

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

CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE
VON FARBMERKMALEN DER BOLETALES
UND ANDERER MAKROMYZETEN AUF DÜNNSCHICHTEN

Von

A. Bresinsky und P. Orendi

Die hier vorgelegte Arbeit ist durch eine Sachbeihilfe der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT an den einen von uns (Bresinsky) ermöglicht worden. Einleitende Untersuchungen, insbesondere zur Methodik, konnte der eben erwähnte Mitautor am Biologiedepartment der Purdue University, Lafayette, USA, mit der Unterstützung von Prof. Dr. H. Koffler (head of the department) und mit der Hilfestellung von Prof. Dr. H. Floß während eines Gastaufenthaltes durchführen. In München, wo die Arbeit an der Botanischen Staatssammlung fortgesetzt wurde, war es vor allem Herr Dr. W. Steglich, Institut für Organische Chemie der TH, welcher durch wertvolle Ideen und methodische Hilfe unsere Untersuchungen förderte. Allen Genannten sowie Herrn Dr. C. Zehnder, Institut für Systematische Botanik München, sei für die gewährte Unterstützung, Frau B. Heinrich für technische Assistenz bestens gedankt.

Mit der Vervollkommnung und Vereinfachung chemischer Untersuchungsmethoden und mit der steigenden Bedeutung, welche die Produkte und Vorgänge des Stoffwechsels für das Verständnis biologischer Probleme gewonnen haben, ist in letzter Zeit mehr und mehr das chemische Merkmal für die Erforschung von Verwandtschaftszusammenhängen in Untersuchungen und Diskussionen einbezogen worden (z. B. Hegnauer 1962, Merxmüller 1967). Man hat dabei freilich schon früh erkannt, daß chemische Merkmale nicht höher zu bewerten sind als morphologische (z. B. Davis und Heywood). Denn diese wie jene sind als Teile eines Ganzen nur Elemente einer "overall similarity"; sie unterliegen in gleicher Weise der Konvergenz, und es tauchen damit in beiden Merkmalskategorien Probleme der Analogie und Homologie auf. Weder haben chemische Merkmale, wenn man einmal von der Organisationsstufe der Bakterien und von den Hefen absieht, bisher bestehende systematische Ordnungsversuche wesentlich beeinflussen können, noch sind unsere Einblicke in phylogenetische Zusammenhänge entscheidend vertieft worden. Chemische Merkmale sind somit im Hinblick auf die systematische Gruppierung den morphologischen Kennzeichen gleichwertig, aber unbeschadet dessen erlangen sie dort besondere Bedeutung, wo für eine Systematisierung morphologische Eigenschaften in nicht genügender Anzahl zur Verfügung stehen. Dies gilt in besonderem Maße für die Pilze wegen der relativen Armut und großen Plastizität morphologischer Merkmale in vielen ihrer Taxa. Bei den Großpilzen z. B. wird schon

seit den Anfangszeiten der Bemühungen um eine systematische Ordnung dieser Mangel an morphologischen Charakteristika ausgeglichen durch Merkmale wie Geruch, Geschmack, Farbnuancen und selbst die Eßbarkeit oder Giftigkeit spielt für die Sippenunterscheidung eine große, naturgemäß auch praktische Rolle; es sind dies alles Qualitäten, deren chemische Natur ebenso wenig zu leugnen ist wie die der Farbreaktionen auf bestimmte Reagenzien. Gerade im Bereich solcher chemischen Merkmale von Großpilzen ist es sehr wünschenswert, die Zahl verwendbarer Kriterien zu erhöhen und nur vage definierte Eigenheiten genauer zu analysieren und zu präzisieren.

Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen haben wir damit begonnen, die Farben von Großpilzen, insbesondere diejenigen der *Boletales* im Hinblick auf ihre Pigmentkomponenten zu analysieren und die gefundenen Ergebnisse in einer ersten taxonomischen Wertung zu würdigen. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß es schon als Fortschritt zu werten ist, wenn man nicht einfach eine Farbe, z. B. "gelb" oder "rot" als Merkmal nennt, sondern auch Kenntnisse darüber beibringt, durch welcherlei verschiedene, chromatographisch trennbare Pigmentkomponenten der Merkmalskomplex der Farbe zustande kommt.

Für die Analyse von Pilzfarben bietet sich die Chromatographie als geeignete Methode an, insbesondere, wenn man sie mit weiteren Testen und mit spektroskopischen Untersuchungen kombiniert. Die sich daraus ergebenden Informationen können allerdings nur einen ersten Anhaltspunkt bieten, wenn sie nicht zur Kenntnis der chemischen Strukturen führen. Für vergleichend mykochemische Arbeiten ist man daher auf Testsubstanzen angewiesen. Im Falle der von uns vornehmlich untersuchten *Boletales* wurde eine Bearbeitung auf einer größeren vergleichenden Basis ermöglicht durch die Forschungen von *Steglich* und Mitarb. (unter ihnen besonders *Furtner*), welche Kenntnisse über die chemische Struktur einiger Pigmente der *Boletales* erbrachten. Es handelt sich hierbei im einzelnen um die Pulvin säurederivate *Variegatsäure* (erstmal isoliert und aufgeklärt durch *Edwards* und Mitarb.), sowie um *Variegatorubin*, *Xerocom-* und *Gomphidsäure*.

Die typische Blauverfärbung einiger Vertreter der *Boletales* hat bereits *Boehm* (1885) zu ersten chemischen Untersuchungen veranlaßt. Sein aus *Boletus luridus* isoliertes, *Luridussäure* genanntes Präparat wurde für die rote Färbung der Röhrenmündungen und der Stielrinde verantwortlich gemacht und ist nach *Steglich*, *Furtner* und *Prox* mit verunreinigter *Variegatsäure* identisch. Auch *Kögl* und Mitarbeiter (1935) beschäftigten sich mit dem blauenden Prinzip der *Boletales*; sie schrieben den Farbumschlag einem als *Boletol* bezeichneten Anthrachinonderivat zu. *Steglich*,

Furtner und Prox konnten nachweisen, daß die Kögl'schen Untersuchungen nicht reproduzierbar sind. Weder kommt das beschriebene Anthrachinonderivat in *Boletales* vor, noch kann es zu einer blau gefärbten Verbindung oxydiert werden. Vielmehr sind es die schon genannten Pulvinsäurederivate, die im nicht-oxydierten Zustande viele der gelben Farbtöne sowie unter Einwirkung von Oxydasen die Blauverfärbung bedingen.

Ziel unserer eigenen Arbeit war es, die Verbreitung dieser Pigmente innerhalb der *Boletales* zu studieren. Vom taxonomischen Gesichtspunkt lassen sich mit diesen und ähnlichen Untersuchungen einige Fragen verknüpfen.

1. Werden die *Boletales* durchgehend durch alle drei, durch zwei oder eines der genannten Pigmente charakterisiert? Streng genommen kann diese Frage nur dann erschöpfend beantwortet werden, wenn man gleichzeitig das Fehlen dieser Pigmente in den anderen Großpilzgruppen nachweisen kann. Dies soll zumindest für einige herausgegriffene Beispiele in dieser Arbeit geschehen.
2. Ergeben sich innerhalb der *Boletales* Gruppierungen auf Grund der Pigmentzusammensetzung? Diesen Hauptfragen lassen sich einige weitere Fragen von mehr methodisch-praktischer Bedeutung anschließen.
3. Erhalten sich die in Frischmaterial von *Boletales* beobachteten Pigmente auch im Herbarmaterial?
4. Welche Pilze kommen für weitere vergleichende Forschungen als Testmaterial unter definierten Bedingungen der Aufarbeitung in Frage?

Material

Die während der Pilzsaison gesammelten Frischpilze wurden in einer Tiefkühltruhe für die späteren Untersuchungen konserviert. Für die Mithilfe bei der Beschaffung von Pilzen sei gedankt den Teilnehmern einer Studententagung im oberen Ötztal (Leitung: Prof. Dr. M. Moser) sowie den Herren A. Einhellinger, E. Garnweidner, A. Neuner, J. Stangl und Dr. W. Stiglich. Belegmaterial der untersuchten Arten wurde teilweise in der Botanischen Staatssammlung München hinterlegt.

Methoden

Extraktion der Farbstoffe: Die tiefgefrorenen Fruchtkörper wurden je nach Menge in einem Mörser oder Küchenmixer mit heißem Äthanol unter Zugabe einiger Tropfen 1n HCl extrahiert; dadurch konnte eine oxydative Blauverfärbung der Fruchtkörper verhindert werden. Wenn in Einzelfällen einem anderen Extraktionsmittel der Vorzug gegeben wurde, so

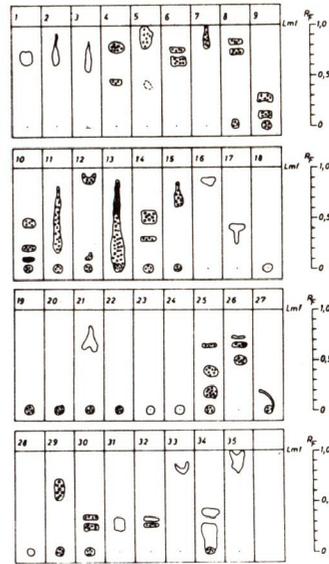
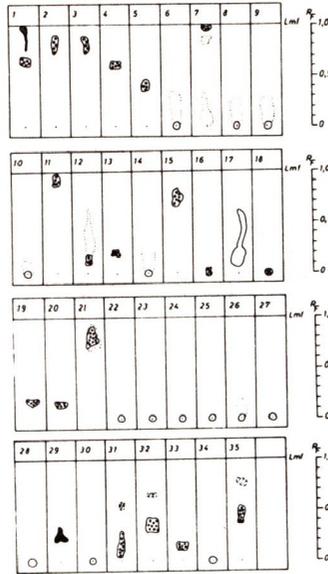
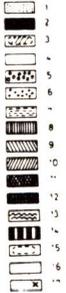


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 3

Abb. 1: Schlüssel für die Farbsymbole in den Abbildungen der Chromatogramme

- | | |
|---|--|
| 1 = Xerocomsäure (gelb) | 2 = Variegatsäure |
| 3 = Variegatorubin (rostrot bis rötlich) | 4 = gelb, dottergelb |
| 5 = zitronengelb | 6 = orange, ockergelb |
| 7 = senffarben | 8 = sandfarben |
| 9 = gelbbraun | 10 = bräunlich, braun |
| 11 = grauviolett, braunviolett, violett | 12 = lindgrün |
| 13 = graugelb | 14 = rot |
| 15 = nur im UV-Licht aufscheinende Bande | 16 = rötlich, oder in UV ₂₅₄ rötlich violetter Fleck (Abb. 2) |
| 17 = Pigmentbande des Typs E, d.h. mit konz. Schwefelsäure violett oder blau verfärbend (Tüpfelplatte!) | |

Abb. 2: Extrakt von *Suillus variegatus* auf kieselgelbeschichteten Objektträgern in Testreihen verschiedener Laufmittel (Nummern verweisen auf das Laufmittel, siehe Tab. 1). In UV₂₅₄ aufscheinende Zonen (rotviolett) sind punktiert.

Abb. 3: Extrakt von *Pycnoporus cinnabarinus* im Laufmitteltest; nähere Erläuterung in Abb. 2.

ist dies jeweils vermerkt worden. Der Äthanolextrakt wurde zentrifugiert bzw. filtriert und im Rotationsverdampfer zur Gänze eingengt. Nach Eindampfen der Lösungen konnte der Rückstand in heißem Wasser aufgenommen, filtriert und nach Ansäuern mit 1n HCl im Scheidetrichter mit Essig-

Tabelle 1: Die bei der dünnschichtchromatographischen Trennung verwendeten Laufmittel

1a) Butanol/Eisessig/Wasser	1:5:2
1) Butanol/Eisessig/Wasser	8:2:2
2) Methanol/Eisessig	3:1
3) Methanol/Eisessig	3:2
4) Isoamylalkohol/Pyridin/Wasser	6:4:3
5) Phenol/Wasser	8:2
6) Chloroform/Aceton	13:7
7) Aceton/Wasser	6:1
8) Chloroform/Methanol	9:1
9) Chloroform/Methanol/Benzol	9:1:1
10) Chloroform/Eisessig	19:1
11) Wässrige Phase von Essigester/Aceton/Wasser	5:3:5
12) Essigester/Aceton/Wasser	5:3:5 (im Scheidetrichter)
13) Äthanol/Ammoniak	10:0,1
14) Benzol/Dioxan/Eisessig	18:5:0,8
15) Benzol/Methanol	2:8
16) Benzol/Methanol/Eisessig	9:1,6:0,8 (Scheidetrichter)
17) Benzol/Methanol	2:1
18) Benzol	
19) Benzol/Ameisensäure	8:2 (Scheidetrichter)
20) Benzol/Ameisensäure	7:3 (Scheidetrichter)
21) Benzol/Methanol	1:19
22) Benzol/Methanol	19:1
23) Benzol/Petroläther	3:1
24) Benzol/Chloroform	1:1
25) Benzol/Chloroform/Eisessig	1:19:1
26) Benzol/Chloroform/Eisessig/Methanol	1:19:1:1
27) Benzol/Essigester	20:1
28) Benzol/Petroläther	1:1
29) Äthanol/Ammoniak/Petroläther	20:0,2:1
30) Benzin/Aceton/Chloroform	5:5:4
31) Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure	65:25:20
32) Toluol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure	5:4:1
33) Isopropanol/Wasser/Essigester	2:1:6
34) Äther/Benzol/Chloroform	3:1:1
35) Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure	35:50:15

ester ausgeschüttelt werden. Die Wasserphase war meist nur noch schwach gefärbt und wurde verworfen, die Esterphase mit wasserfreiem Natriumsulfat ca. 10 min. getrocknet, filtriert, erneut eingedampft und der Pigmentrückstand mit Aceton oder Essigester aufgenommen.

Dünnschichtchromatographie: Die Extrakte wurden im Hinblick auf die beste Trennwirkung auf beschichteten Objektträgern in einer Reihe von 35 Laufmitteln getestet, deren jeweilige Zusammensetzung der Tabelle 1 zu entnehmen ist. Als Trägerstoff auf Objektträgern und

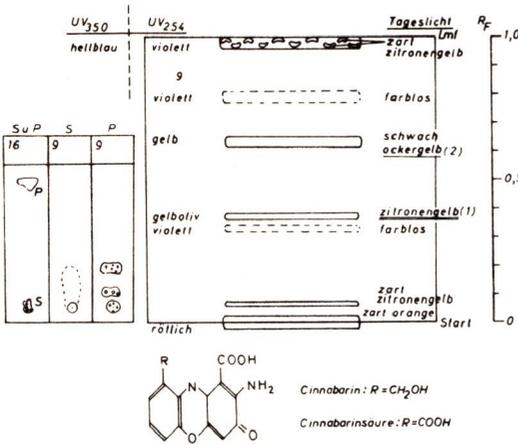


Abb. 4

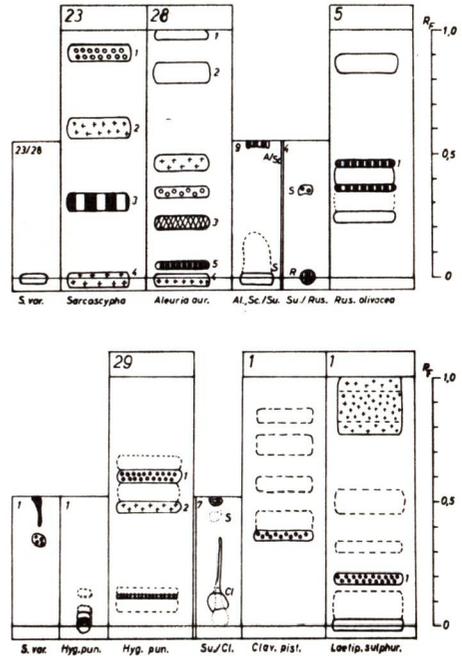


Abb. 5

Abb. 4: Dünnschichtchromatogramm eines Aceton-Extraktes von *Pycnoporus cinnabarinus* im Laufmittel Nr. 9 = Chloroform/Methanol/Benzol 9:1:1. Hauptpigmente 1 und 2 jeweils unterstrichen. Linke Nebenfigur: Vergleich der Extrakte von *Suillus variegatus* (S) und *Pycnoporus* (P) in den Laufmitteln 16 und 9; im Falle von Nr. 16 sind zwei verschiedene Tests übereinander gezeichnet.

Unten: Formeln von Cinnabarin und Cinnabarin säure, den beiden Hauptpigmenten von *Pycnoporus*.

Abb. 5: Dünnschichtchromatographische Auftrennung von verschiedenen Pilzfarbstoffen im Vergleich zur Chromatographie von *Suillus variegatus* (Variegat säure).

Oben: *Suillus variegatus* (S. var.), *Sarcoscypha coccinea*, *Aleuria aurantia*; Verhalten von *Aleuria* (A), *Sarcoscypha* (Sc) und *Suillus* (S) im Laufmittel 9; Verhalten von *Suillus* (S) und *Russula olivacea* in Laufm. 4; *Russula olivacea*.

Unten: *Suillus variegatus* (S. var.), *Hygrocybe punicea* (Hyg. pun.); Verhalten von *Suillus* (S) und *Clavariadelphus* (Cl) in Laufm. 7; *Clavariadelphus pistillaris* (Clav. pist.), *Laetiporus sulphureus* (vgl. auch Tab. 4). Die Ziffern links oben weisen auf das Laufmittel (Tab. 1) hin; die Numerierung der Pigmentbanden schafft einen Bezug zu den Spektren der Abb. 9, 10, 11 und zu den Absorptionsmaxima in Tab. 2.

Platten diente Kieselgel HF₂₅₄ nach S t a h l (Fa. Merck), das in Chloroform (oder Methanol) suspendiert aufgetragen wurde. So war eine erste Orientierung über das Verhalten der Extrakte in einer größeren Zahl von Laufmitteln möglich, und man konnte ersehen, unter welchen Bedingungen es zu

einer Auftrennung in mehrere Teilkomponenten kam, bzw. ob der Extrakt am Start blieb oder der Front folgte. Als Beispiele für derartige Versuche seien die Untersuchungen mit Extrakten von *Suillus variegatus* (Abb. 2) und *Pycnoporus cinnabarinus* (Abb. 3) demonstriert. Das Laufmittel mit dem besten Auftrennungsergebnis im Objektträgerversuch wurde für die Chromatographie auf 18 X 18 cm großen Kieselgelplatten verwendet. Die 0.25 mm dicke Schicht wurde nach den üblichen Vorschriften aufgetragen (Stahl) mit dem Desaga-Aufstreichgerät. Um die Pigmente verschiedener Pilze besser vergleichen zu können, wurden die Extrakte in überlappender Weise aufgetragen (vgl. Abb. 12).

Charakterisierung und Identifizierung der Pigmente: Zur Bestimmung der Pigmente wurden Testsubstanzen verwendet, die zusammen mit dem Extrakt auf den Startbereich der Chromatogramme aufgetragen wurden. An Testsubstanzen standen zur Verfügung: Atromentin, Polyporsäure (aus *Hapalopilus nidulans*), Pulvinsäure, Variegatsäure, Xerocomsäure, Atromentinsäure. Das Trennverhalten dieser Stoffe in unserem Laufmittel Nr. 31 geht aus der Abb. 6 hervor. Die rötliche Bande (C), welche in Verbindung mit Variegatsäure auftritt, fehlte bei der Auftrennung eines Gemisches der Testsubstanzen, weil sie hierbei offensichtlich durch Atromentinsäure überlagert wird.

Sprühreagenzien, Tüpfelreaktionen: Die Pigmentbanden auf den Chromatogrammen können mit Reagenzien farblich verändert und damit besser sichtbar gemacht werden.

Als Sprühreagenzien dienten: FeCl_3 in Methanol (1g gelöst in 90 ccm Methanol) - einige Körnchen $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogenkarbonat vermischt - 20%ige Lösung von KOH in Methanol - Kartoffelpreßsaft. Sehr aufschlußreich waren

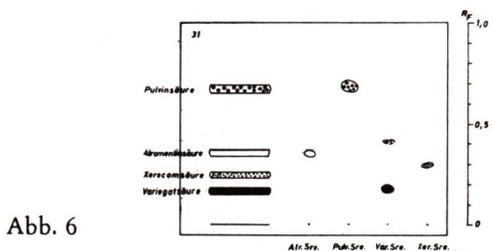


Abb. 6

Abb. 6: Vergleichschromatogramm der verwendeten Testsubstanzen in Laufmittel 31 (Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure 65:25:20); links im Gemisch, rechts einzeln aufgetragen.

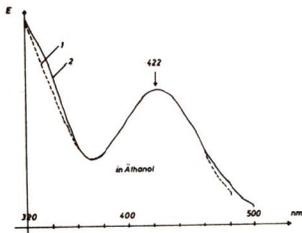


Abb. 7

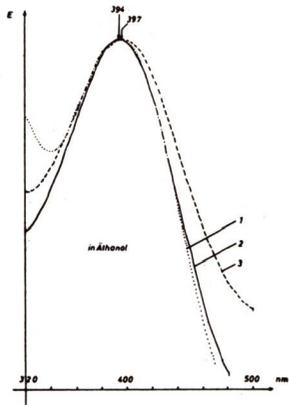


Abb. 8

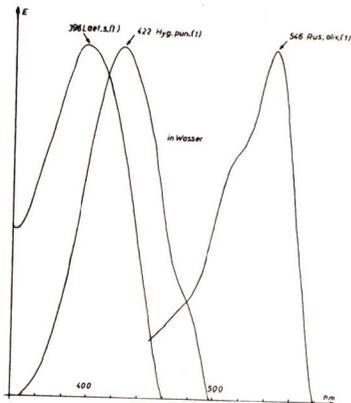


Abb. 11

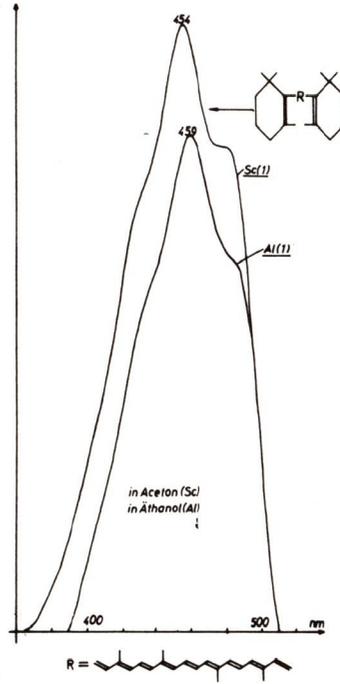


Abb. 9

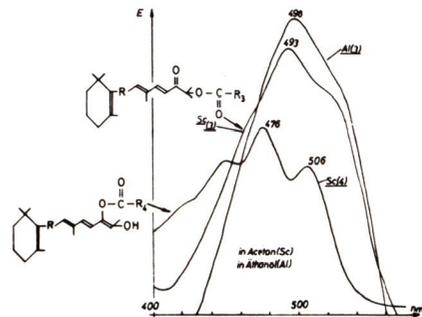
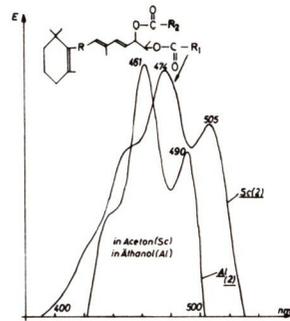


Abb. 10

R_1, R_2, R_3 = unbekannt, $R_3 = \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 -$

Tüpfelreaktionen. Die von der Dünnschichtplatte abgekratzten Pigmentbanden wurden auf einer Tüpfelplatte mit verschiedenen Reagenzien versetzt. Die dabei vielfach auftretenden, sehr charakteristischen Verfärbungen waren vor allem für die Abgrenzung des Farbstofftyps E wichtig.

Die für die Tüpfelreaktionen verwendeten Reagenzien waren: - konzentrierte Schwefelsäure, - $K_3(Fe(CN)_6)$ in gesättigter Lösung von $NaHCO_3$, - $FeCl_3$ in Methanol.

Spektr o s k o p i s c h e U n t e r s u c h u n g e n: Im Anschluß an die chromatographische Auftrennung wurde das Absorptionsspektrum von eluierten Pigmentbanden im sichtbaren Bereich aufgenommen, um weitere Hinweise auf die Identität oder Verschiedenheit von Pigmentbanden zu erhalten. In jenen Fällen, wo die Banden besonders scharf getrennt und intensiv gefärbt waren, wurden eine Komponente oder mehrere gesondert voneinander mit Hilfe eines Spatels von der Platte gekratzt und in Äthanol (*Boletales*) oder in einem anderen geeigneten Lösungsmittel aufgenommen. Nach Reinigung der Lösung durch Zentrifugieren wurde das Absorptions-

Abb. 7: Absorptionsspektren der Hauptpigmente ($R_f = 0.29$) zweier *Leccinum*-Arten, gemessen im sichtbaren Bereich gegen Äthanol.

- 1 = *L. aurantiacum*
- 2 = *L. scabrum*

Abb. 8: Absorptionsspektren von Hauptpigmenten der Gattung *Suillus*.

- 1 = *S. granulatus* (Hauptpigment E, $R_f = 0.14$)
- 2 = *S. plorans* (Hauptpigment Variegatsäure)
- 3 = *S. variegatus* (Hauptpigment Variegatsäure)

Die Chromatogramme in Abb. 13 zeigen die Auftrennung der Hauptpigmente

Abb. 9 bis 11: Absorptionsspektren einiger Pigmentbanden nach ihrer chromatographischen Auftrennung aufgenommen (vgl. auch Abb. 5 und Tab. 2)

Abb. 9: Absorptionsspektrum der Pigmentbande 1 jeweils von *Sarcoscypha* (Sc_1) und *Aleuria aurantia* (Al_1). Nach A r p i n et al. 1967 wird diese Bande bei *Sarcoscypha* von β -Karotin gebildet (Formel wurde eingezeichnet); Al_1 = wahrscheinlich ebenfalls β -Karotin; Lit. 38.

Abb. 10 oben: Pigmentbande 2 von *Sarcoscypha* (Sc_2) = Plectaniaxanthin - 1' - 2' - Diester (s. Formel), Lit. 1 und von *Aleuria* (Al_2) = ? γ -Kerotin, Lit. 38.

Unten: Pigmentbande 3 von *Sarcoscypha* (Sc_3) = 2' - Dehydro-Plectaniaxanthin - 1' - Ester (s. Formel) und von *Aleuria* (Al_3) = ? Plectaniaxanthinderivat. Lit. 1 und 38. Bande 4 von *Sarcoscypha* (Sc_4) = Plectaniaxanthin - 2' - Ester (s. Formel) und Plectaniaxanthin. Lit. 1. Chromatogramme, von denen die Pigmente eluiert wurden, in Abb. 5 oben dargestellt.

Abb. 11: Absorptionsspektrum der Hauptpigmentbande 1 (siehe Abb. 5 unten) von *Laetiporus sulphureus* (Laet. s.), *Hygrocybe punicea* (Hyg. pun.) und *Russula olivacea* (Rus. oliv.).

Tab. 2: Absorptionsmaxima von Extrakten und Pigmentbanden

Spalte (1) = Maximum des Gesamtextrakts in nm; Spalte (2) = Maximum des Hauptpigments und soweit meßbar der Nebenpigmente in nm; Spalte (3) = Identifizierter oder als Hauptpigment bekannter Farbstoff; Hinweise auf Abbildungen von Chromatogrammen und Spektren.

	(1)	(2)	(3)
BOLETALES :			
<i>Boletus erythropus</i>	420	398	Variegatsäure; Lit. 8, 32
<i>Boletus luridus</i>	406	398	Variegatsäure; Abb. 12
<i>Suillus granulatus</i>	407	394	Farbst. gr. E; Abb. 8, 13
<i>Suillus grevillei</i>	388	394	Farbst. gr. E; Abb. 13
<i>Suillus plorans</i>	414	394	Variegatsäure; Abb. 8, 13
<i>Suillus variegatus</i>	418	397	Variegatsäure; Abb. 8, 13
<i>Xerocomus badius</i>	399	395 (388)	Variegatsäure; Abb. 8, 13
<i>Xerocomus subtomentosus</i>	417	400	Variegatsäure; Abb. 8, 13
<i>Leccinum aurantiacum</i>	—	422	Abb. 7
<i>Leccinum scabrum</i>	—	422	Abb. 7
<i>Gomphidius glutinosus</i>	404	398	Xerocomsäure; Lit. 32, Abb. 14
ÜBRIGE			
MAKROMYCETEN :			
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i>	429 (Aceton)	434 u. 454 (1) 452 (2)	Cinnabarin und Cinnabarinsre.; Lit. 17, 18; Abb. 4
<i>Hapalopilus nidulans</i>	—	332	Polyporsre; Lit. 18
<i>Laetiporus sulphureus</i>	—	396	Abb. 5 u. 11
<i>Russula xerampelina</i>	507 u. 540 (Äthanol)	545	
<i>Russula olivacea</i>	—	546	
<i>Hygrocybe punicea</i>	450 (Aceton) 460 (Wasser)	422	
<i>Hygrocybe intermedia</i>	450 (Aceton) 476 (Wasser)	422	
<i>Hygrocybe coccinea</i>	455 (Äthanol) 475 (Wasser)	422	
<i>Sarcoscypha coccinea</i>	478 (Aceton)	454 (1) 474 u. 505 (2) 493 (3) 476 u. 506 (4)	Lit. 1; Abb. 5 u. 9-10. β -Karotine und Plectania- xanthine
<i>Aleuria aurantia</i>	463 u. 490 (Aceton)	459 (1) 461 u. 490 (2) 498 (494) (3)	β -Karotin, -Karotin, Plectanixanthinderivate, Aleurixanthin
<i>Nectria cinnabarina</i>	442 (Aceton)	470	Lit. 37, 38
<i>Hypoxyylon fragiforme</i>		347	z. T. Karotinoide

spektrum der Pigmentfraktion im sichtbaren Bereich aufgezeichnet (selbstschreibendes Spektralphotometer Beckmann, Modell DB; Herrn Prof. Dr. W. R a u danken wir für die Erlaubnis, das Gerät benutzen zu können.).

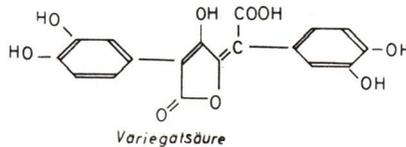
Bei den *Boletales* wurde der Gesamtextrakt gegen Wasser, das jeweilige Teilpigment gegen das Eluierungsmittel Äthanol gemessen. Für die Teilpigmente der anderen Untersuchungsobjekte gilt: *Pycnoporus cinnabarinus* gegen Chloroform, *Sarcoscypha coccinea* gegen Aceton, *Hapalopilus nidulans*

Aleuria aurantia, *Hygrocybe punicea*, *Russula olivacea*, *Laetiporus sulphureus* gegen Wasser, *Nectria* gegen Äthanol. Die Meßwerte des Gesamtextraktes werden durch das Extraktionsmittel beeinflusst. Für die *Boletales* gilt die beschriebene Extraktionsweise des Materials, für die übrigen Pilze wurde angegeben, unter welchen Extraktionsbedingungen der Meßwert des Gesamtextraktes zustande kam (vgl. Tabelle 2).

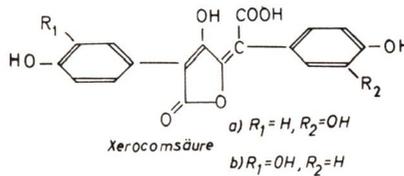
Tabellarische Zusammenstellung der typischen *Boletales*pigmente

Für die Bestimmung von *Boletales*pigmenten wurde meist das Laufmittel Nr. 31 (Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure 65:25:20) verwendet; dieses Laufmittel wird von Steglich, Furtner und Prox empfohlen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung von 49 Arten der Ordnung *Boletales* (im Sinne von Kreisel 1969) zusammengefaßt. Es konnten folgende Farbstoffgruppen gefunden werden.

A = *Variegatsäure*: Der R_f -Wert schwankt zwischen (0.12-) 0.18 und 0.20.

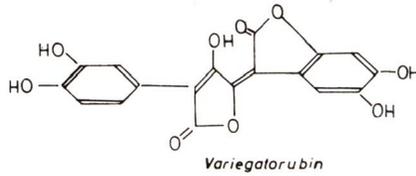


B = *Xerocomsäure*: Der R_f -Wert schwankt zwischen (0.19-) 0.23 und 0.30.

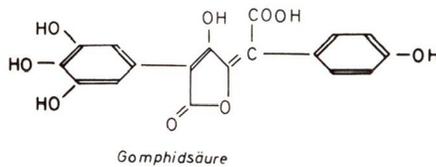


C = *Variegatorubin**: Eine rötlich gefärbte Verbindung, die mit *Variegatsäure* assoziiert auftritt. Die bei Röhrlingen vielfach vorkommende rote Färbung von Fruchtkörperteilen beruht entweder auf hochkonzentrierter *Variegatsäure* und/oder auf dem Farbstoff C, bei dem es sich nicht nur um

* Benennung und Struktur der Verbindung nach einer persönlichen Mitteilung von Dr. W. Steglich; vgl. W. Steglich, W. Furtner u. A. Prox, Z. Naturforschg. 25 b, 1970.



ein Artefakt handeln kann. Diese Annahme erfährt eine gewisse Bestätigung durch Untersuchungen an *Boletus rhodoxanthus*. Es wurden die rote Stielrinde und das gelbe Fruchtkörperfleisch getrennt aufgearbeitet und die Extrakte dünnschichtchromatographisch verglichen. In beiden Fällen zeigt sich die rote Pigmentbande des Farbstoffs C als auch Variegatsäure; daneben waren keine weiteren Pigmentbanden sichtbar. Das Vorkommen von Variegatsäure im Stielrinden-Extrakt beruht entweder darauf, daß bei der Aufarbeitung gelb gefärbte Stielteile mit abgeschält wurden oder aber auf der Tatsache, daß die rote Farbe auch durch Variegatsäure in konzentrierter Form bedingt wird. Bei Aufarbeitung des Stielrindenextraktes von *Boletus rhodoxanthus* und *B. satanoides* konnte der Farbstoff C wie folgt angereichert werden. Der im heißen Äthanol extrahierte und zur Gänze eingedampfte Pigmentextrakt wurde in heißem Wasser aufgenommen und anschließend zentrifugiert. Das sich dabei absetzende Zentrifugat löste sich in Essigester mit tieferer Farbe (a). Die überstehende Wasserphase ergab nach Ausschütteln mit Essigester + 1 n HCl eine gelbe Lösung (b). Dünnschichtchromatographisch ließ sich in Lösung b) Farbstoff A (Variegatsäure) und C (Variegatorubin), in Lösung a) jedoch nur die rötliche Bande des Farbstoffs C (Variegatorubin) nachweisen.



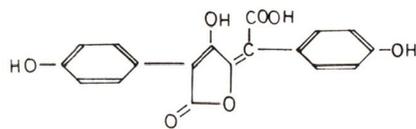
D = *Gomphidsäure*: Bei dem von uns verwendeten Laufmittelgemisch (Nr. 31) haben Variegat- und Gomphidsäure gleiche R_f -Werte. Wenn nicht gerade beide Pigmente gleichzeitig vorkommen, ist eine Unterscheidung wie folgt möglich.

- a) Tüpfelreaktion mit $K_3(Fe(CN)_6)$ in gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung
- b) NH_3 -Reaktion: Kieselgelplatte über geöffnete Ammoniakflasche halten

	a)	b)
Variegatsäure, gelb (R _f : 0.18 im Laufmittel Nr. 31)	bläulich	grau
Gomphidsäure, gelb (R _f : 0.18 im Laufmittel Nr. 31)	orange	bleibt gelb

E = *Pigmentgruppe*, die mit *konzentrierter Schwefelsäure* eine lebhaft, *violette* oder *blaue* Verfärbung zeigt. Die Kenntnis dieser charakteristischen Verfärbungsreaktion verdanken wir Herrn Dr. W. Steglich. Die Pulvin säurederivate Variegat-, Xerocom- und Gomphidsäure nehmen dagegen in Schwefelsäure keine blauen oder violetten Töne an. Die Pigmente dieser Gruppe E gehören nach den Untersuchungen von W. Steglich und H. B e s l einem neuartigen Strukturtyp an (mündl. Mitteilung).

Weitere Pigmente: Hierher fällt u. a. auch das gelegentliche Vorkommen von Atromentinsäure, die nach F u r t n e r 1969 in *Boletus erythropus*, *Boletus edulis*, *Xerocomus badius*, *Xerocomus chrysenteron*, *Gomphidius glutinosus* sowie nach S t e g l i c h (mündl. Mitteilung) in *Suillus piperatus* gefunden wird. Unsere eigenen chromatographischen Trennungen ergaben positive Nachweise von Atromentinsäure für *Boletinus cavipes*, *Xerocomus parasiticus*, *Suillus piperatus* und *Gomphidius glutinosus*.



Atromentinsäure

Tab. 3: Zusammenstellung der gefundenen Pigmente
im Bereich der Boletales

Fam. Boletaceae:	A	B	C	D	E	weitere Pigmente
<i>Boletoideae:</i>						
<i>Pulveroboletus lignicola</i>	+	—	+	—	—	+
<i>Boletus calopus</i>	+	—	+	—	—	+
<i>Boletus edulis</i>	+	—	+	—	—	—
<i>Boletus erythropus</i>	+	?	+	—	—	—
<i>Boletus junquilleus</i>	+	—	+	—	—	—
<i>Boletus pinicola</i>	(—	—	—	—	—)	(—)
<i>Boletus pulverulentus</i>	+	—	+	—	—	—
<i>Boletus radicans</i>	+	—	+	—	—	+
<i>Boletus rhodoxanthus</i>	+	—	+	—	—	—
<i>Boletus satanoides</i>	+	—	+	—	—	—

	A	B	C	D	E	weitere Pigmente
<i>Leccinum aurantiacum</i>	-	-	-	-	-	+
<i>Leccinum griseum</i>	-	-	-	-	-	+
(<i>Leccinum oxydabile</i>)	(-	-	-	-	-)	(-)
<i>Leccinum scabrum</i>	-	-	-	-	-	+
<i>Tylophilus felleus</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Gyrodontoideae:</i>						
(<i>Gyroporus castaneus</i>)	(-	-	-	-	-)	(-)
<i>Gyroporus cyanescens</i>	-	-	-	-	+	+
<i>Gyrodon lividus</i>	+	-	+	-	-	-
<i>Xerocomoideae:</i>						
<i>Phylloporus rhodoxanthus</i>	+	-	+	-	-	-
<i>Xerocomus badius</i>	+	+	+	-	-	-
<i>Xerocomus chrysenteron</i>	+	(+)	+	-	-	-
<i>Xerocomus cf. moravicus</i>	+	-	+	-	-	+
<i>Xerocomus parasiticus</i>	+	+	+	-	-	+
<i>Xerocomus subtomentosus</i>	+	-	+	-	-	+
<i>Suilloideae:</i>						
<i>Boletinus cavipes</i>	+	+	+	-	-	+
<i>Boletinus cavipes f. aureus</i>	+	?	+	-	-	+
<i>Suillus bovinus</i>	+	-	+	-	-	+
<i>Suillus piperatus</i>	+	+	+	-	-	+
<i>Suillus plorans</i>	+	-	+	-	-	+
<i>Suillus variegatus</i>	+	-	+	-	-	-
<i>Suillus grevillei</i>	-	-	-	-	+	-
<i>Suillus aeruginascens</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Suillus aerug. var. bresadolae</i>	-	-	-	-	+	+
<i>Suillus granulatus</i>	-	-	-	-	+	+
<i>Suillus collinitus</i>	-	-	-	-	+	+
<i>Suillus luteus</i>	-	-	-	-	+	-
<i>Suillus placidus</i>	-	-	-	-	+	+
<i>Suillus tridentinus</i>	-	-	-	-	+	+
Fam. Strobilomycetaceae:						
<i>Strobilomyces floccopus</i>	-	-	-	-	-	+
<i>Porphyrellus pseudoscaber</i>	?	?	-	-	-	+
Fam. Gomphidiaceae:						
<i>Gomphidius glutinosus</i> Stiel	-	+	-	+	-	+
<i>Gomphidius glutinosus</i> Hut	-	-	-	+	-	-
<i>Gomphidius maculatus</i> Stiel	-	+	-	+	-	+
<i>Gomphidius maculatus</i> Hut	-	?	-	-	-	+
(<i>Gomphidius roseus</i>)	(-	-	-	-	-)	(--)

	A	B	C	D	E	weitere Pigmente
<i>Chroogomphus helveticus</i>	—	+	—	—	—	+
<i>Chroogomphus rutilus</i>	—	(+?)	—	—	—	+

Fam. Paxillaceae:

<i>Paxillus atromentosus</i>	—	—	—	—	—	+ (z.B. Atromentin)
<i>Paxillus filamentosus</i>	—	—	—	—	—	+
<i>Paxillus involutus</i>	—	—	—	—	—	+
<i>Hygrophoropsis aurantiacus</i>	—	—	—	—	—	+

In Klammern wurden jene untersuchten Arten gesetzt, von denen nicht genügend oder schlecht entwickeltes Material vorlag. Im Abschnitt "weitere Pigmente" wurde ein positiver Nachweis vermerkt, wenn weitere Pigmente der Essigsäureäthylester-Phase (siehe Extraktion) chromatographisch aufzutrennen waren; eine Ausnahme bilden lediglich *Strobilomyces floccopus*, *Hygrophoropsis aurantiaca* und *Chroogomphus*, die eine nur blaß gefärbte Essigestherphase ergaben und aus denen die Hauptpigmente mit anderen Methoden extrahiert wurden.

**Bemerkungen zu einigen Chromatogrammen
aus dem Verwandtschaftsbereich der Boletales**

Falls nicht auf ein anderes Laufmittel hingewiesen wird, beziehen sich die nachstehenden Anmerkungen auf das Laufmittel Nr. 31 (Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure 65:25:20).

Boletaceae

BOLETUS Dill. ex Fr.

Boletus pinicola Vitt.

Es standen nur junge Exemplare dieser Art für unsere Untersuchungen zur Verfügung. Es ist anzunehmen, daß trotz unseres negativen Nachweises, Variegatsäure in der Röhrenschicht älterer Exemplare ausgebildet wird.

LECCINUM S. F. Gray

In der Gattung *Leccinum* tritt eine Reihe von neuen Pigmentbanden auf; keine von diesen kann den verwendeten Testsubstanzen zugeordnet werden. Variegate- und Xerocomsäure fehlen also bei den untersuchten Arten. Leider konnten wir kein Material von *L. crocipodius* erhalten; die gelbe Färbung im Hymenophor und im Fleisch könnte auf einem der bei anderen *Boletales* schon festgestellten Farbstofftypen beruhen.

Leccinum aurantiacum (Bull. ex Fr.) S. F. Gray

Hauptpigment ist eine cremefarbene Bande ($R_f = 0.29$); eine weitere rosa-farbene Bande wurde erst nach etwa 30 min sichtbar. Ein Teil des aufgetragenen Extrakts blieb am Start zurück, eine sandfarbene Bande lag bei $R_f = 0.10$. Einen Tag später war eine grünliche Bande bei $R_f = 0.25$ und eine sandfarbene bei $R_f = 0.63$ festzustellen.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: blauviolett auf Höhe des Hauptpigmentes ($R_f = 0.29$)

UV₃₅₀: grünlichblaue Färbung an der gleichen Stelle.

Leccinum scabrum (Bull. ex Fr.) S. F. Gray

Das chromatographische Muster stimmt weitgehend mit der vorigen Art überein; gemeinsame Pigmentbanden bei den R_f -Werten 0.29 (cremefarben) und 0.18 (nach etwa 30 min. rosa). Nach Lagerung von einem Tag kommt wie bei der vorigen Art eine grünliche Bande ($R_f = 0.25$). Die Absorptionsmaxima des Hauptpigmentes beider Arten ($R_f = 0.29$) stimmen überein (Abb. 7).

Leccinum griseum (Bull. ex Fr.) S. F. Gray

Die Art unterscheidet sich von den beiden vorigen auch chromatographisch: ockergelbes Hauptpigment bei $R_f = 0.49$, ein zweites hellzitronengelbes Pigment bei $R_f = 0.06$. Nach Besprühen mit $FeCl_3$ tauchen stahlblaue bzw. graublaue Banden mit den R_f -Werten von 0.31 und 0.44 auf, an der nämlichen Stelle, wo vorher hellblau fluoreszierende Zonen in UV₃₅₀ zu beobachten waren. Beim Betrachten des Chromatogramms einen Tag nach dem Sprühen zeigten sich weitere bläulich-violette Banden (R_f -Werte: 0.14, 0.18, 0.35).

TYLOPILUS Karst.**Tylopilus felleus** (Bull. ex Fr.) Karst.

Das Pigment des Rohextraktes konnte nicht aus der Wasser- in die Esterphase überführt werden; damit war auch keine befriedigende chromatographische Auftrennung möglich.

GYROPORUS Quél.**Gyroporus cyanescens** (Bull. ex Fr.) Quél.

Ein Vergleichschromatogramm mit Extrakt von *Suillus variegatus* ließ erkennen, daß Variegatsäure fehlt. Statt dessen waren zwei zitronengelbe Zonen mit den R_f -Werten 0.16 und 0.24 sichtbar. Ihre Identifizierung war weder mit Testsubstanzen noch mit Testextrakten möglich. Fruchtkörper von *G. cyanescens* zeigen an Druckstellen anfangs blaue, später grünliche Verfärbungen. Das blauende Prinzip bei den Röhrenpilzen ist demnach nicht allein an das Vorhandensein von Variegatsäure gebunden, sondern kann auch auf anderen Farbstoffen beruhen.

Sehr charakteristisch war die Tüpfelreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Die untere gelbe Bande ($R_f = 0.16$) verfärbte sich dunkelviolett bis schwarzviolett, die obere ($R_f = 0.24$) zeigte eine blaugrüne Verfärbung. Damit ergibt sich eine gewisse Parallelität zu Pigmenten einiger Suillusarten mit Banden, die ähnliche Tüpfelreaktionen ergeben, aber auf dem Chromatogramm unterschiedlich laufen.

F l u o r e s z e n z:

UV₂₅₄: rotviolett bei $R_f = 0.16$

 grauviolett bei $R_f = 0.24$

UV₃₅₀: grauviolett bei beiden R_f -Werten

Gyroporus castaneus (Bull. ex Fr.) Quél.

Der Pilz hat eine pigmentarme Trama und Röhrenschicht; der mit heißem Methanol extrahierte Hutfarbstoff ging nicht von der Wasser- in die Esterphase über. Ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich auch bei anderen untersuchten Arten, so bei *Leccinum oxydabile* und *Tylopilus felleus*.

XEROCOMUS (Bull. ex St. Amans) Quél.**Xerocomus chrysenteron** (Bull. ex St. Amans) Quél.

Die Untersuchung dieses Pilzes zeigt, daß bei der angewandten Methode und bei der Aufarbeitung einer begrenzten Materialmenge manche Verbindungen unter der Nachweisgrenze blieben. Von Steglich und Mitarb. wird in dieser Art Xerocomsäure gefunden, die in unseren Chromatogrammen nicht aufscheint.

Xerocomus parasiticus (Bull. ex Fr.) Quél.

Als Hauptpigment wurde Variegatsäure ($R_f = 0.15$) nachgewiesen, daneben bei einem R_f -Wert von 0.23 Xerocomsäure in so ausreichender Menge, daß sich dieser Pilz besonders gut als Testobjekt für den Nachweis von Variegat- und Xerocomsäure eignet. Ein weiteres gelbes Pigmentband wurde bei $R_f = 0.32$ beobachtet.

F l u o r e s z e n z:

UV₂₅₄: blauviolett bei $R_f = 0.76$

UV₃₅₀: grün bei gleichem R_f -Wert

BOLETINUS Kalchbr.**Boletinus cavipes** (Opat.) Kalchbr.

Variegatsäure und Xerocomsäure sind vorhanden und lassen sich gut trennen. Auch diese Art ist als Testpilz für die beiden genannten Verbindungen besonders gut geeignet (R_f -Wert = 0.14 und 0.22).

F l u o r e s z e n z:

UV₂₅₄: rotviolette Banden bei den R_f -Werten von 0.27, 0.37 und 0.64

UV₃₅₀: blaugüne Bande bei R_f -Wert von 0.69

Boletinus cavipes f. aureus (Rolland) Sing.

Die Hutfarbe dieser Form ist gelb; durch Ansäuern der Hüte von typischem *Boletinus cavipes* kann man den gelben Farbton künstlich erhalten (mündliche Mitteilung von Dr. S t e g l i c h).

Als Hauptpigment tritt Variegatsäure bei einem R_f -Wert von 0.14 auf; eine sandfarbene Bande bleibt am Start.

F l u o r e s z e n z:

UV₂₅₄: blauviolett bei $R_f = 0.21, 0.29$ und 0.63, rotviolett bei $R_f = 0.37$.

UV₃₅₀: gelb bei R_f von 0.68.

Aus der Identität der R_f -Werte (0.21) einer blauvioletten UV₂₅₄-Bande mit der Xerocomsäurebande des zum Vergleich mitgelaufenen Extraktes von *Xerocomus parasiticus* könnte auf Spuren von Xerocomsäure geschlossen werden. Darauf weist auch folgender Versuch hin: stark verdünnte Xerocomsäure zeigte nach Chromatographie die gleiche typische Zone in UV₂₅₄, ohne daß sich diese durch eine Eigenfärbung zu erkennen gibt.

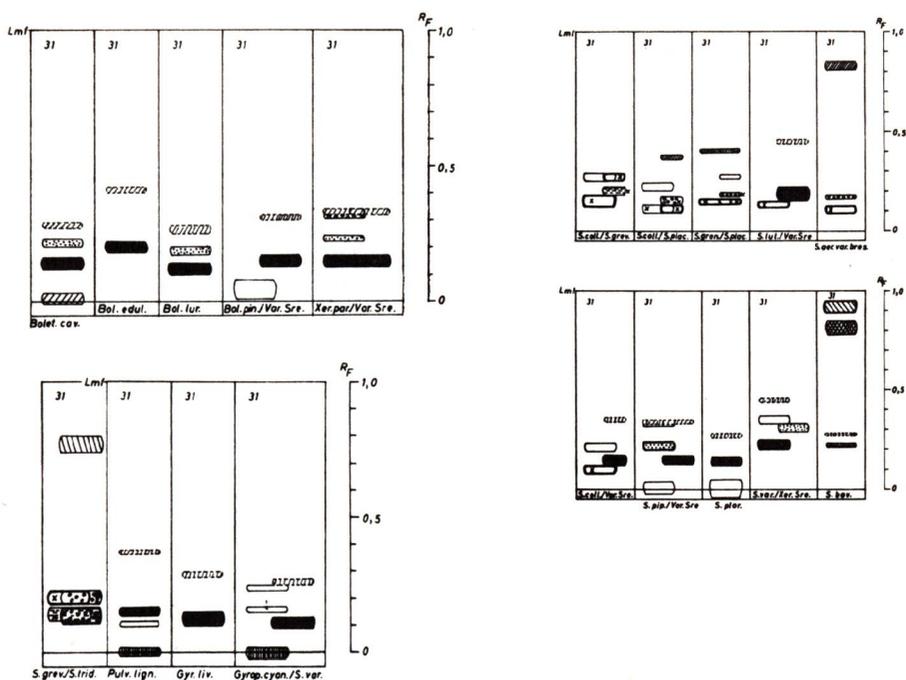


Abb. 12: Trennung von Pigmenten einiger *Boletales* auf Dünnschichten. Laufmittel 31 (Tab. 1) Lmf = Laufmittelfront.

Oben: *Boletinus cavipes*, *Boletus edulis*, *B. luridus*, *B. pinicola*, *Xerocomus parasiticus*.

Unten: *Suillus grevillei*, *S. tridentinus*, *Pulveroboletus lignicola*, *Gyrodon lividus*, *Gyroporus cyanescens*.

Variegatsäure (Var. *sr.*) schwarz, Xerocomsäure fein punktiert, Hauptpigmente dick umrandet.

Abb. 13: Dünnschichtchromatogramme der Extrakte einiger *Suillus*-Arten. Hauptpigmente außer Variegatsäure (= Var. *sr.*., schwarze Signatur) jeweils dicker umrandet. Xerocomsäure fein punktiert. Laufmittel 31 (Tab. 1).

Oben: *Suillus collinitus*, *S. grevillei*, *S. placidus*, *S. granulatus*, *S. luteus*, *S. aeruginascens* var. *bresadolae*.

Unten: *Suillus collinitus*, *S. piperatus*, *S. plorans*, *S. variegatus*, *S. bovinus*.

SUILLUS Micheli ex S. F. Gray

Innerhalb der Gattung *Suillus* lassen sich nach dem chromatographischen Muster zwei Gruppen unterscheiden. Die eine Gruppe ist durch das Vorkommen von Variegatsäure und/oder Xerocomsäure, die andere durch Pigmentbanden gekennzeichnet, die sich in konzentrierter Schwefelsäure

charakteristisch violett verfärben. Beide Pigmenttypen schließen sich anscheinend aus; sie kommen jedenfalls nach unseren Untersuchungen nicht nebeneinander vor.

Zur Gruppe mit in konzentrierter Schwefelsäure lebhaft violett verfärbenden Pigmentzonen gehören folgende untersuchte Arten:

	Zahl der sich violett verfärbenden Banden
<i>Suillus grevillei</i>	2
<i>Suillus aeruginascens</i> var. <i>bresadolae</i>	1
<i>Suillus granulatus</i>	1
<i>Suillus collinitus</i>	1
<i>Suillus luteus</i>	1
<i>Suillus placidus</i>	2
<i>Suillus tridentinus</i>	2

Vergleicht man diese *Suillus*-Arten miteinander, so kann man einige interessante Gemeinsamkeiten in der Pigmentausstattung feststellen. Identität oder Verschiedenheit dieser Banden kann durch direkten Vergleich und durch überlappendes Auftragen der zu vergleichenden Extrakte erschlossen werden. Der besseren Anschaulichkeit halber wurden die Ergebnisse in der Schemaab-

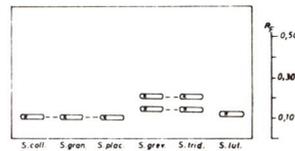


Abb. 15: Darstellung der mit konzentrierter Schwefelsäure violett verfärbenden Pigmentbanden einiger *Suillus*-Arten: *S. collinitus*, *S. granulatus*, *S. placidus*, *S. grevillei*, *S. tridentinus*, *S. luteus* (Laufmittel 31)

bildung 15 veranschaulicht. Danach haben *S. collinitus*, *S. granulatus* und *S. placidus* die untere gelbe Pigmentbande gemeinsam; die obere *S. collinitus*-Bande (die allerdings nicht violett verfärbt) erreichte den gleichen R_f -Wert wie die obere *S. grevillei*-Bande. Identisch sind auch die beiden Banden von *S. tridentinus* und *S. grevillei*. Für die obere Bande von *S. placidus* sowie für die Hauptpigmente von *S. aeruginascens* var. *bresadolae* und *S. luteus* konnten keine vergleichbaren Banden in anderen Pilzen gefunden werden.

Suillus aeruginascens var. **bresadolae** (Quél. in Bres.) Mos.

Im Gegensatz zu *S. aeruginascens* ergab die Varietät *bresadolae*, die in vielen ihrer Merkmale zwischen *S. aeruginascens* und *S. grevillei* steht, intensiv gefärbten Extrakt. Vergleichende Chromatographie dieses Extraktes mit dem von *Xerocomus parasiticus* erbrachte keinen Hinweis auf Variegat- und Xerocomsäure. Im Tageslicht waren charakteristische Banden bei den R_f Werten 0.10 (gelb, verfärbt mit konzentrierter Schwefelsäure violett!), 0.17 (zitronengelb) und 0.83 (zart bräunlich).

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: violette Banden bei $R_f = 0.05$ und 0.22

UV₃₅₀: gelbe Bande bei $R_f = 0.68$

Suillus bovinus (L. ex Fr.) O. Kuntze

Das Hauptpigment mit einem R_f -Wert von 0.92 ist gelbbraun gefärbt und dunkelt an der Luft schnell nach. Es ist mit den bisher genannten Hauptpigmenten nicht vergleichbar. Ein Vergleichschromatogramm mit *Chroogomphus rutilus* zeigt übereinstimmende R_f -Werte jener Banden, die im Chromatogramm oben laufen. Die nächst intensivere Pigmentzone ($R_f = 0.22$) ist mit Variegatsäure identisch. Vgl. auch Abb. 14 unten.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: blauviolett bei $R_f = 0.58$

Suillus tridentinus (Bres.) Sing.

Das Hauptpigment ist zitronengelb gefärbt ($R_f = 0.14$). Ein weiteres zitronengelbes Pigment bei $R_f = 0.20$. Eine ockerbraune Bande bei $R_f = 0.77$ färbt sich in Ammoniakdämpfen blauviolett. Die Tüpfelreaktion der beiden gelben Banden mit konz. Schwefelsäure war positiv, sie ergab eine kräftig violette Verfärbung.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: blauviolett bei $R_f = 0.30$

Suillus variegatus (Sow. ex Fr.) O. Kuntze

Da das Hauptpigment Variegatsäure ist, wurde dieser Pilz als Testobjekt verwendet. Manchmal tritt eine weitere gelbe Bande auf, die jedoch etwas höher als Xerocomsäure liegt ($R_f = 0.35$). Beim Besprühen mit $FeCl_3$ erscheint bei $R_f = 0.79$ eine weitere Bande, die vorher nicht sichtbar war.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: blauviolette Bande bei $R_f = 0.39$

Strobilomycetaceae

STROBILOMYCES Berk.

Strobilomyces floccopus (Vahl in Fl. Dan. ex Fr.) Karst.

Die Extraktion erfolgte in 2%iger KOH, weil der Farbstoff weder in Wasser, Methanol, Äthanol, noch in Aceton oder Chloroform auszuziehen war. Da nach dem Ausschütteln mit Essigester die Hauptmenge des Pigments in der Wasserphase zurückblieb, wurde diese im Vakuum total eingedampft und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Im Laufmittel Nr. 1a (Butanol/Eisessig/Wasser 1:5:2) erscheint bei $R_f = 0.68$ ein hellbraunes Pigmentband, auf gleicher Höhe in UV_{254} eine blauviolette Fluoreszenz. In UV_{350} ist bei $R_f = 0.62$ ein breites gelbes Signal.

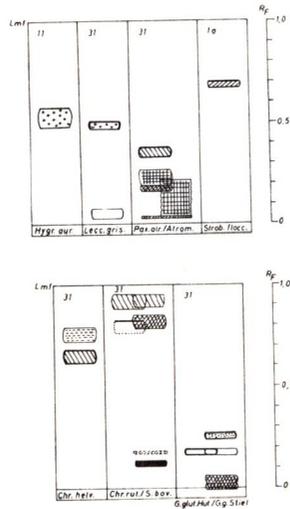


Abb. 14: Dünnschichtchromatogramme von Extrakten einiger *Boletales*. Hauptpigmente außer Variegatsäure auch dicker umrandet. Vgl. Erläuterungen zu Abb. 13. Atrom. = Atromentin als Testsubstanz. Ziffern auf dem Chromatogramm verweisen auf die Nummer des Laufmittels (s. Tab. 1).

Oben: *Hygrophoropsis aurantiaca*, *Leccinum griseum*, *Paxillus atrotomentosus*, *Strobilomyces floccopus*.

Unten: *Chroogomphus helveticus*, *Ch. rutilus*, *Suillus bovinus* (Variegatsäure schwarz), *Gomphidius glutinosus*.

Paxillaceae

PAXILLUS Fr.

Paxillus atrotomentosus (Batsch) Fr.

Die Hauptpigmentbande bei $R_f = 0.36$ ist ockerbraun, das zweite Pigment ($R_f = 0.23$) lindgrün. Atromentin bildet bei $R_f = 0.04$ eine schmale rehbraune Zone, die in eine grüne Fahne ausläuft und welche im chromatographierten Extrakt von *Paxillus* eine Entsprechung hat. Darüber liegt noch eine grauviolette Pigmentzone ($R_f = 0.18$).

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: blauviolett bei $R_f = 0.66$

Paxillus filamentosus Fr.

Keine der Pigmentbanden auf dem Chromatogramm ist sehr kräftig: 1. zart orange gefärbte Hauptpigmentbande, $R_f = 0.20$; 2. zart gelbe Bande, $R_f = 0.29$; 3. orange gefärbte Bande bei $R_f = 0.36$; 4. blaß gelbe Bande, $R_f = 0.46$. Zudem noch ein hellbraunes Pigmentband am Start.

Beim Besprühen des Chromatogramms mit FeCl_3 : eine graublaue Bande bei $R_f = 0.12$, welche mit der rotvioletten Fluoreszenz bei UV₂₅₄ identisch ist und die einen Tag später ins Blauschwarze nachdunkelte; eine violett gefärbte Bande ($R_f = 0.24$), die allerdings erst einen Tag später sichtbar wurde.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: rotviolett bei $R_f = 0.12$

UV₃₅₀: hellblau bei $R_f = 0.36$ und gelb bei $R_f = 0.85$

Paxillus involutus (Batsch) Fr.

Laufmittel Nr. 35 (Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure 35:50:15); eine kräftig braun gefärbte Bande blieb am Start. Außerdem trennten sich auf: eine gelbliche ($R_f = 0.28$), eine sandfarbene ($R_f = 0.43$) und eine zart zitronengelbe Bande ($R_f = 0.55$). Variegat- und Xeroconsäure waren im Vergleichschromatogramm nicht zu finden.

Fluoreszenz:

UV₂₅₄: rotviolett bei R_f -Werten von 0.25, 0.39, 0.52 und 0.77

HYGROPHOROPSIS (Schroet. in Cohn) R. Mre**Hygrophoropsis aurantiaca** (Wulf. ex Fr.) R. Mre

Extraktion in heißem Methanol; der goldgelbe Extrakt wurde eingengt und dann chromatographiert. Im Standardlaufmittel Nr. 31 erfolgte keine Auftrennung; auch blieb der aufgetragene Extrakt in der gesamten Testreihe, mit Ausnahme der Laufmittel Nr. 2, 3, 5 und 11, am Start zurück. Es wurde daher in Laufmittel 11 (wässrige Phase von Essigester/Aceton/Wasser 5:3:5) chromatographiert. *H. aurantiaca* weist in chromatographischer Hinsicht keinerlei Gemeinsamkeiten mit den übrigen Vertretern der *Paxillaceen* auf. In Laufmittel 11 ergibt sich eine gewisse Übereinstimmung mit dem Pigment von *Omphalotus olearius*.

Gomphidiaceae**GOMPHIDIUS** Fr.**Gomphidius glutinosus** (Schff.) Fr.

1. Auftrennung des Stielextraktes:

Hauptpigment ist Xerocomsäure ($R_f = 0.26$); als weiteres gelbes Pigment findet man Gomphidsäure ($R_f = 0.18$). Bei $R_f = 0.04$ läuft eine breite braunviolette Bande, während am Start eine ebenso gefärbte zurückbleibt.

2. Auftrennung des Hutextraktes:

Es zeigt sich nur eine gelbe Pigmentbande bei $R_f = 0.18$, die mit Gomphidsäure identisch ist. Somit scheint Xerocomsäure, das Hauptpigment der Stielbasis, im Hut zu fehlen. Der mit $K_3(Fe(CN)_6)$ oxydierte äthanolische Extrakt des Hutes von *Gomphidius glutinosus* schlägt von Gelblichgrün nach Rot um und nimmt damit eine dem Hute von *Gomphidius roseus* sehr ähnliche Farbe an (mündliche Mitteilung von Dr. Steglich). Auch wir haben den äthanolischen Extrakt des Hutes oxydiert, eingengt (bräunlich) und anschließend chromatographiert. Bei Verwendung des Laufmittels 31 lief das oxydierte Pigment im Chromatogramm viel höher und trennte sich in zwei Komponenten: sandfarben bei $R_f = 0.73$ und grau bei $R_f = 0.61$. Am Start blieb eine bräunliche Bande zurück.

F l u o r e s z e n z (Chromatographie des oxydierten Extraktes):

UV₂₅₄: blauviolett bei R_f -Werten von 0.05, 0.18, 0.61 und 0.73

UV₃₅₀: blaßgelb bei $R_f = 0.57$

Die UV-Zone mit $R_f = 0.18$ entspricht genau der gelben Bande (Gomphidsäure) im Chromatogramm des nicht oxydierten Extraktes.

Gomphidius maculatus (Scop.) Fr.

Stielextrakt: Neben Gomphidsäure ($R_f = 0.13$) und Xerocomsäure ($R_f = 0.21$) tritt ein weiteres zartgelbes Pigment bei $R_f = 0.30$ auf. Bei $R_f = 0.82$ ist eine bräunlichgraue Bande zu beobachten; ein bräunlicher Farbstoff bleibt am Start.

Hutextrakt: Violette Pigmentbanden bei $R_f = 0.05$ und 0.13 , eine bräunlichviolette Bande bleibt am Start. Gomphidsäure konnte nicht gefunden werden. Eine blauviolette UV_{254} -Bande bei $R_f = 0.21$ läßt Spuren von Xerocomsäure vermuten (vgl. Versuch bei *Boletinus cavipes* f. *aureus*).

CHROOGOMPHUS (Sing.) O. K. Miller

Chroogomphus rutilus (Schff. ex Fr.) O. K. Miller

Hauptpigment: dunkelorange, R_f -Wert = 0.79. Zweites Pigment: gelbbraun, R_f -Wert 0.92.

Ammoniakreaktion: Nach dem Einwirken von NH_3 -Dämpfen entwickelten sich mehrere neue Pigmentbanden:

R_f -Wert	Farbe
0.37	gelbbraun
0.42	blaugrau
0.50	blaugrau
0.66	gelblichorange
0.74	olivgrau

Die beiden vor der Ammoniakreaktion sichtbaren Banden waren jetzt karminrot bzw. rehbraun gefärbt.

Interessant ist die übereinstimmende Steighöhe des oberen gelbbraunen Pigmentbandes von *Chr. rutilus* mit dem von *Suillus bovinus* (R_f -Wert: 0.92; vgl. Abb. 14 unten). Auch bei *Suillus bovinus* dunkelt die Farbzone beim Stehen an der Luft nach.

Vergleich zwischen Frischmaterial und Herbarmaterial

Für vergleichende mykochemische Arbeiten ist es wichtig zu wissen, ob sich die zu untersuchenden Stoffe im Herbarmaterial als beständige Merkmale erhalten. Im Falle der uns interessierenden Pigmente wurde dieser Frage an

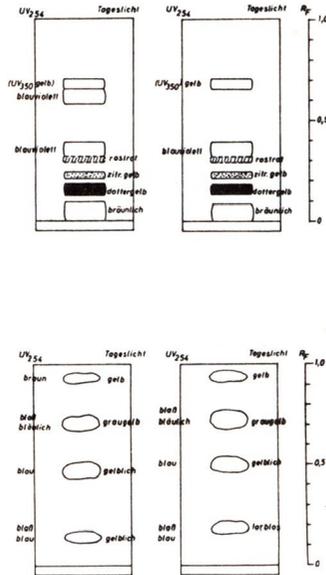


Abb. 16: Vergleich der Pigmente von Frisch- und Herbarmaterial.

Oben: *Boletinus cavipes*, Dünnschichtchromatogramme. Tiefgefrorenes Material 1969 links - Herbarmaterial 1924 rechts. Laufmittel 31.

Unten: *Suillus grevillei*, Dünnschichtchromatogramme. Tiefgefrorenes Material 1969 (links) - Herbarmaterial 1966 (rechts). Laufmittel 1.

Herbarstücken von *Boletinus cavipes* (gesammelt 1924) und von *Suillus grevillei* (gesammelt 1966) nachgegangen. Die Vergleichschromatogramme zwischen Frischpilz und Herbarmaterial zeigen in beiden Fällen keine großen Unterschiede in der Pigmentausrüstung. Selbst im älteren Beleg des *Boletinus cavipes* haben sich Xerocom- und Variegatsäure erhalten.

Die Übereinstimmung, welche dieser Vergleich ergab, läßt eine Verallgemeinerung auf alle Arten der Boletales sicherlich nicht zu, da es sich bei diesen Pulvinsäurederivaten um sehr empfindliche Verbindungen handelt. Einerseits führt *Boletinus cavipes* Xerocom- und Variegatsäure in größeren Mengen, andererseits scheinen Oxydasen zu fehlen, weil eine Blauverfärbung am Frischpilz nicht zu beobachten ist. Diese Umstände haben den günstigen Ausgang des Vergleichs bewirkt. Es ist in anderen Fällen nicht durchweg zu erwarten, daß sich die Pigmentausrüstung eines 45 Jahre alten Herbarbelegs mit der eines Frischpilzes genau deckt.

Hinweise auf ein mögliches Vorkommen der Pulvinsäurederivate
Variegat-, Xerocom- und Gomphidsäure in anderen Pilzgruppen

Die Pulvinsäurederivate können nur dann als charakteristische Verbindungen der *Boletales* bezeichnet werden, wenn sie in anderen Pilzgruppen völlig oder zumindest weitestgehend fehlen. Im Zusammenhang damit wurden stichprobenartige Untersuchungen ausgeführt.

Die von uns bearbeiteten Pilze können hinsichtlich ihrer Pigmente in zwei Gruppen unterteilt werden. Bei einer kleineren Anzahl von Pilzen sind die Hauptpigmente schon bekannt, und man weiß, daß mit Ausnahme der *Boletales*, Pulvinsäurederivate nicht als Hauptbestandteile gefunden wurden. Einzelne Vertreter dieser ersten Gruppe - so einige *Pezizales* mit Karotinoïden und der zu den *Poriales* zählende *Hapalopilus nidulans* mit Polyporsäure als Hauptpigment - wurden hier trotzdem nochmals untersucht, weil es interessierte, ob zusätzlich auch Pulvinsäurederivate vorkommen, und weil Methoden einer chromatographischen Abgrenzung der Variegat-, Xerocom- und Gomphidsäure von den schon bekannten übrigen Pigmenten wichtig sind.

Das Ergebnis: die für die *Boletales* typischen Pigmente der Pulvinsäuregruppe konnten mit den hier angewendeten Methoden nicht nachgewiesen werden. Das gleiche trifft auch für die von uns untersuchten Pilze einer zweiten Gruppe zu, deren Hauptpigmente chemisch noch nicht aufgeklärt sind. In beiden Gruppen ergibt sich die unterschiedliche Natur der Pigmente aus der Tatsache eines entgegengesetzten oder zumindest sehr verschiedenen Verhaltens der aufgetragenen Extrakte auf dem Chromatogramm gegenüber Variegatsäure (aus *Suillus variegatus*) und Xerocomsäure. Der Vergleich kompletter Testreihen (vgl. z. B. Abb. 2 mit Abb. 3) machte diese Unterschiede jeweils deutlich; in der folgenden Tabelle 4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Tabelle 4

Übersicht der chromatographisch untersuchten Arten, denen Xerocom-, Variegat- (und Gomphid)säure fehlen

E = Pilzextrakt

T = Testsubstanz Variegat-Xerocomsäure

Spalte (1) - Nummer des Laufmittels

Spalte (2) - Vergleich des Verhaltens vom Pilzextrakt mit dem von Variegat- und Xerocomsäure im unter Spalte 1 genannten Laufmittel.

	(1)	(2)
<i>Ordnung Hypocreales</i>		
Fam. Nectriaceae		
Nectria cinnabarina Tode ex Fr.	11	E: Start, T: Front

	12	E: Front,	T: Start
	14	E: Front,	T: Start
	17	E: Mitte,	T: Start
	31	E: Front,	T: Start (bis Mitte)
<i>Ordnung Xylariales</i>			
Fam. Xylariaceae			
Hypoxylon fragiforme Bull. ex Fr.	4	E: Front,	T: Mitte
	10	E: Mitte,	T: Start
	13	E: Front,	T: Start
	25	E: Mitte,	T: Start
<i>Ordnung Pezizales</i>			
Fam. Pyronemaceae			
Aleuria aurantia (Fr.) Fuckel	5	E: Front,	T: Start
	6	E: Front,	T: Start
	10	E: Mitte,	T: Start
	31	E: Front,	T: Mitte
Fam. Morchellaceae			
Morchella elata Fr.	1	E: Mitte,	T: Front
	3	E: Start,	T: Front
	7	E: Start,	T: Front
	35	E: Start,	T: Mitte
Fam. Sarcoscyphaceae			
Sarcoscypha coccinea (Fr.) Lamb.	4	E: Front,	T: Mitte
	9	E: Front,	T: Start
	22	E: Front,	T: Start
	23	E: Mitte,	T: Start
<i>Ordnung Poriales</i>			
Fam. Scutigeraceae			
Hapalopilus nidulans (Fr.) Karst.	11	E: Mitte,	T: Front
	14	E: Mitte,	T: Start
	26	E: Mitte,	T: Start
	32	E: Mitte,	T: Start
Laetiporus sulphureus (Bull. ex Fr.) Bond. & Sing.	5	E: Mitte,	T: Start
	6	E: Mitte,	T: Start
	17	E: Mitte,	T: Start
Fam. Stereaceae			
Pycnoporus cinnabarinus (Jaqu. ex Fr.) Karst.	6	E: Mitte,	T: Start
	16	E: Front,	T: Start
Fomitopsis pinicola (Swartz ex Fr.) Karst.	1	E: Mitte,	T: Front
	8	E: Mitte,	T: Start
	19	E: Mitte,	T: Start
	21	E: Mitte,	T: Front

Fam. Hymenochaetaceae			
Hymenochaete mougeotii			
(Fr.) Mass.	5	E: Mitte,	T: Start
	8	E: Mitte,	T: Start
	16	E: Mitte,	T: Start
	31	E: Front,	T: Mitte
<i>Ordnung Polyporales</i>			
Fam. Polyporaceae			
Polyporus squamosus			
(Huds. ex Fr.) Fr.	1	E: Mitte,	T: Front
	30	E: Mitte,	T: Start
	31	E: Start,	T: Mitte
<i>Ordnung Cantharellales</i>			
Fam. Clavariaceae			
Clavariadelphus pistillariss			
(L. ex Fr.) Donk	7	E: Start- Nähe	T: Front- Nähe
<i>Ordnung Agaricales</i>			
Fam. Agaricaceae			
Agaricus cf. langei			
(Moell.) Moell.	13	E: Mitte,	T: Start
	20	E: Mitte,	T: Start
	21	E: Start,	T: Front
Fam. Cortinariaceae			
Hebeloma sinapizans			
(Paul. ex Fr.) Gill.	2	E: Start,	T: Front
	4	E: Start,	T: Mitte
	13	E: Mitte,	T: Start
	15	E: Start,	T: Front
Fam. Hygrophoraceae			
Camarophyllus pratensis			
(Pers. ex Fr.) Karst.	5	E: Mitte,	T: Start (bis Mitte)
	29	E: Mitte,	T: Start
Hygrocybe punicea			
(Fr.) Kummer	15	E: Start,	T: Front
	21	E: Start,	T: Front
	1	E: Start- Nähe	T: Front- Nähe
Fam. Tricholomataceae			
Flammulina velutipes			
(Curt. ex Fr.) Sing.	7	E: Start,	T: Front
	21	E: Start,	T: Front
	20	E: Mitte,	T: Start
	8	E: Mitte,	T: Start

Ordnung Russulales

Fam. Russulaceae

Russula cyanoxantha

Schff. ex Fr.

1	E: Start,	T: Front
4	E: Start,	T: Mitte

Russula olivacea

(Schff. ex Secr.) Fr.

1	E: Mitte,	T: Front
4	E: Start,	T: Mitte
17	E: Mitte,	T: Start

Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde darzulegen versucht, daß die Chromatographie auf Dünnschichten in Verbindung mit weiteren Testen (Farbreaktionen, Absorptionsspektren) ein geeignetes Mittel ist, Farbmerkmale von Pilzen auf Übereinstimmungen oder Verschiedenheiten sowie auf ihre Komponenten zu untersuchen. Außer physikalischen Faktoren (z. B. Pigmentverteilung, Lichtbrechung und Reflexion in Hutdeckschichten) sind Farbmerkmale auch von folgenden Bedingungen abhängig: Mischung aus verschiedenen Pigmentkomponenten, chemische Struktur besonders im Hinblick auf die Chromophore, Mengenverhältnisse und Konzentrationsgrade dieser Komponenten. Die heterogene Natur des Farbmerkmals "rot" zeigt sich z. B. in *Sarcoscypha coccinea*, *Russula olivacea*, *Hygrocybe punicea*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Boletus rhodoxanthus* und in der hier nicht untersuchten *Dermocybe sanguinea*, wo wir es jeweils mit Pigmenten von unterschiedlicher chemischer Struktur zu tun haben. Die Pigmentkomponenten, welche Anteil an der Rotfärbung der Fruchtkörper dieser Arten haben, färben nicht immer ihre Lösungsmittel rot. So ist Variegatsäure in Lösung gelb, in Kristallform rot: die Rotfärbung mancher Röhrlinge (z. B. *B. rhodoxanthus*) wird durch hohe Konzentrationen von Variegatsäure und durch Variegatorubin (C) bewirkt; in schwächeren Konzentrationen ist Variegatsäure und/oder Xerocom-Gomphidsäure für die Gelbtöne sowie Variegat- und Xerocomsäure bei gleichzeitigem Vorkommen von Oxydasen für die Blauverfärbung der Boletalesfruchtkörper verantwortlich. Bei der Auftrennung des Farbextraktes der genannten Arten aus den Gattungen *Sarcoscypha*, *Hygrocybe*, *Pycnoporus* sowie von *Aleuria aurantia* überwiegen die gelben Komponenten, die nach entsprechender Konzentrierung und Mischung die roten bis orangen Farben der Fruchtkörper ergeben. Nur das Hauptpigment von *Russula olivacea* war auch in Lösung kräftig rot.

Die hier untersuchten 49 Sippen aus der Ordnung *Boletales* sind nicht ausnahmslos durch das Vorkommen von Variegat-, Xerocom- und/oder Gomphidsäure gekennzeichnet. Die Xerocomsäure dürfte allerdings meist

unter der Nachweisgrenze der Methode geblieben sein, was mit Sicherheit für *Xerocomus chrysenteron* gilt (Steglich und Mitarb. 1968). Ein positiver Nachweis bedeutet unter den angegebenen Bedingungen, daß Xerocomsäure in etwas größerer Menge in den Fruchtkörpern gebildet wird, so in denen von *Boletus luridus*, *Xerocomus badius*, *Xerocomus parasiticus*, *Suillus piperatus*, *Gomphidius glutinosus* und *Gomphidius maculatus* (gelbe Stielenden). Die Variegatsäure dagegen ist wesentlich weiter verbreitet, und zwar in nachweisbaren Konzentrationen. Nach unseren Feststellungen fehlt sie aber ebenso wie die Gomphidsäure in den Boletaceengattungen *Leccinum* (*Boletoideae*), *Gyroporus* (*Gyrodontoideae*) und *Suillus* pr. p. (*Suilloideae*), ferner in den *Strobilomycetaceen*, *Paxillaceen* und bei den *Gomphidiaceen* pr. p., Gattung *Chroogomphus*.

In der Gattung *Suillus* wird Variegat- und Xerocomsäure teilweise abgelöst durch die Banden des Farbstofftyps E, welchem die charakteristische Verfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure zu eigen ist. Dies gilt für die Sektion *Larigni*, wo Xerocom- und Variegatsäure nicht, wohl aber die Pigmente der Gruppe E nachgewiesen werden konnten. Innerhalb der Sektion *Suillus* gilt das eben Gesagte zwar für die Subsektion *Angustiporini*, nicht aber für die Subsektion *Hirtellini* mit *Suillus plorans* als einzigem einheimischem Vertreter; *S. plorans* führt Variegatsäure. Die von Singer (1965) vorgenommene Einordnung von *S. piperatus* in eine eigene Sektion *Piperati* wird durch das konzentrierte Xerocomsäurevorkommen und durch das Auftreten weiterer gelber, allerdings unbekannter Pigmente chemisch unterstützt. Eine weitergehende taxonomische Beurteilung dieser Merkmale wird aber wesentlich von der Aufklärung von Struktur und Syntheseweg der Pigmente in Gruppe E abhängen. Die chromatographisch unterscheidbaren Komponenten der Pigmentgruppe E bilden innerhalb der Gattung *Suillus* verschiedene Muster, die mit den systematischen Gruppierungen auf der Ebene von Sektionen und Subsektionen zum großen Teil übereinstimmen. *S. collinitus*, *S. placidus* sowie *S. granulatus* bilden eine Gruppe mit einer E-Pigmentbande bei $R_f = 0.10$, während *S. luteus*, welcher in die gleiche Subsektion gehört und sogar *S. collinitus* sehr nahesteht, eine E-Pigmentbande aufwies, die mit keiner anderen identifiziert werden konnte. Die untersuchten Suilli der Sektion *Larigni*, also *S. grevillei*, *S. tridentinus* (Ausnahme: *S. aeruginascens* und *S. aeruginascens* var. *bresadolae*) ließen übereinstimmende E-Pigmentbanden bei den R_f -Werten von 0.14 und 0.20 erkennen (Abb. 15).

Bemerkenswert ist ferner, daß die Gattungen *Leccinum* und *Tylopilus* innerhalb der *Boletoideae* auch chemisch eine Sonderstellung einnehmen; hier konnten keine Pulvinsäurederivate beobachtet werden. Eine ähnliche Sonderstellung gilt für *Gyroporus* innerhalb der *Gyrodontoideae*. Im Gegensatz zu

Gyrodon fanden sich ebenfalls keine der bekannten Pulvinsäurederivate, wohl aber Komponenten der Gruppe E. Der blaue Farbumschlag, der dem Kornblumenröhrling (*Gyroporus cyanescens*) seinen Namen gab, wird nicht durch Variegat- oder Xerocomsäure bewirkt, sondern durch die Pigmente der Gruppe E. Die Blauverfärbung der Fruchtkörper nach Druck oder Verletzung - diese Erscheinung findet man innerhalb der Großpilze nur bei den *Boletales* - ist damit nicht ausschließlich an das Vorhandensein von Variegat- oder Xerocomsäure gebunden.

Innerhalb der Gomphidiaceen wurde in jüngerer Zeit die Gattung *Chroogomphus* von *Gomphidius* wegen der Amyloidreaktion des Myzels abgetrennt. Dieser Schritt findet auch durch das chromatographische Muster der Pigmente eine Bestätigung, und zwar insoweit, als Gomphid- und Xerocomsäure in der Gattung *Gomphidius* im Bereich der Stielbasis gebildet werden, während sie in *Chroogomphus* völlig zu fehlen scheinen (G a b r i e l gibt allerdings "Boletol" an, was auf das eine oder andere Pulvinsäurederivat schließen läßt)* bzw. anderen, auffallenden Farbstoffen beigeordnet sind. Das obere gelbbraune Pigmentband von *Chroogomphus rutilus* scheint identisch zu sein mit dem von *Suillus bovinus* (R_f-Wert: 0.92, vgl. Abb. 14 unten). Die Gomphidsäure ist wohl auf die Gattung *Gomphidius* beschränkt. F u r t n e r (siehe S t e g l i c h, F u r t n e r und P r o x 1969) hat diese Säure erstmals in Stielenden von *Gomphidius* zusammen mit Xerocomsäure entdecken können; die Strukturauflklärung ergab, daß sich Gomphidsäure von Variegat- und Xerocomsäure hauptsächlich durch eine unterschiedliche Anordnung der Hydroxylgruppen unterscheidet. Die verwandtschaftlichen Zusammenhänge zwischen Vertretern der *Boletales* mit Lamellenhymenophor einerseits und mit Röhrenhymenophor andererseits ist damit auch chemisch untermauert worden. Unsere chromatographischen Untersuchungen bestätigen diesen Befund auf einer systematisch etwas breiteren Basis. Es gelang zwar nicht, Gomphidsäure von Variegatsäure chromatographisch zu trennen, es kann aber letztere Verbindung stets durch die bläuliche Verfärbung in K₃(Fe(CN)₆) sowie durch den Farbumschlag mit Ammoniakdämpfen nach Grau bemerkt werden, weil Gomphidsäure dabei orange bzw. gelb bleibt. Wenn freilich ein Gemisch beider Säuren vorliegt, wird die Gomphidsäure mit dieser Methode nicht erkannt.

Hinsichtlich seiner Pigmente fällt *Hygrophoropsis aurantiaca* aus dem Rahmen der *Boletales*; das orange gefärbte Pigment verhält sich in der Chromatographie sehr ähnlich wie das von *Omphalotus olearius* (*Tricholomataceae*). In beiden Fällen bringt man den aufgetragenen Farbextrakt nur mit sehr polaren Laufmitteln vom Start. Die übrigen Paxillaceen stimmen

*Eine erneute Nachuntersuchung von Stielenden von *Chroogomphus helveticus* erbrachte einen positiven Nachweis von Xerocomsäure.

weder mit *Hygrophoropsis* noch mit anderen *Boletales* überein. Zumindest wurde bei den Paxillaceen weder Variegat-, Gomphidsäure noch Xerocomsäure aufgefunden. M i n a m i und Mitarb. haben allerdings für *Suillus bovinus* ein Benzochinonderivat als Hutfarbstoff angegeben, das seine Entsprechung im Atromentin von *Paxillus* findet. Die von uns außerhalb der *Boletales*-Verwandtschaft untersuchten Pilze ließen keine Variegat-, Xerocom- oder Gomphidsäure erkennen; diese Beobachtung weist darauf hin, daß die genannten Pulvinsäurederivate auf die *Boletales* beschränkt sind und somit die Ordnung - wenn auch nicht durchgehend - chemisch charakterisieren können.

Für chromatographische Vergleiche seien schließlich noch einige Pilze genannt, die bei Aufarbeitung nach Vorschrift als Testmaterial sehr geeignet sind. Für den Test von Xerocom- und Variegatsäure eignen sich *Boletinus cavipes* und *Xerocomus parasiticus*, weil hier beide Pigmente zu etwa gleichen Anteilen vorliegen; für Variegatsäure kann *Suillus variegatus* und für Gomphid- und Xerocomsäure nach S t e g l i c h, F u r t n e r und P r o x 1969 *Gomphidius glutinosus* (Stielenden) empfohlen werden.

Literaturverzeichnis

- 1 - ARPIN, N. et JENSEN, S. L. (1967) *Phytochem.* 6, 995-1005.
- 2 - BIRKINSHAW, J. H. (1965) in G. C. AINSWORTH and A. S. SUSSMAN: *The Fungi, An Advanced Treatise (Volume 1) "Chemical Constituents of the Fungal Cell"*, Academic Press New York - London.
- 3 - BOEHM, R. (1885) *Arch. exp. Path. Pharm.* 19, 60.
- 4 - BU'LOCK, J. D. (1955) *J. Chem. Soc.* 575-576.
- 5 - BU'LOCK, J. D., LEEMING, P. R. and SMITH, H. G. (1962) *J. Chem. Soc.* 2058-2089.
- 6 - CAVILL, G. W. K., RALPH, B. J., TETAZ, J. R. and WERNER, R. W. (1953) *J. Chem. Soc.* 525-529.
- 7 - DAVIS, P. H. and HEYWOOD, V. H. (1963) *Principles of Angiosperm Taxonomy*, New Jersey, New York.
- 8 - EDWARDS, R. L., ELSWORTHY, G. C. (1967) *Chem. Commun.* 373-374.
- 9 - FLASSON, J. L., LEBRETON, Ph., ARPIN, N. (1968) *Bull. Soc. Natur. Archeol. Ain.* 82, 47-63.
- 10 - FRIES, E. (1874) *Hymenomycetes Europaei*, Upsala.
- 11 - FURTNER, W. (1969) "Untersuchungen über die blauenden Pigmente der Boletaceen und das 'Boletol' von F. KÖGL und W. B. DEIJS", Diss. München.
- 12 - GABRIEL, M. (1965) "Contribution à la Chimiotaxonomie des Agaricales. Pigments des Bolets et des Cortinaires", Thèses, Lyon.

- 13 - GRUBER, I. (1969) "Anthrachinonfarbstoffe und Fluoreszenzerscheinungen in den Gattungen *Dermocybe* und *Cortinarius* und Versuch ihrer Auswertung für deren Systematik", Diss. Innsbruck.
- 14 - GRIPENBERG, J. (1958) *Acta Chem. Scand.* 12, 603-610.
- 15 - HAGER, A. und MEYER-BERTENRATH, T. (1967) *Planta* 69, 198-217.
- 16 - HEGNAUER, R. (1962) *Chemotaxonomie der Pflanzen*, 1, Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart.
- 17 - KARRER, W. (1958) *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Birkhäuser Verlag Basel.
- 18 - KÖGL, F. (1926) *Liebigs Ann. Chem.* 447, 78-85.
- 19 - KÖGL, F. und DEIJS, W. B. (1935) *Liebigs Ann. Chem.* 515, 10-23.
- 20 - KÖGL, F. und DEIJS, W. B. (1935) *Liebigs Ann. Chem.* 515, 23-33.
- 21 - KREISEL, H. (1969) *Grundzüge eines natürlichen Systems der Pilze*, Verlag von J. Cramer.
- 22 - LEONE, Ch. A. (1964) *Taxonomic Biochemistry and Serology*, New York.
- 23 - MERXMÜLLER, H. (1967) "Chemotaxonomie?", *Ber. Dt. Bot. Ges.* 80, (9), 608-620.
- 24 - "METHUEN HANDBOOK OF COLOUR", Methuen & Co Ltd, London.
- 25 - MINAMI, K., ASAWA, K. and SAWADA, M. (1968) "The structure of amitenone", *Tetrahedron Letters*, 49, 5067-5070.
- 26 - MOSER, M. (1963) "Ascomyceten" in H. GAMS: *Kleine Kryptogamenflora*, G. Fischer Verlag Stuttgart.
- 27 - MOSER, M. (1967) "Basidiomyceten II" in H. GAMS: *Kleine Kryptogamenflora*, G. Fischer Verlag Stuttgart.
- 28 - PAECH, K. (1955) *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, 3, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- 29 - SINGER, R. (1962) *The Agaricales in Modern Taxonomy*, Verlag J. Cramer, Weinheim.
- 30 - SINGER, R. (1965 u. 1967) "Die Röhrlinge", 1 u. 2 in: 'Die Pilze Mitteleuropas', 5 u. 6, Verlag J. Klinkhardt, Bad Heilbrunn Obb.
- 31 - STAHL, E. (1967) *Dünnschichtchromatographie*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- 32 - STEGLICH, W., FURTNER, W. und PROX, A. (1968) "Neue Pulvinsäure-Derivate aus *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St. Amans) Quel. und Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Anthrachinonpigmenten bei Boletaceen", *Zeitschr. für Naturforschung*, 23 b, (8), 1044-1050.
- 33 - STEGLICH, W., LÖSEL, W. und AUSTEL, V. (1969) "Anthrachinon-Pigmente aus *Dermocybe sanguinea* (Wulf. ex Fr.) Wünsche und *D. semisanguinea* (Fr.)", *Chem. Ber.* 102, 4104-4118.
- 34 - STEGLICH, W., FURTNER, W. und PROX, A. (1969) "Xerocomsäure und Gomphidsäure, zwei interessante Pulvinsäure-Derivate aus *G. glutinosus* (Schff.) Fr.", *Zeitschr. für Naturforschung*, 24 b, (7).
- 35 - ZELLNER, J. (1907) *Chemie der höheren Pilze*, Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
- 36 - ZOPF, W. (1890) *Die Pilze*, Breslau.

Nachtrag zum Literaturverzeichnis:

- 37 - ARPIN, N. (1968) Recherches chimiotaxinomiques sur les champignons 11 (*Discomycetes operculés*). Bull. Soc. Mycol. France 84 (3), 427-474.
- 38 - ARPIN, N. u. M.-P. BOUCHEZ (1968) Recherches chimiotaxinomiques sur les champignons 10 (*Melastiza - Aleuria aurantia*). Bull. Soc. Mycol. France 84 (3), 369-373.
- 39 - BALENOVIC, K., D. CERAR, Z. PUCAR u. V. SKARIC (1955) The chemistry of higher fungi 3 (*Russula*). Arkiv za kemiju 27, 15-19.
- 40 - KÖGL, F. (1932) Pilz- und Bakterienfarbstoffe, in Handb. d. Pflanzenanalyse 3, 1410-1445.
- 41 - ORENDI, P. (1970) Dünnschichtchromatographische Analyse von Pigmenten der Boletales. Staatsexamensarbeit München.
- 42 - WATSON, P. (1966) Investigation of pigments from *Russula* ssp. by thin layer chromatography. Trans. Br. Mycol. Soc. 49 (1), 11-17.

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): Bresinsky Andreas, Orendi P.

Artikel/Article: [CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON F ARBMERKMALEN
DER BOLETALES UND ANDERER MAKROMYZETEN AUF DÜNNSCHICHTEN
135-169](#)