:

D. sanguinea (Wulf.ex Fr.) Wünsche
D. punicea (Orton)
D. semisanguinea (Fr.)
D. semisanguinea var. *pallidipes* Mos. (ined.)
D. phoenicea (Bull. ex Mre.)
D. anthracina (Fr.) Ricken ss. Fr., Bres. (non Lge., Orton)
D. cinnabarina (Fr.) Wünsche

Methode

Die Pigmentanalyse der Dermocyben wurde mit der aufsteigenden Papierchromatographie durchgeführt. Die Fruchtkörper (Frischmaterial und Exsikkate) der jeweiligen Arten wurden zerkleinert und mit 96%igem Äthanol extrahiert. Neben ganzen Fruchtkörpern wurden - wo genügend Material vorhanden war - auch die einzelnen Fruchtkörperpartien wie Hut, Huthaut, Huttrama, Lamellen, Stiel, Stielbasis getrennt extrahiert, um Einblick in die Pigmentverteilung im Pilz zu gewinnen.

Für den Großteil der Untersuchungen wurde als Chromatographiepapier das Papier Schleicher & Schüll 2043 b mgl. verwendet, daneben auch 2043 b (ausgewaschen) (letzteres weicht z. T. in Rf-Werten und für einige Pigmente auch in der Farbe vom Papier mgl. ab). Als Laufmittel diente das Gemisch Isoamylalkohol-Pyridin-Wasser (30:20:15). Durchschnittlich wurden jeweils 100 µl des Extraktes aufgetragen.

Am frisch entwickelten und getrockneten Chromatogramm wurden - bei Tageslicht - alle sichtbaren Farbzonen eingezeichnet und deren Rf-Werte bestimmt. Die Intensität der einzelnen Zonen wurde so beurteilt, daß ein gerade noch sichtbarer Farbfleck mit (+) und die stärkste Konzentration mit ++++ ausgedrückt wurde.

Die Dermocyben-Pigmente geben am Chromatogramm charakteristische Reaktionen mit Magnesiumacetat und Ammoniak und zeigen im UV-Licht eine typische Farbe.

Zur Durchführung der Magnesiumacetat-Reaktion wurden die Chromatogramme mit einer Lösung von 5 g Magnesiumacetat in 100 ml Methanol besprüht und 5 min. bei 90°C getrocknet. Die dabei entstehenden Farbänderungen bleiben am Chromatogramm erhalten.

Bei der Ammoniak-Reaktion tritt - bei Hinwegziehen der Chromatogramme über die Flüssigkeit - durch den aufsteigenden Dampf der Farbumschlag ein. Die sich ergebende Farbänderung wurde sofort notiert, da diese Reaktion flüchtig ist und nach einer relativ kurzen Zeit (nicht bei allen Pigmenten gleichzeitig) die Pigmentzonen ihre ursprüngliche Färbung zurückerhalten.

Die Beobachtung der Fluoreszenz erfolgte in der Weise, daß die Chromatogramme über einer Glasplatte dem UV-Licht (405 nm) ausgesetzt wurden.

Um die chromatographisch getrennten Pigmentzonen identifizieren zu können, wurden einerseits die zur Verfügung stehenden Reinsubstanzen mit den Pilzextrakten mitchromatographiert, andererseits wurden sie getrennt für sich chromatographiert (Gruber 1969) und die Identifizierung der Pigmente auf Grund von Chromatogramm-Vergleichen vorgenommen.

Da nicht für alle chromatographisch sichtbar gemachten Zonen Reinsubstanzen zum Nachweis vorhanden waren und manche somit nicht angesprochen werden konnten, wurden z. T. nur Nummern für die betreffenden Zonen angegeben.

Die Chromatogramm-Vergleiche bedingen, daß die Angaben der artcharakteristischen Pigmente nicht immer absolut sicher sind. Wenn aber eine Übereinstimmung in Farbe, Rf-Wert und Reaktionen besteht, ist doch die Wahrscheinlichkeit groß, daß es sich um dasselbe Pigment handelt. Auch die Konzentrations-Beurteilung, bei der aus der Intensität der Flecken am Chromatogramm auf ein starkes oder schwaches Vorkommen der Pigmente im Fruchtkörper geschlossen wird, erfolgt mit mehr oder weniger großer Ungenauigkeit und in manchen Fällen kann nicht gesagt werden, ob ein Pigment fehlt oder ob es nur sehr schwach vertreten ist.

Ergebnisse

Werden die charakteristischen Chromatogramme aller untersuchten Dermocyben zusammen verglichen, können insgesamt 31 verschiedene Zonen unterschieden werden, die in Tab. 1 angeführt sind. Sie sind nach absteigendem Rf-Wert angeordnet und durch ihre Farbe im natürlichen Licht, bei Fluoreszenz, nach Magnesiumacetat- und Ammoniak-Reaktion gekennzeichnet.

Von einem Teil dieser chromatographisch sichtbar gemachten Substanzen ist die Struktur bereits bekannt: es handelt sich dabei um die Anthrachinon-Pigmente: Emodin (6), Emodinglykosid (8), Physcion (6) (überlagert sich mit Emodin), Dermocybin (7), Dermocybinglykosid (16), Dermoglaucin (12), Endocrocin (15), Dermorubin (17), Dermolutein (18), 5-Chlor-Dermorubin (27), 5-Chlor-Dermolutein (28?). Dazu kommen noch Fallacinol (9), Cinnarubin (13), Cinnalutein.

(Kögl u. Postowsky, 1925; Birkinshaw u. Gourlay, 1961; Gabriel, 1965; Lösel, 1966; Steglich u. Mitarbeiter, 1966, 1969).

Die Zonen, die mit keinem der bekannten Anthrachinone identifiziert werden konnten, die aber mit Magnesiumacetat und Ammoniak positiv reagierten (Nr.: 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25), können auch als Anthrachinone aufgefaßt werden. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen - zumindest zum Teil - um Glykoside.

In der Lamellentrama und im Hut- und Stielfleisch der meisten Arten aus der Sektion Dermocybe konnte Kühner (1949, 1960) interzelluläre, lebhaft

gelbe, grüngelbe, tropfenförmige oder unregelmäßige Pigmentanhäufungen beobachten. Mit verschiedenen Reaktionen wies G a b r i e l (1965) nach, daß diese Pigmentmassen mit Anthranol zu identifizieren seien. Ob es sich bei der Pigmentzone Nr. 4 und den vermutlich damit in Zusammenhang stehenden Bereichen Nr. 3 und 31 um ein Anthranol handelt, ist erst noch zu bestätigen. (Hier ist zu erwähnen, daß das angebliche Anthranol nur dann am Chromatogramm aufschien, wenn sofort nach dem Extrahieren chromatographiert wurde; längere Zeit gelagerte Extrakte zeigten dieses Pigment nie.).

Die gelbliche bzw. schmutzig rosafarbene Zone (Nr. 1 bzw. 2), welche alle Chromatogramme an der Laufmittelfront aufweisen, stellt wohl nicht ein einzelnes Pigment, sondern einen nicht oder nicht vollständig getrennten Anteil des Extraktes dar.

In der Tabelle sind ferner noch die Zonen angeführt, die auf den Chromatogrammen im Normallicht keine oder nur eine sehr schwache Färbung zeigen, die dagegen hauptsächlich bei Fluoreszenz erkennbar sind (Nr. 5, 10, 14, 26, 29, 30).

Charakterisierung und Gruppierung der Dermocyben auf Grund ihres chromatographisch ermittelten Pigmentbestandes:

In den Tabellen 2 und 3 ist dargestellt, welche der getrennten Pigmente bei den einzelnen Arten vorkommen und wie verschiedene Dermocyben auf Grund gemeinsamer Anthrachinonfarbstoffe in Untergruppen vereinigt werden können.

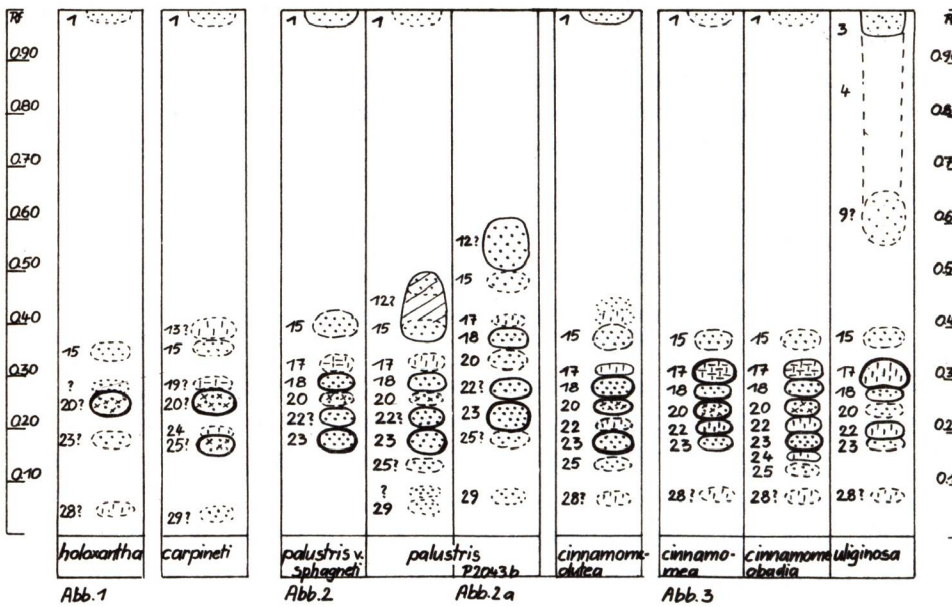
Innerhalb der Gattung *Dermocybe* lassen sich - allein von den Chromatogrammen her gesehen - sechs Gruppen abgrenzen. Für alle hier untersuchten Arten kann das Vorkommen von Endocrocin, Dermorubin, Dermolutein und der drei Farbstoffe Nr. 20, 22, 23 als gemeinsames Merkmal angesehen werden. *D. holoxantha* und *D. carpineti*, ferner *D. anthracina* fallen etwas aus dieser Gattungscharakterisierung heraus; *D. cinnabarina* nimmt ebenfalls eine Sonderstellung ein (vgl. Tab. 3).

I. D. holoxantha; D. carpineti

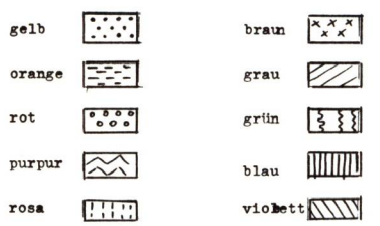
Von den für alle Dermocyben typischen Pigmenten weisen diese beiden Arten nur Endocrocin auf; wahrscheinlich ist der bräunlichgelbe Fleck bei Rf 0,26 mit dem Pigment Nr. 20 zu identifizieren. Als Dermolutein ist letzterer sicher nicht anzusprechen, weil die Magnesiumacetat-Reaktion einen purpur-

roten - und nicht einen orangeroten - Farbumschlag ergibt und weil auch ein Mitchromatographieren der Dermolutein-Reinsubstanz beweist, daß es sich hier um eine andere Substanz als Dermolutein handelt.

Im Unterschied zu *D. holoxantha* tritt bei *D. carpineti* bei Rf 0,18 eine weitere kräftig gelbe, bräunlichgelbe Zone auf, die mit keinem bekannten Pigment identifiziert werden konnte (Nr. 25?). Außerdem zeigen die Chromatogramme von *D. carpineti* sehr schwache schmutzig rosafarbene Bereiche bei Rf 0,43 und 0,28, und es bleibt zu klären, ob ersterer mit Nr. 13 (Cinnarubin?) und der zweite mit Nr. 19 zu identifizieren ist. Was *D. holoxantha* betrifft, so ist es fraglich, ob die schwache gelbe Zone bei Rf 0,20 als Nr. 23 und der sehr schwach rosafarbene Fleck bei Rf 0,07 als Nr.



Erklärung der Signaturen



Fleckenumgrenzung: kaum sichtbar .....
schwach sichtbar - - - -
deutlich sichbar ———
sehr intensiv ———

o Pigment nicht nachgewiesen, aber vermutet

28 oder Nr. 27 (5-Cl-Dermolutein oder 5-Cl-Dermorubin?) aufgefaßt werden soll (vgl. Abb. 1). (In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in der Arbeit über *D. holoxantha* (Gruber u. Moser Z.f.P. 1/2, 1969) bei *D. carpineti* an Stelle von Nr. 28 Nr. 29 stehen sollte.)

II. Cinnamomei

Zusätzlich zu den sechs gattungscharakteristischen Farbstoffen ist den Arten dieser Gruppe das - von Gabriel (1965) als Anthranol aufgefaßte - Pigment Nr. 4 gemeinsam. Es lassen sich hier grob zwei Chromatogrammtypen unterscheiden:

1.) Bei dem einen (vgl. Abb. 2) sind hauptsächlich die gelben Pigmentflecken (vor allem Dermolutein und Nr. 23) gut sichtbar, während die rosafarbenen nur schwach angedeutet sind. Hierher gehören die Arten *D. palustris* var. *sphagneti, D. palustris* und *D. cinnamomeolutea, D. cinnamomeolutea* var. *porphyreovelata.* Ein Unterschied zwischen der *Palustris-* und der *Cinnamomeolutea*-Gruppe liegt darin, daß bei ersterer Nr. 20 nur schwach, bei letzterer deutlich erkennbar ist. Außerdem fällt bei *D. palustris* und var. *sphagneti* im Bereich von Pigment Nr. 22 eine kräftig gelbe - an Stelle einer rosafarbenen - Zone auf. Da am Chromatogramm des Lamellen- und Stiel-Extraktes in diesem Bereich deutlich orangerosa Zonen erkennbar sind, ist anzunehmen, daß das Pigment Nr. 22 von einem gelben Farbstoff überlagert oder (wie vor allem das Chromatogramm des ganzen Fruchtkörpers glauben läßt) verdrängt wird.

Die Typusart *D. palustris* unterscheidet sich von der Varietät *sphagneti* durch das zusätzliche Auftreten einer Pigmentzone um Rf 0,50, welche nach der Farbe im Normal- und UV-Licht und nach den Reaktionen als Dermoglaucin aufgefaßt werden könnte; da die Reinsubstanz aber einen bedeutend höheren Rf-Wert hat (ca. Rf 0,70), bleibt zu vermuten, daß diese Substanz hier in gebundener Form vorliegt. Es bedarf weiterer Untersuchungen, die die Natur der fraglichen Pigmente betreffen.

Auch bei *D. cinnamomeolutea* überwiegen die gelben Farbstoffe (Nr. 18, 20, 23); Dermorubin ist schwach erkenntlich, Rosa Nr. 22 oft nur kaum angedeutet. Sehr schwach sind auch noch Endocrocin und Gelb Nr. 25 sichtbar. Die rosa Pigmente Dermorubin und Nr. 22 scheinen in erster Linie im Stiel vertreten zu sein, während der hellrosa Farbstoff, der entweder mit 5-Cl-Dermolutein oder -rubin zusammenhängt, nur in der Huthaut vorkommen dürfte.

Die Varietät *porphyreovelata* ist vermutlich dadurch chromatographisch gekennzeichnet, daß Dermorubin und Rosa Nr. 22 etwas intensiver auftreten als bei der Typusart.

2.) Zum zweiten Chromatogrammtyp sind die Arten *D. cinnamomea, D. cinnamomeobadia, D. bataillei* und *D. uliginosa* zu rechnen (vgl. Abb. 3). Hier treten die rosa Pigmente Dermorubin und Rosa Nr. 22 viel deutlicher auf. Die einzelnen Arten sind schwierig voneinander abzugrenzen, da häufig nur die Intensität bestimmter Pigmentzonen als unterscheidendes chromatographisches Merkmal verwertbar ist. Die Chromatogramme von *D. cinnamomea* sind durch die Betonung der ockergelben Zone Nr. 20 und der beiden rosa Pigmente Dermorubin und Nr. 22 gut charakterisiert; Dermolutein und Gelb Nr. 23 erscheinen im Vergleich dazu eher blaß. Ein Charakteristikum der Chromatogramme von *D. cinnamomeobadia* scheint darin gegeben zu sein, daß Dermorubin, Dermolutein, Nr. 20, 22 und 23 ungefähr gleich stark vertreten sind und daß sich an Nr. 23 nach unten ein blasser rosa oder bräunlichrosa Fleck anschließt, der sich besonders durch die purpurrote Färbung mit Magnesiumacetat vom oberen Fleck abhebt (Nr. 24). Es folgt noch ein schwach zitronengelber Bereich (Nr. 25?).

Der artcharakteristische Pigmentbestand von *D. bataillei* konnte nicht einwandfrei aus den Chromatogrammen abgeleitet werden, da wenig Material - und zudem nur Exsikkate - zur Untersuchung bereitstand. Es sind wieder die Pigmente Endocrocin, Dermorubin, Dermolutein, Nr. 20, 22, 23 zu finden; vielleicht ist das Auftreten von 5-Cl-Dermorubin und von Gelb Nr. 25 als typisch anzunehmen.

Das Chromatogrammbild von *D. uliginosa* ist dagegen sehr typisch und innerhalb der Sektion *Dermocybe* gut erkennbar. Kennzeichnend sind die deutlich aufscheinenden Pigmente Dermorubin und Rosa Nr. 22; zusammen mit diesen sind noch die drei gelben Farbstoffe Dermolutein, Nr. 20 und 23 schwach vertreten, darunter Dermolutein etwas kräftiger. Auch Endocrocin und 5-Cl-Dermolutein (oder -rubin?) sind nur schwach sichtbar. Eine schwache gelbliche Schwanzbildung in der oberen Chromatogrammhälfte deutet - wenn überhaupt eine Identifizierung erlaubt ist - nur auf eine geringe Menge von "Anthranol". Ob die bei Rf 0,65 sichtbare blaßgelbe Zone, die bei Fluoreszenz zart rosa-orange erscheint, als Fallacinol anzusprechen ist, bleibt ebenfalls zu klären. Dermorubin und Rosa Nr. 22 scheinen für die roten Vakuolen in der Huthaut (Velumreste?), die Kühner (1949/60) beobachtete, verantwortlich zu sein. Dermorubin tritt aber in nicht viel schwächerem Maße auch in Lamellen und Stiel auf. Das vermeintliche 5-Cl-Dermolutein ist im Stiel eher etwas mehr vorhanden als im Hut.

III. D. malicoria

Bei *D. malicoria* konnte nicht - wie bei den übrigen Arten der Sektion *Dermocybe* - das als "Anthranol" aufgefaßte Pigment nachgewiesen werden.

Andererseits enthält diese Art die auch bei den *Sanguinei* vorkommenden Farbstoffe Emodin, Emodinglykosid und Physcion.

Die Chromatogramme lassen auf ein starkes Vorherrschen der gelben Pigmente schließen (vgl. Abb. 4). Die beiden kräftig gelben Zonen in der oberen Chromatogrammhälfte sind auf Emodin und Physcion (die sich überlagern) und Emodinglykosid zurückzuführen. Bei mittlerem Rf-Wert treten zwei blaßgelbe Flecken auf; der obere, der mit Magnesiumacetat in Orange umschlägt, konnte nicht identifiziert werden, der zweite ist als Endocrocin anzusprechen. Auffallend ist, daß Dermorubin nur in geringer Konzentration vertreten ist, während Dermolutein in ziemlicher Menge vorkommt. Es scheinen dann noch - je nach Konzentration des Extraktes - vier bis acht weitere z. T. sehr schwach sichtbare Zonen auf: häufig die zwei gelben Pigmente Nr. 20 und 23, dann Rosa Nr. 22, ferner noch ein schmutzig orangerosa Fleck (Nr. 24) und das vermutliche 5-Cl-Dermolutein (oder -rubin?).

Wie aus den Chromatogrammen hervorgeht, treten in Huthaut, Stiel und Lamellen dieselben Pigmente mit ungefähr derselben Intensität auf. Wahrscheinlich ist das nach Kühner (1960) mit Ammoniak in Rot umschlagende Pigment mit Physcion zu identifizieren. Von den schwach vertretenen rosa Pigmenten scheinen Dermorubin und das rosa Pigment bei Rf 0,07 eher im Stiel, Nr. 22 nur in der Huthaut vorzukommen.

Am Huthaut-Chromatogramm fällt auf, daß der gelbe, oberhalb von Endocrocin gelegene Fleck in einen oberen gelben und einen unteren bräunlich-orangefarbenen Teil zerfällt.

IV. Sanguinei

Die Arten *D. sanguinea, D. punicea, D. semisanguinea* und *D. phoenicea* lassen sich durch das ihnen gemeinsame Vorkommen von Dermocybin, Dermocybinglykosid und Dermoglaucin kennzeichnen. Auch Dermorubin und Dermolutein sind wiederum in ziemlicher Menge vorhanden. Die Gegenwart von Emodin, Emodinglykosid und Physcion grenzt - nach der Beurteilung der erhaltenen Chromatogramme - die Arten *D. sanguinea* und *D. punicea* von *D. semisanguinea* und *D. phoenicea* ab; bei den letzten beiden Arten konnten nämlich diese Pigmentzonen nicht festgestellt werden. In manchen Fällen waren zwar in der oberen Chromatogrammhälfte äußerst schwache gelbe Bereiche erkennbar, die aber höchstens geringe Spuren dieser Pigmente vermuten ließen. Steglich und Mitarbeiter (1969) führen sowohl für *D. sanguinea*, als auch für *D. semisanguinea* u. a. die Farbstoffe Emodin, Physcion und Erythroglaucin an, für *D. semisanguinea* allerdings

geringere Mengen. Erythroglaucin dürfte sich - wie Physcion - am Chromatogramm mit Emodin oder Emodinglykosid überlagern.

1.) Auf den Chromatogrammen von *D. sanguinea* können die Pigmente Emodin (6), Emodinglykosid (8), Dermocybin (11), Dermocybinglykosid (16), Dermorubin (17, Dermolutein (18) und 5-Chlor-Dermorubin (27) gut identifiziert werden (vgl. Abb. 5). Die manchmal kaum, manchmal schwach bis deutlich sichtbare - bräunlichgelbe oder bräunlichviolette Zone, die sich nach oben an den roten Dermocybinglykosid-Fleck anschließt, ist wohl als Endocrocin aufzufassen, das sich mit Dermocybinglykosid überlagert. Eine Identifizierung von Dermoglaucin ist schwer möglich; man kann lediglich annehmen, daß die schwach graugelben Töne im Bereich von Emodinglykosid bzw. Dermocybin/-glykosid (um Rf 0,60) damit zusammenhängen. Ferner sind noch Gelb Nr. 20 und 23, Rosa Nr. 22 häufig feststellbar.

Die Chromatogramme von *D. punicea* weisen im großen und ganzen dieselben Pigmente auf wie *D. sanguinea* (vgl. Abb. 5). Ein Unterschied, u. zw. ein viel stärkeres Auftreten von Nr. 12, ermöglicht es, die beiden Arten chromatographisch zu trennen; oberhalb der bräunlichvioletten Endocrocin-Dermocybinglykosid-Zone tritt nämlich ein deutlich braungelber Bereich auf, der sich mit Ammoniak blaugrau und mit Magnesiumacetat mattviolett verfärbt. Diese Reaktionen lassen einen Zusammenhang mit Dermoglaucin, der niedere Rf-Wert mit einer gebundenen Form dieser Substanz vermuten.

Wie bei *D. sanguinea* ist auch bei *D. punicea* neben 5-Cl-Dermorubin die - wahrscheinlich von 5-Cl-Dermolutein herrührende - orangerosa Zone erkennbar.

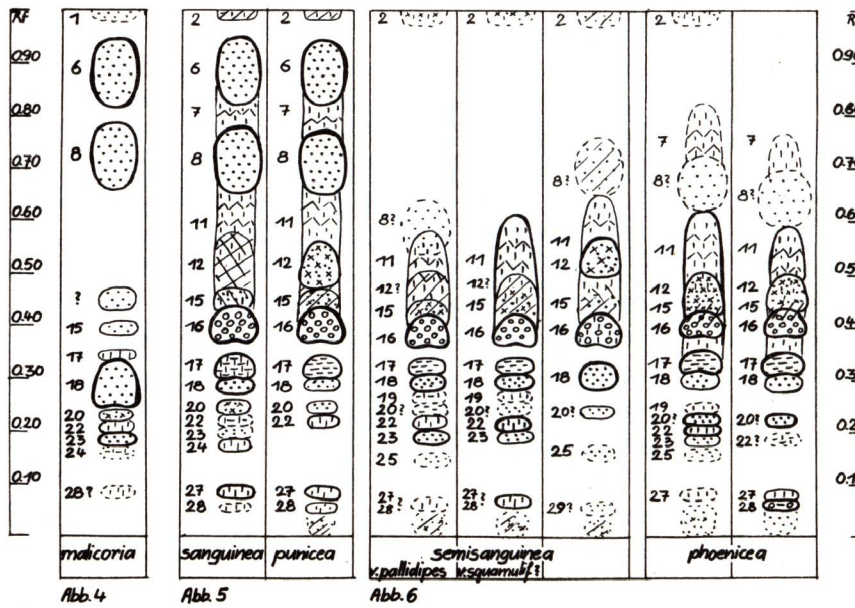


Abb. 4 Abb. 5 Abb. 6

2.) Das Vorkommen vieler gemeinsamer chromatographischer Merkmale macht es schwierig, *D. semisanguinea* und *D. phoenicea* voneinander abzugrenzen (vgl. Abb. 6 und 6a). In beiden Fällen sind die charakteristischen Pigmente dieselben, nämlich Dermocybin (11), Dermoglaucin (12), Endocrocin (15), Dermorubin (17), Dermolutein (18), 5-Cl-Dermorubin (27) und 5-Cl-Dermolutein (28). Erst bei gründlicher Beobachtung der Chromatogramme gelingt es, auf Grund der verschiedenen Intensität einzelner Farbstoffzonen eine Abgrenzung vorzunehmen; aus Tab. 2 sind die Unterschiede ersichtlich.

Dermocybin ist zum Großteil in der Form des Glykosids vorhanden und bildet zusammen mit Dermorubin und Dermolutein das beste Kennzeichen der Chromatogramme. Diese drei Pigmente sind meist auch bei sehr schwacher Extrakt-Konzentration gut erkennbar, der kräftig purpurrote Dermocybinglykosid-Bereich scheint dann allerdings nicht mehr auf, sondern nur die rosa Dermocybin-Schwanzbildung allein. *D. phoenicea* zeichnet sich gegenüber *D. semisanguinea* durch ein etwas stärkeres Vorkommen von Dermocybin aus. Im Gegensatz zum meist verwendeten Papier 2043 b mgl. erscheint Dermocybin auf dem ausgewaschenen Papier 2043 b nicht in Form einer langgestreckten violett-purpurroten Zone, sondern als kleinerer orangeroter Fleck, der nach unten in Dermorubin übergeht (vgl. Abb. 6a). Endocrocin und besonders Dermoglaucin sind - wie bei *D. sanguinea* - schwierig zu identifizieren, da sich auf Papier 2043 b mgl. die Flecken dieser Pigmente mit dem von Dermocybinglykosid überlagern. Der schmutzig gelbbräunliche Bereich bei Rf 0,44 ist wohl auf Endocrocin zurückzuführen und die ca. bei Rf 0,60 auftretenden bräunlichgelben Bereiche vermutlich auf Dermoglaucin; da dieses einen tieferen Rf-Wert aufweist als die Reinsubstanz, ist anzunehmen, daß es in glykosidischer Form vorliegt. Aus den Chromatogrammen auf Papier 2043 b mgl. zu schließen (Abb. 6), ist Nr. 12 bei *D. phoenicea* meist in viel stärkerer Konzentration vorhanden als bei *D. semisanguinea*; auf Papier 2043 b hingegen (Abb. 6a) tritt bei beiden Arten bei Rf 0,60 eine deutliche gelbe Zone auf, die im UV-Licht schmutzig grünlichbraun, mit Magnesiumacetat und Ammoniak violettgrau bzw. blaugrau wird, die somit wohl von Dermoglaucin herrührt. Erst quantitative Untersuchungen werden hier Klärung bringen.

Im Rf-Bereich 0,26 - 0,15 treten häufig noch rosa, gelbe und orange Pigmentflecken auf. In diesem Bereich scheint ein kräftiges Auftreten von Gelb Nr. 20 *D. phoenicea* von *D. semisanguinea* abzugrenzen.

Ein intensiv orangeroter Fleck unter 5-Cl-Dermorubin steht vermutlich mit diesem Pigment oder mit 5-Cl-Dermolutein in Zusammenhang.

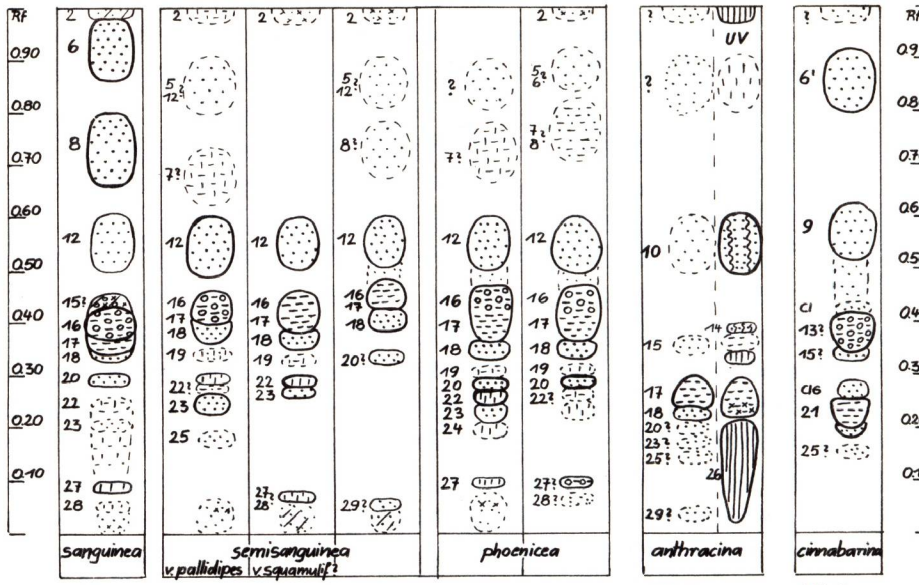


Abb. 5a P2043b Abb. 6a P2043b Abb. 7 Abb 8

Weder *D. semisanguinea*, noch *D. phoenicea* zeigen - jede Art für sich - einheitliche Chromatogramme; die unterschiedlichen Merkmale lassen auf Formen oder Varietäten beider Arten schließen.

Bei *D. semisanguinea* können drei Chromatogrammtypen unterschieden werden (vgl. Abb. 6 und 6a): eine Gruppe - dabei dürfte es sich um *D. semisanguinea* var. *pallidipes* handeln - zeigt die Pigmentzonen im Rf-Bereich 0,26 - 0,15 ziemlich deutlich; das vermutliche 5-Cl-Dermorubin ist schwach bis überhaupt nicht sichtbar. Bei einer zweiten Gruppe (var. *squamulifera*?) fällt besonders die Betonung von Dermocybin/Dermocybinglykosid und von Rosa Nr. 22 auf, aber auch die anderen Zonen zwischen Rf 0,26 und 0,15, ferner 5-Cl-Dermorubin sind deutlich erkennbar. Schließlich kann noch eine dritte Gruppe unterschieden werden, bei welcher außer Dermocybin/Dermocybinglykosid nur noch Dermolutein und Dermoglaucin auftreten.

Bei *D. phoenicea* zeigt eine Gruppe von Chromatogrammen das rosa Pigment Nr. 22 sehr kräftig, 5-Cl-Dermorubin schwach bis überhaupt nicht. Die zweite Gruppe weist dagegen letzteres Pigment sehr intensiv auf, Pigment Nr. 22 nicht oder nur sehr schwach. Außerdem wird bei der ersten Gruppe der Startpunkt mit Magnesiumacetat kräftig gelb, bei der zweiten nicht.

Vergleicht man diese - rein chromatographisch erhaltene - Gruppeneinteilung mit der Beschreibung der einzelnen Fruchtkörper, so ist es möglich, wenigstens eine Chromatogramm-Gruppe der als *D. semisanguinea* var. *pallidipes* beschriebenen Sippe zuzuordnen. Eine Charakterisierung der Typusart

PIGMENT			RF-WERT	NORMALLICHT	UV-LICHT	MAGNESIUMACETAT	AMMONIAK
Nr	Nr. G						
1		?	1,00	gelblich, schmutzig bräunlichgelb	rosagelblich + hell blaugrau	schmutzig rosa	gelblich, bräunlich gelb
2		?	1,00	gelblichrosa, schmutzigviolett	hell blaugrau blauviolett	schmutzig rosa graurosa	violett, grauviolett
3		zu ANTHRANOL?	1,00	gelbbraun, bräunlich	grünlichbraun, bräunl.	bräunlichrosa	gelbbraun, rotbraun
4	G2'?	ANTHRANOL?	0,95-0,50	gelblich, braun-grün-gelb	gelblich	bräunlichrosagelb	rötlichbraungelb
5		?	0,90/0,95	-	grünlich		
6	G1	EMODIN / PHYSCION	0,95	gelb	gelb, zitronengelb	rosa/rosaorange	rosa/rosaorange
7	G2	DERMOCYBIN	0,85	purpurrosa (orangerosa)	grauviolett	purpurrosa	purpurrosa
8	G3	EMODINGLYKOSID	0,75/0,80	gelb	orange, gelborange	rotorange	orangerot lachs
9	GII?	FALLACINOL?	0,65	gelb	orange, rosaorange	rosa, orangerosa	rosaorange
10		?	0,60	schwach gelb	grüngelb	gelblich?	gelb?
11		zu DERMOCYBINGLYK?	0,60-0,45/36	purpurrosa purpur-violett	grau, grauviolett	purpurviolett	purpurrosa
12	G3'?	DERMOGLAUCIN	0,55/0,60 (0,60)	bräunlichgelb, graugelb, (gelb)	bräunlichgrau (grünlichgrau)	grauviolett, purpur-grau	grauviolett
13	GIII?	CINNARUBIN?	0,45 (0,40)	rotorange (hellorange)	rosaorange	purpurviolett	violett
14		?	0,44	-	grüngelb, zitronengelb	-	-
15		ENDOCROCIN	0,40 (0,50)	gelb	orange	rosa	rosa
16	G4	DERMOCYBINGLYKOSID	0,42 (0,48)	rot, dunkelrot, purpur-rot (orangerot)	dunkelrot, violettrot	purpurrot	purpurrot
17	G5	DERMORUBIN	0,35 (0,45)	rotorange	orange, rosaorange	purpur	violettpurpur
18	G6	DERMOLUTEIN	0,32 (0,38)	gelb	gelblich, braunorange	orangerot	orangerot
19	G6'?	?	0,28 (0,36)	schmutzig rosa	rosa	blaßviolett	grauviolett
20	G7	ENDOCROCINGLYKOSID?	0,26 (0,32)	ockerlich, braungelb (gelb)	ockerlich, braungelb	rosa, purpurviolett, zyklamenfarben	rosa, purpur, zykla-menfarben
21	GIV?	CINNARUBINGLYKOSID?	0,26 (0,29)	rotorange, orange	orange, orangebraun	purpurviolett	violett
22	G8	DERMORUBINGLYKOSID?	0,24 (0,29)	rosa	rosa	fliederfarben	grauviolett, violett
23	G9	DERMOLUTEINGLYK. ?	0,22 (0,24)	gelb, zitronengelb	bräunlichgelb gelb	rotorange, orangerosa	orange, bräunlichgelb
24	G10?	?	0,20	rosa	rosa	blaßviolett	blaßviolett
25		?	0,18	gelb	gelblich	rosa, orangerosa	rosa
26		?	0,25-0,07	-	blau	-	-
27	G11?	5-CHLOR-DERMORUBIN	0,10	rosa	rosa	blaßviolett	blaßviolett
28	G12?	5-CHLOR'DERMOLUTEIN?	0,08	rosaorange, hellrosa, rosagelb	rosa, bräunlichrosa	rosa	rosa
29		?	0,06	schwach gelblich	grünblau, grüngelb	gelbgrünlich	gelblich
30	G13?	?	0,03	schwach gelblich	hell grünblau, gelbl.	grünlichgelb	gelblich
31		zu ANTHRANOL?	0,00-0,20	bräunlich	graubraun schmutzig	bräunlichviolett	violettbräunlich

Tab. 1 Liste der Pigmente unf Fluoreszenzflecken bei Dermocyben
(Laufmittel: Isoamylalkohol-Pyridin-Wasser (30:20:15)
Papier : Schl. & Sch. 2043 b mgl.)

G = Pigmentnummer bei Gabiel (1965)
in Klammern: Werte für Papier 2043b

PIGMENT	HOLOXANTHA	CARPINETI	PALUSTRIS VAR. SPHAGNETI	PALUSTRIS	CINNAMOMEO-LUTEA	CINNAMOMEA	CINNAMOMEO-BADIA	ULIGINOSA	MALICORIA	SANGUINEA	PUNICEA	SEMISANGUINEA	PHOENICEA	ANTHRACINA	CINNABARINA
1 ?	((+))	(+)	+	((+))	+	(+)	((+))	o	(+)					((+))	(+)
2 ?										+	+	(+)	+		
3 zu "ANTHRANOL"?	o	?++	+++/+	o	+++	o	++	+++							
4 "ANTHRANOL"?	o	?(+)	+++(+)	o	++++	o	+++	+							
5 ?		?+			?(+)		(+)					++	?(+)		
6 EMODIN/PHYSCION									++++	++++	++++				P+++
7 DERMOCYBIN										+	++	(+)	++		
8 EMODINGLYKOSID									++++	++++	++++	?((+))	?((+))		
9 FALLACINOL								?(+)							+++
10 ?														(+)	
11 zu DERMOCYBINGLYK.										++	++	++	+++		
12 DERMOGLAUCIN				?+++						+	+++	-/+++	+++		
13 CINNARUBIN?		?(+)													++++
14 ?	+		+	++	+	+	++	(+)						(+)	
15 ENOCROCIN	(+)	+	+	(+)	+	+	(+)	(+)	++	+	+	+	+	(+)	+
16 DERMOCYBINGLYKOSID										++++	++++	+++	++++		
17 DERMORUBIN			(+)	(+)	(+)/++	++++	+++(+)	++++	+	+++	+++	+++	++++	++++	
18 DERMOLUTEIN			+++	+++	+++	++	+++	++	++++	+++	++	++++	+++	+++	CL x) ?++
19 ?		?(+)										(+)	(+)		
20 ENDOCROCINGLYKOSID?	?++++	?+++	+	++	+++	++++	++(+)	(+)	+	++	+	(+)	++	?((+))	
21 CINNARUBINGLYKOSID?															++++
22 DERMORUBINGLYKOSID?			?++	?+++	(+)	++++	+++	+++	+	(+)	++	++	++		
23 DERMOLUTEINGLYKOSID?	?(+)		++++	++++	++++	++(+)	+++	+	+++	(+)	?	++	+	?((+))	CLG xx) ?+++
24 ?		((+))					+		?((+))	++	?				
25 ??		?+++		(+)	(+)		(+)					(+)		?((+))	?(+)
26 ?	++	+++	+++	+++	++	++	++	+	++	++	++	++++	++++	+++	
27 5-CHLOR-DERMORUBIN										+++	+++	?(+)	++		
28 5-CHLOR-DERMOLUTEIN?	?				?(+)	?(+)	?(+)	?(+)	((+))	(+)	+	++	+++		
29 ?	+		(+)	++	++	(+)	(+)	(+)	++	++	+	++	++		
30 ?				++						++	++	++	++		
31 zu ANTHRANOL?	o		++/(+)	o	+++	o	++								

Tab. 2 Charakteristische Pigmente der einzelnen Dermocyben-Arten

x) CL=Cinnalutein
xx) CLG=Cinnalutein-Glykosid

End.					außerdem: Physcion, Fallacinol, Cinnarubin, Cinnalutein	CINNABARINA
Endocr. Drub. Dlut.					außerdem: ein leuchtendes UV-Bild	ANTHRACINA
Allen gemeinsam: Endocrocin, Dermorubin, Dermolutein, Nr. 20, 22, 23	außerdem: Dermoglaucin, Dermocybin, Dermycobinglykosid	ohne Emodin Emodinglykosid oder diese fragl.			Dermoglaucin, ebenso Dermocybin/Dermocybinglykosid deutlich	PHOENICEA	SANGUINEI
					Dermoglaucin nicht immer erkennbar, Dermocybin/Dermocybinglykosid schwächer	SEMISANGUINEA	
		mit: Emodin, Emodinglykosid			Dermoglaucin intensiv	PUNICEA	
					Dermoglaucin schwach	SANGUINEA	
	außerd. Emodin Em.glyk.				Physcion intensiv	MALICORIA	
	außerdem: "Anthranol"	neben Dermolutein, Nr. 20 u. 23 auch Dermorubin u. Nr. 22 intensiv	außerdem: Nr. 9?		Dermolutein, Nr. 20 u. 23 schwach	ULIGINOSA	CINNAMOMEI
			außerdem: Nr. 24 und ev. Nr. 25			CINNAMOMEO-BADIA	
			Dermolutein u. Nr. 23: relativ schwach			CINNAMOMEA	
		rosa Pigmente Dermorubin u. Nr. 22 : schwach	Dermolutein, Nr. 23 u. 20: intensiv Dermorubin u. Nr. 22 schwach		rosa Pigmente etwas intensiver	CINNAMOMEO-LUTEA VAR. PORPHYREOVEL.	
						CINNAMOMEO-LUTEA	
			Dermolutein, Nr. 23 : intensiv, Nr. 22: statt rosa gelb Nr. 20 schwach		außerdem: Dermoglaucin	PALUSTRIS	
						PALUSTRIS VAR. SPHAGNETI	
Endocroc. Nr. 20					außerdem: Nr. 25? deutlich	CARPINETI	
					außerdem: Nr. 23? schwach	HOLOXANTHA	

Tab. 3 Gruppierung der Dermocyben auf Grund der chromatographisch ersichtlichen Pigmente

PIGMENT	CARPINETI (Exs.)			PALUSTRIS VAR. SPHAGNETI				CINNAMOMEOLUTEA				CINNAMOMEOBADIA (Exs.)			ULIGINOSA (Exs.)			MALICORIA			SEMISANGUINEA (z. T. Exs.)				PHOENICEA (Exs.)			
	Hut.	Lam.	Stiel	Hut ohne Lam.	Hut-haut	Lam.	Stiel	Hut	Hut-haut	Lam.	Stiel	Hut	Lam.	Stiel	Hut	Lam.	Stiel	Hut-haut	Lam.	Stiel	Hut o. Lam.	Lam.	Stiel	Stiel-basis	Hut o. Lam.	Lam.	Stiel	Stiel-basis
3 zu ANTHRANOL?	?+++	?++	?+++	o	o	o	o	+++	+++	(+)	++++	+	(+)	++++	+++	+	++											
4 ANTHRANOL?	?(+)	?	?+	o	o	o	o	+++	(+)	+++	++++	++	(+)	+++	+	(+)	+											
5 ?								+	(+)	(+)	-										+++	+++	+	(+)	((+))	?	+	+
6 EMODIN/PHYSCION																		+++(+)	++++	++++								
7 DERMOCYBIN																						+			+	+		
8 EMODINGLYKOSID											?(+)							++++	++++	+++					?	?(+)	?((+))	
9 FALLACINOL?															?(+)	?	?+											
11 zu DERMOCYBINGLYK.																					+	++	((+))		++	++	+	
12 DERMOGLAUCIN																											+++	+++
13 CINNARUBIN?			?+																									
14 ?								+	-	++	?	(+)	((+))	?														
15 ENDOCROCIN	(+)	(+)	(+)	((+))	((+))	+	(+)	+	(+)	+	+(+)	(+)	((+))	?	(+)	((+))	(+)	hg. ++ obr. ++ g. +	+++ ++	++ ++	(+)	+	(+)	(+)	?	?	?	?
16 DERMOCYBINGLYCOSID																						+++			+++	+++		
17 DERMORUBIN				(+)	(+)	+	+++	(+)	+	+	++(+)	+++	++	++	+++	++	+++	+	++	++	+++	++++	++	+++	+++	+++	++++	+++
18 DERMOLUTEIN				++	++(+)	+++	++++	+++	+++	+++	++++	++	+	+++	++++	++	++	+++++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
19 ?																								(+)				
20 ENDOCROCINGLYKOSID?	+++	+	(+)	?	((+))	ors. +++ brlg.	rs, +	(+)	(+)	++	ors. +++				?			+	(+)	+	(+)	+	?(+)	?	?	?	?+	?(+)
22 DERMORUBINGLYKOSID				+g	+g.	+++	+++		?	++	+++	(+)	((+))	?	+++	(+)	+	(+)			+	++	++?	(+)				++
23 DERMOLUTEINGLYKOSID				+++	+++	++++	++++	++++	+++	+++	++++	(+)	(+)	?	++	+		og. +++ (+)	+++ ((+))	+++ ++	++	++	+++	?++				
24 ?											?+++																	
25 ?	((+))	?	(+)					+	(+)	+	+	?	?	+											+	(+)	+++	+++
27 5-CHLOR-DERMORUBIN									?+			?+			(+)		+	((+))	?	++	++	+	++	+	(+)	(+)	++	++
28 5-CHLOR-DERMOLUTEIN?								+	(+)	+	+++	(+)		+++														
31 zu ANTHRANOL?																												

Tab. 4 Pigment-Verteilung in den Fruchtkörper-Partien bei Dermocyben

und von var. *squamulifera* ist in eindeutiger Weise nicht möglich, da die weiteren abgegrenzten Chromatogrammtypen jeweils nur einer oder zwei Aufsammlungen entsprechen.

Was *D. phoenicea* betrifft, sind die Fruchtkörper, welche der zweiten Chromatogramm-Gruppe zuzuordnen sind, im Durchschnitt eher etwas größer als die der ersten.

Aus der chromatographischen Untersuchung der einzelnen Fruchtkörperpartien läßt sich relativ gut ableiten, wie die verschiedenen Pigmente im Fruchtkörper verteilt sind. Übereinstimmend für *D. semisanguinea* und *D. phoenicea* trifft zu, daß Dermorubin und Dermolutein im ganzen Pilz ziemlich konzentriert auftreten; bei *D. semisanguinea* ist Dermorubin in den Lamellen am stärksten, im Stiel (ausgenommen in der Stielbasis) etwas schwächer vertreten. Dermocybin/Dermocybinglykosid kommen bei beiden Arten vor allem in den Lamellen vor; bei *D. phoenicea* zeigen aber auch die Chromatogramme von Hut (ohne Lamellen) und Stiel diese Pigmente deutlich. Dermoglaucin konnte bei *D. phoenicea* in erster Linie im Stiel festgestellt werden. Der schmutzig rosa Fleck Nr. 19 scheint in beiden Fällen nur am Chromatogramm der Stielbasis auf.

Die Pigmente Nr. 20, 22 und 23 wurden meist nur bei *D. semisanguinea* beobachtet, dort in allen Fruchtkörperpartien. Wenn Rosa Nr. 22 bei *D. phoenicea* auftritt, dann vermutlich besonders in der Stielbasis. 5-Cl-Dermorubin ist bei *D. phoenicea* ebenfalls nur im Stiel anzunehmen. Der im UV-Licht festgestellte grünliche Bereich bei Rf 0,90 ist bei *D. semisanguinea* am Chromatogramm von Lamellen und Hut (ohne Lamellen) am deutlichsten zu erkennen; er tritt bei *D. phoenicea* viel schwächer auf und zwar am Stiel-Chromatogramm.

V. D. anthracina

Von *D. anthracina* stand nur sehr wenig Material für die chromatographische Untersuchung zur Verfügung; es kann aber dennoch einigermaßen auf die charakteristischen Pigmente geschlossen werden (vgl. Abb. 7). Diese Art enthält Endocrocin, Dermorubin und Dermolutein, weist aber im übrigen keine Ähnlichkeit mit dem Chromatogrammbild anderer Dermocyben auf. Bei Rf 0,90 und 0,62 sind sehr schwach gelbe Zonen sichtbar, die aber hier - nach Fluoreszenz und Ammoniakreaktion - nicht mit Emodin-Physcion, bzw. Emodinglykosid zusammenhängen.

D. anthracina zeichnet sich durch ein auffallend leuchtendes und farbenkräftiges Fluoreszenzbild aus: an der Laufmittelfront eine hellblaue Zone,

dann ein schwaches Rosa, bei Rf 0,62 ein leuchtendes Gelbgrün, hierauf ein schwaches Grüngelb, ein Dunkelblau und schließlich die kräftig orange Fluoreszenz von Dermorubin, auf welche eine leuchtend blaue Zone folgt.

VI. D. cinnabarina

D. cinnabarina nimmt auf Grund ihres Pigmentbestandes unter den Dermocyben eine Sonderstellung ein. Erst vor kurzem durchgeführte Untersuchungen von Steglich (pers. Mitt.) ergaben, daß *D. cinnabarina* von den Dermocyben-Pigmenten nur Endocrocin und Physcion enthält. Außer diesen isolierte Steglich noch vier weitere Farbstoffe und ermittelte deren Struktur: Fallacinol (Hauptpigment), Erythroglaucin, Cinnarubin und Cinnalutein.

Auch aus den Chromatogrammen geht deutlich hervor, daß die Pigmente von *D. cinnabarina* sehr typisch sind und z. T. bei Dermocyben noch nicht angetroffen wurden (vgl. Abb. 8). In der oberen Chromatogramm-Hälfte fallen zwei gelbe, in der unteren zwei intensiv orangefarbene und daneben schwächere Pigmentzonen auf. Der gelbe Bereich bei Rf 0,95 rührt nicht von Emodin her, sondern von Physcion (+ Erythroglaucin). Gelb Nr. 9 ist vermutlich mit Fallacinol zu identifizieren. Allerdings kann auch angenommen werden, daß Fallacinol mit Physcion zusammenfällt und dann Nr. 9 auf ein Glykosid zurückzuführen ist. Der kräftig orange Fleck Nr. 13 kann als Cinnarubin aufgefaßt werden, die in diesem Bereich auftretenden gelben Zonen als Cinnalutein bzw. als Endocrocin. Die bei Rf 0,26 aufscheinende gelb-orange Zone könnte mit einer gebundenen Form von Cinnarubin-Cinnalutein im Zusammenhang stehen.

Verteilung der Pigmente im Fruchtkörper

Wie die Farbstoffe auf die Fruchtkörperpartien der einzelnen Dermocyben verteilt sind, ist in Tab. 4 dargestellt. Obwohl zur Erforschung der Verteilung der Farbstoffe im Pilz quantitatives Arbeiten genauer und aufschlußreicher wäre, kann dennoch zumindest für einige Pigmente angegeben werden, wo sie in erster Linie im Pilz auftreten. Das angebliche "Anthranol" der Arten aus der Sektion *Dermocybe* ist vorwiegend in Stiel- und Hutfleisch zu finden, kaum in Huthaut und Lamellen.

Dermocybin/Dermocybinglykosid kommen bei *D. semisanguinea* und *D. phoenicea* zum größten Teil in den Lamellen vor, scheinen bei letzterer allerdings auch in den übrigen Hutpartien, also wohl hauptsächlich in den Velumfasern, vertreten zu sein.

Keine wesentliche Beschränkung auf bestimmte Fruchtkörperteile ist für Endocrocin und Dermolutein anzunehmen.

Die Konzentration von Dermorubin scheint bei einigen Arten (*D. semisanguinea, D. malicoria, D. cinnamomeolutea, D. palustris*) in den einzelnen Pilz-Partien verschieden zu sein.

Für Rosa Nr. 22 könnte aus den Chromatogrammen gefolgert werden, daß es bei den Arten der Sektion *Dermocybe* zum Großteil in den Velumfasern von Hut und Stiel lokalisiert ist.

5-Cl-Dermorubin schließlich dürfte ebenfalls in erster Linie in Stiel und Huthaut zu finden sein.

Aus Materialmangel konnten nicht von allen in dieser Arbeit behandelten Dermocyben Untersuchungen über die Pigmentverteilung durchgeführt werden. *D. cinnabarina* und *D. sanguinea* sind in Tab. 4 nicht angeführt, da hier die Farbstoffe im ganzen Pilz mehr oder weniger gleich verteilt sind.

Was die hier untersuchten Arten betrifft, konnte nicht mit starken Extrakt-Konzentrationen gearbeitet werden, da gerade Huthaut und Lamellen relativ kleine Anteile eines Fruchtkörpers darstellen. Andererseits aber mußte geachtet werden, die Extrakte aller Fruchtkörper-Teile ungefähr gleich konzentriert herzustellen, um nicht z. B. einen stark konzentrierten Stiel-Extrakt mit einem schwach konzentrierten Huthaut-Extrakt vergleichen zu müssen. Aus diesem Grund scheinen auf den erhaltenen Chromatogrammen nicht alle Pigmente auf, die beim Chromatographieren der ganzen Fruchtkörper festgestellt worden waren.

Zusammenfassung und Diskussion

Die Gattung *Dermocybe* zeichnet sich durch die Gegenwart einer Anzahl von Anthrachinonpigmenten aus, deren verschieden kombiniertes Auftreten es erlaubt, die untersuchten Arten zum Teil einmalig, zum Teil zumindest ausreichend zu charakterisieren und in Artengruppen zusammenzuschließen.

Für fast alle untersuchten Arten sind sechs Pigmente kennzeichnend, nämlich Endocrocin, Dermorubin, Dermolutein und die Nr. 20, 22 und 23.

Außerhalb dieser chromatographisch erhaltenen Gattungscharakterisierung stehen einmal die Arten *D. holoxantha* und *D. carpineti*, welche - abgesehen von noch nicht sicher identifizierten Zonen - nur Endocrocin und Nr. 20 enthalten. Dazu kommen *D. cinnabarina* einerseits, welche eine von den übrigen Dermocyben etwas abweichende Pigmentgarnitur besitzt (neben Endocrocin und Physcion: Fallacinol, Erythroglaucin, Cinnarubin, Cinnalu-

tein), andererseits *D. anthracina* mit Endocrocin, Dermorubin und Dermolutein und außerdem mit einigen leuchtend fluoreszierenden Substanzen.

Für die meisten *Cinnamomei* gilt, daß die oben angeführten sechs Pigmente in jeweils verschiedenen Konzentrationen auftreten; als zusätzliches und gerade dieser Artengruppe eigenes Pigment wäre das angebliche "Anthranol" anzuführen.

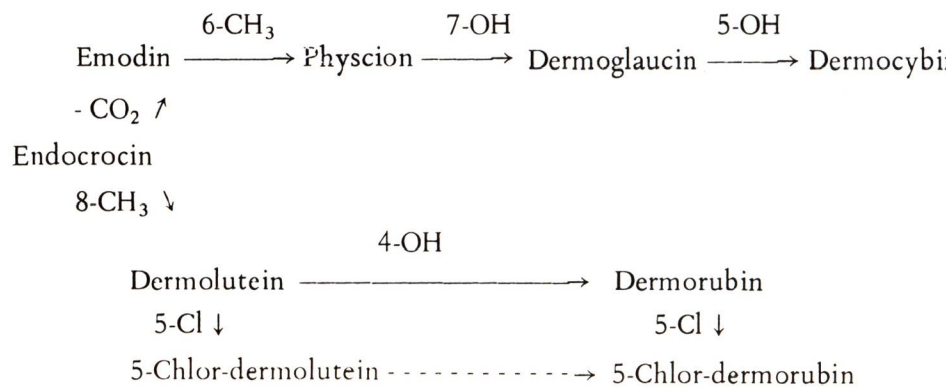
D. malicoria läßt sich durch ein - zu den gattungscharakteristischen Pigmenten kommendes - Auftreten von Emodin/Emodinglykosid und Physcion herausstellen.

Für die *Sanguinei* sind vor allem Dermocybin/Dermocybinglykosid, Dermoglaucin und 5-Chlor-Dermorubin typisch. Die Gegenwart von Emodin/Emodinglykosid und Physcion grenzt *D. sanguinea* und *D. punicea* von *D. semisanguinea* und *D. phoenicea*, wo diese Pigmente nicht (oder nur sehr schwach) vorkommen, ab; die Intensität des Dermoglaucin-Auftretens ermöglicht es, *D. punicea* von *D. sanguinea* und *D. phoenicea* von *D. semisanguinea* abzutrennen.

Die - hier zusammenfassend dargelegten - Ergebnisse zeigen, daß für den Großteil der untersuchten Arten der charakteristische Pigmentbestand als ein systematisches Merkmal verwendet werden kann. Allein von der Beurteilung der Chromatogramme her gelingt es z. T., Arten und Sektionen in Übereinstimmung mit der Klassifizierung nach makro- und mikroskopischen Gesichtspunkten zu charakterisieren und zu umgrenzen.

Die Tatsache, daß gerade Endocrocin bei allen untersuchten Arten gefunden wurde, wird durch neueste Untersuchungen Steglichs (1969) erklärt. Danach wird Endocrocin als Ausgangspigment angesehen, von welchem sich die anderen Farbstoffe ableiten lassen. Dabei entsteht ein Teil der Pigmente direkt durch Methylierung und Hydroxylierung des Endocrocins, ein Teil erst nach erfolgter Dekarboxylierung von Endocrocin.

Steglich legt dies in folgendem Biogenese-Schema dar:



Es scheint somit, daß der Großteil der Arten der Sektion *Dermocybe*, welche meist nur die Anthrachinon-carbonsäuren allein enthalten, nur den erstgenannten Weg beschreiten können, während bei den meisten Sanguinei (ausgenommen *D. cinnabarina* und *D. anthracina*) alle beiden Wege vorhanden sein dürften.

Wenn - wie M o s e r der Auffassung ist - diejenigen Dermocyben, die nur Endocrocin und zusammen mit diesem nur sehr wenige Pigmente besitzen, primitiver sind im Vergleich zu Arten mit eher zahlreichen Farbstoffen, dann könnte dies hier am ehesten für *D. holoxantha, D. carpineti* und vielleicht für Formen von *D. palustris* und *D. cinnamomeolutea* zutreffen.

Literatur

BIRKINSHAW, J. H. und R. GOURLAY (1961) - The Structure of Dermocybin. Biochem. J. *80*,387

GABRIEL, M. (1960a) Pigments des Cortinaires des groupes Cinnamomei et Sanguinei. Bull. Soc. Myc. Fr. *76*, 208-215

GABRIEL, M. (1960b) - Deuxième contribution à la connaissance de la pigmentation des Cortinaires des groupes Sanguinei et Cinnamomei. Ann. Univ. Lyon 11-12, 67-76

GABRIEL, M. (1961) - Troisième contribution à l'etude des pigments des groupes Sanguinei et Cinnamomei. Bull. Soc. Myc. Fr. 77, 262-272

GABRIEL, M. (1965) - Contribution à la Chimiotaxinomie des Agaricales. Pigments des Bolets et des Cortinaires. Thèses, Lyon

GRUBER, I. (1969) - Anthrachinonfarbstoffe und Fluoreszenzerscheinungen in den Gattungen *Dermocybe* und *Cortinarius* und Versuch ihrer Auswertung für deren Systematik. Diss. Innsbruck

GRUBER, I., M. MOSER (1969) - Dermocybe holoxantha spec. nov., ein gelbhütiger Hautkopf. Zeitschr. f. P. 1/2, 75-79

KÖGL, F., J. POSTOWSKY (1925) - Über die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes (*Dermocybe sanguinea* Wulf.). Ann. Chem. *444*, 1

KÜHNER, R. (1949) - Remarques sur quelques caracteres microscopiques habituellement négligés des Cortinaires et particulièrement sur la localisation de leurs substances colorées. Bull. Soc. Natur. Oyonnax, *3*, 1-8

KÜHNER, R. (1960) - Notes descriptives sur les Agarics de France. Bull. Soc. Linn. Lyon, *2*, 260-266

LÖSEL, W. F. (1966) - Über natürlich vorkommende Anthrachinonfarbstoffe. Diplomarbeit. München

MOSER, M. (1952) - Die Gattung Cortinarius Fr. (Schleierlinge) in heutiger Schau. Zeitschr. f. P., *11*, 1-10

MOSER, M. (1967) - Basidiomyceten II. Teil; Die Röhrlinge und Blätterpilze. Fischer Verlag, Stuttgart

STEGLICH, W., V. AUSTEL (1966) - Die Struktur des Dermocybins und Dermoglaucins. Tetrahedron Letters, *26*, 3077-3079

STEGLICH, W., W. LÖSEL, V. AUSTEL (1969) - Anthrachinonpigmente aus *Dermocybe sanguinea* (Wulf. ex Fr.) Wünsche und *D. semisanguinea* (Fr.) Chem. Ber. 102, 4104-4118

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift für Pilzkunde

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: 36_1970

Autor(en)/Author(s): Gruber Ilse

Artikel/Article: ANTHRACHINONFARBSTOFFE IN DER GATTUNG DERMOCYBE UND VERSUCH IHRER AUSWERTUNG FÜR DIE SYSTEMATIK 95-112