

Zeitschr. f. Pilzkunde	39	219 – 244	Februar 1974
------------------------	----	-----------	--------------

Chemotaxonomische, morphologische und pflanzensoziologische Studien an mitteleuropäischen *Lactarius*-Arten der Sektion *Dapetes* Fr. (Blutreizker)*

Von J. A. Schmitt

A Zusammenfassung

In den fünf Blutreizkerarten *Lactarius deliciosus* L. ex Fr., *L. deterrimus* Gröger, *L. salmonicolor* Heim et Leclair, *L. semisanguifluus* Heim et Leclair und *L. sanguifluus* Paulet ex Fr. werden die Gehalte an den für *L. deliciosus* charakteristischen, ätherlöslichen Farbstoffen, wie Proazulenen und Azulenen, nach neuen Verfahren quantitativ bestimmt. Für vier der fünf Arten wird erstmals das Vorhandensein dieser Pigmente im Fruchtkörper angegeben. Die verwandtschaftlichen Verhältnisse zwischen den fünf Arten bezüglich ihrer Gehalte an vorgenannten Farbstoffen einerseits (Pigmentmuster) und den in Milch bzw. Fleisch der Fruchtkörper vorhandenen Katalysatoraktivitäten zur Umwandlung der Pigmente ineinander andererseits (Katalysatormuster) werden diskutiert. Zur Bestimmung der fünf Arten wird ein neuer, ausführlicher Schlüssel angegeben, der sowohl die biochemischen als auch die morphologischen und ökologisch-pflanzensoziologischen Merkmale der Arten umfaßt und die weiteren, in der Literatur beschriebenen mitteleuropäischen Arten der Sektion einschließt. Aufgrund der neuen Untersuchungsergebnisse wird die Definition der Sektion *Dapetes* Fr. ergänzt und präzisiert.

Abstracts:

The five *Lactarius*-species *L. deliciosus* L. ex Fr., *L. deterrimus* Gröger, *L. salmonicolor* Heim et Leclair, *L. semisanguifluus* Heim et Leclair and *L. sanguifluus* Paulet ex Fr. are examined for contents of pigments like proazulenes and azulenes, which are characteristic for *L. deliciosus*. The pigments are quantitatively determined with new methods. For four of the five species, the contents of these pigments are described for the first time. The relationship between the five species according to their contents of the pigments mentioned above (pigment-print) and the catalyst-activities in milk or flesh for the conversion of the pigments one into another (catalyst-print) are discussed. For the determination of the five species, a new detailed key is given which is based on biochemical, morphological, ecological and phyton-sociological facts and which includes the remaining species of this section in Middle-Europe, described in the literature. The diagnosis of section *Dapetes* Fr. is supplemented on the basis of the new biochemical data.

* In gekürzter Form während der Mykologischen Dreiländertagung in Neubulach/Schwarzwald (vom 10. bis 14.9.71) vorgetragen.

B. Einführung und Problemstellung:

In der Gattung *Lactarius* bilden die Arten mit gefärbter und oft noch verfärbender Milch eine Gruppe, die als Sektion *Dapetes* Fr. einschließlich amerikanischer und japanischer Spezies heute ca. 20 Arten mit karottenroter bis blutroter bzw. auch gelber, gelbbrauner, weinbrauner und blauer Milch umfaßt und in Anlehnung an Shæfer (1970) folgendermaßen aufgliedert wird:

Sektion *Dapetes* ss. Shæfer

Serie 1: *Versicolores* Hesler et Smith (Arten mit trockener, samtiger, filziger Oberhaut und orange- oder lachsfarbener Milch)

Stirps *Salmoneus* Shæfer (Arten mit filamentöser Huthaut)

- 1 *Lactarius salmoneus* Peck
- 2 *Lactarius curtisii* Coker

Stirps *Australis* Shæfer (Arten mit pseudoparenchymatischer Huthaut)

- 3 *Lactarius subaustralis* Hesler et Smith

Serie 2: *Rubrifluentes* Shæfer (Arten ohne samtige oder filzige Oberhaut)

Stirps *Indigo* Shæfer (Milch mindestens in einem Teil der Fruchtkörper blau)

- 4 *Lactarius indigo* Schweinitz
- 5 *Lactarius violaceo-caerulescens* Voglino
- 6 *Lactarius hemicyaneus* Romagnesi

Stirps *Deliciosus* Shæfer (europäische Arten mit orange oder weinroter Milch, die amerikanischen auch mit gelber, gelbbrauner bis weinbrauner Milch)

- 7 *Lactarius deliciosus* L. ex Fr. (= *L. pinicola* Shæfer)
- 8 *Lactarius semisanguifluus* Heim et Leclair
- 9 *Lactarius deterrimus* Gröger
- 10 *Lactarius sanguifluus* Paulet ex Fr.
- 11 *Lactarius salmonicolor* Heim et Leclair
- 12 *Lactarius quieticolor* Romagnesi
- 13 *Lactarius vinosus* Barla
- 14 *Lactarius chelidonium* Peck
- 15 *Lactarius subpurpureus* Peck
- 16 *Lactarius paradoxus* Beardslee et Burlingham
- 17 *Lactarius chelidonioides* A. H. Smith
- 18 *Lactarius thynos* A. H. Smith

Angeregt durch die Arbeiten von R. Heim und A. Leclair (1950), W. Neuhoff (1956), H. Romagnesi (1958), F. Gröger (1968) und Z. Shæfer (1970), in denen die Abgrenzungen der klassischen Bluteizkerarten kritisch betrachtet und mit neuen Untersuchungsergebnissen ergänzt wurden, sollen zur Klärung noch offener Fragen die folgenden Ausführungen beitragen, die außer den morphologischen und ökologischen hauptsächlich die biochemischen Unterschiede auf der Basis von Pigmentuntersuchungen von den folgenden fünf der in Mitteleuropa heimischen sieben Arten aufzeigen:

- Lactarius deliciosus* L. ex Fr.
- Lactarius deterrimus* Gröger
- Lactarius salmonicolor* Heim et Leclair
- Lactarius semisanguifluus* Heim et Leclair
- Lactarius sanguifluus* Paulet ex Fr.

Infolge Mangel an Frischmaterial wurden die sehr seltenen Arten *L. quieticolor* Romagn. und *L. hemicyaneus* Romagn. nicht untersucht.

Vergleicht man die Farben und Reaktionen der Milch frischer Fruchtkörper verschiedener Blutreizkerarten miteinander, so stellen sich dem Biochemiker bezüglich vorhandener Farbstoffe sofort folgende Fragen:

1. Enthalten alle Arten die gleichen farbigen Stoffe, die durch gleiche Katalysatoren zu den gleichen farbigen Endprodukten bei der Verfärbungsreaktion umgesetzt werden und sind nur die Konzentrationen aller Stoffe artverschieden und die Reaktionszeiten dadurch unterschiedlich?
2. Enthalten alle Arten den gleichen Ausgangsfarbstoff, der in den verschiedenen Spezies durch verschiedene Katalysatoren zu verschiedenen farbigen Endprodukten umgesetzt wird?
3. Sind von Art zu Art sowohl die Ausgangsfarbstoffe als auch die Katalysatoren und als Folge davon auch die farbigen Reaktionsprodukte verschieden?

Es ist klar ersichtlich, daß konstante biochemische Unterschiede auf der Basis voran diskutierter Fragestellungen, vor allem bei der Kombination mehrerer der aufgezeigten Möglichkeiten, eine Reihe guter Merkmale zur Artabgrenzung liefern würden.

Im folgenden seien die Publikationen kurz referiert, die sich mit Fragen der chemischen Konstitution einiger ätherlöslicher Reizker-Farbstoffe befassen. Sie zeigen die Schwierigkeiten auf, die die wenig beständigen Substanzen aus der Gruppe der *Azulen* und deren Vorstufen, der *Proazulen*, bei der Bearbeitung machten. Biogenetisch gesehen gehören die Farbstoffe zu den *Sesquiterpenen*, d. h. Kohlenwasserstoffverbindungen mit primär 15 Kohlenstoffatomen im Molekül, zu denen auch ein Teil der natürlichen Riechstoffe und Vitamine zu stellen sind.

Lactarius deliciosus L. ex Fr., der Edelreizker, „reizte“ als erster Vertreter der Gattung aufgrund seiner gelben, roten und grünen Farben zur chemischen Untersuchung seiner Pigmente. Alle unten angeführten Arbeiten befassen sich mit Farbstoffen dieser Art. Bisher wurden noch keine Untersuchungen an anderen, verwandten *Lactarius*-Arten durchgeführt.

E. B a c h m a n n isolierte 1886 im Zuge seiner spektroskopischen Untersuchungen von Pilzfarbstoffen aus methanolischen Extrakten frischer Fruchtkörper von *L. deliciosus* durch fraktionierte Fällung einen rotvioletten, ätherlöslichen Farbstoff und gab zur Charakterisierung dieses nicht sehr beständigen Pigments seine Absorptionsbanden im Elektronenspektrum an: $\lambda_{\max} \approx 644-630, 595-574, 559-527, 515-491$ und 435 nm.

H. W i l l s t a e d t (1935-1946) bestätigte bei weiterführenden Untersuchungen die Vorversuche B a c h m a n n s und trennte das im alkoholischen Extrakt frischer Fruchtkörper vorhandene Farbstoffgemisch erstmals durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid in zwei orangegelbe, zwei grüne, zwei blaue und einen rotvioletten Farbstoff. Für letztgenannten Hauptfarbstoff, *Lactaroviolin* (Smp. = 53°C), ergab sich die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O$, seine Maxima im Elektronenspektrum harmonisierten mit den Angaben von B a c h m a n n: λ_{\max} (in Petroläther) = 634, 580, 539 und 503 nm. Ein blaues Pigment, *Lactarazulen*, das durch die Bildung eines Phosphorsäureadduktes und durch sein Elektronenspektrum ($\lambda_{\max} = 662, 632, 603, 581, 556$ nm in Petroläther) Azulen-ähnliche Eigenschaften aufwies, wurde über Molekülverbindungen mit Pikrinsäure bzw. Trinitrobenzol von hartnäckigen, farblosen Begleitstoffen befreit und seine chemische Zusammensetzung zu $C_{15}H_{16-18}$ bestimmt. Die nahe Verwandt-

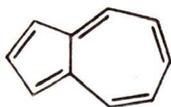
schaft zwischen diesem Lactarazulen und weiteren blauen Vertretern dieser in lebenden Organismen selten vorkommenden Verbindungsklasse, wie z. B. Chamazulen (in Echter Kamille, *Matricaria chamomilla* L.) und S-Guajazulen (synthetisch) zeigte sich sowohl im spektroskopischen als auch im chromatographischen Verhalten. Für den grünen, lipophilen Farbstoff der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}$ (Smp. = $90^{\circ}C$) schlug Willstaedt den Namen Verdazulen vor, da er annahm, daß Lactaroviolin als auch Lactarazulen und Verdazulen sich vom gleichen chemischen Grundkörper, dem Azulen, ableiten.

Die Arbeitsgruppe um P. Karrer (1945) sicherte nun nach weiteren Versuchen das Vorliegen einer Aldehyd-Funktion im Lactaroviolinmolekül. Bei der katalytischen Hydrierung des Lactaroviolins fanden die Autoren einen primären Alkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{27}OH$ und einen blauen Kohlenwasserstoff ($C_{15}H_{28}$), der durch reduktive Eliminierung des Sauerstoffs entstanden war, während bei der Wolff-Kishner-Reduktion (mit Natriumäthylat) des Lactaroviolinsemicarbazons ein blaues, leicht flüchtiges sog. Azulen B ($C_{15}H_{18}$) entstand, das evtl. mit Lactarazulen identisch ist. Für Lactaroviolin wurden Teilstrukturen angegeben.

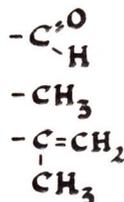
Durch LCAO-MO-theoretische Berechnungen der Azulen- π -Elektronensysteme (nach Hückelscher Näherung) und Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Befunden zeigten E. Heilbronner et al. (1945–1954), daß das Lactaroviolinmolekül nur die Struktur 1 besitzen kann. Struktur 1a zeigt zum besseren Verständnis der Reaktivität der Verbindung die Elektronenverteilung im Molekül. Diese theoretisch abgeleitete Struktur stützten die Autoren durch Vergleiche a) der Elektronenspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich, b) der IR-Spektren und c) der durch polarographische Reduktion ermittelten Redox-Potentiale mit denen von Vergleichssubstanzen. Das Elektronenspektrum des Lactaroviolins zeigt folgende Maxima in Cyclohexan: 635 [270], 577 [665], 541 [710], 514 sh [570], 496 sh [480], wobei die molaren Extinktionen (in eckigen Klammern) den Wellenlängenangaben (in nm) nachgestellt sind.

Unabhängig von Heilbronner et al. gelang F. Šorm et al. zur gleichen Zeit die Sicherung der Struktur 1 für Lactaroviolin durch Vergleich der chemischen und physikalischen (E- und IR-Spektren) Eigenschaften von Vergleichsfarbstoffen, die über langwierige und komplizierte Syntheseschritte erhalten wurden. Lactarazulen ($C_{15}H_{16}$) wurde erstmals kristallin erhalten (Smp. = $20-22^{\circ}C$) und ihm Struktur 2 zugeordnet. Die Zusammensetzung des Verdazolens (nach Willstaedt $C_{15}H_{16}$, d. h. isomer mit Lactarazulen) scheint aufgrund seiner Eigenschaften im Vergleich mit den neuen Ergebnissen zweifelhaft.

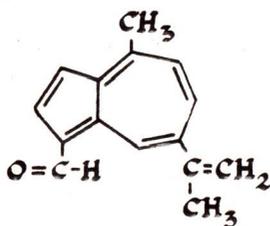
Zum erstenmal gelang F. Šorm et al. (1955, 1970) die Isolierung zweier orangegelber Farbstoffe aus *L. deliciosus*, indem sie die bei ca. $-60^{\circ}C$ (Trockeneis) hergestellten Ätherextrakte gefrorener Fruchtkörper in die vorkommenden Farbstoffe durch Säulenchromatographie (SC) an Kieselgel mit Petroläther-Äther-Gemischen trennten. Die beiden wenig stabilen Pigmente konnten nach erneuter SC kristallin erhalten werden. Aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten, wobei vor allem die NMR- und Massenspektren herangezogen wurden, konnten den Farbstoffen die Strukturen 3 und 4 zugeordnet werden. Diese gelben Pigmente hatten sich bisher fast immer der Entdeckung und Isolierung entzogen, da sie sehr instabil sind und in reiner Form leicht polymerisieren. Sie werden bei der bisher zur Farbstoffgewinnung meist angewandten stundenlangen Alkoholmazeration frischer Reizkerfruchtkörper wahrscheinlich durch Katalyse der darin enthaltenen Enzyme zu den roten, blauen und grünen



Grundkörper: Azulen

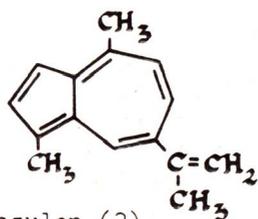
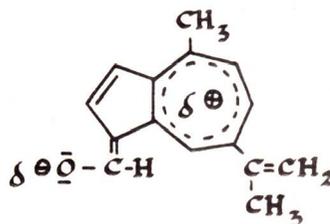


Substituenten bei Lactaroviolin
(Karrer 1945)



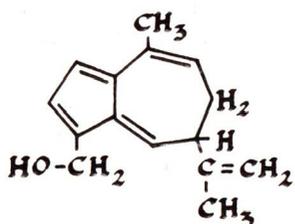
Lactaroviolin (1)

(Heilbronner et al. 1945-1954)



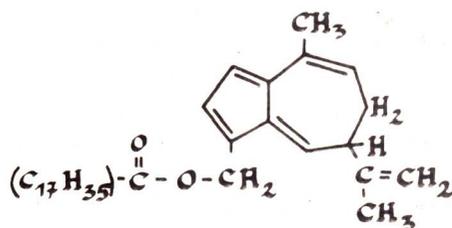
Lactarazulen (2)

(Šorm et al. 1954)



14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-
pentaen

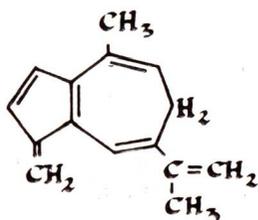
(3)



Stearinsäureester des 14-Hydroxy-
guai-1.3.5.9.11-pentaens

(4)

(Šorm et al. 1970)



Lactarofulven (5)

(Bertelli und Crabtree 1968)

Pigmenten umgesetzt. Diese Sekundärprozesse können natürlich im tiefgefrorenen Material nicht ablaufen, so daß hier erstmals die nativen Reizkerfarbstoffe isoliert wurden.

Etwa zur gleichen Zeit der Untersuchungen von Š o r m et al. über die orangegelben Reizkerfarbstoffe erschien eine Arbeit von D. J. B e r t e l l i und J. H. C r a b t r e e zum gleichen Thema. Aus Hexan-Extrakten frischer Fruchtkörper isolierten die Autoren nach Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid einen hell orangeroten, sehr leicht polymerisierenden Kohlenwasserstoff. Diesem, L a c t a r o f u l v e n benannten Pigment, kommt nach chemischen und physikalischen Untersuchungen (NMR-Spektroskopie) im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen die Struktur 5 zu. Dieser Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ (MG = 196,2) hat in Cyclohexan folgende Maxima: λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 440 (2,76), 290 (3,67) und 252 (3,98). Das mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellte Reduktionsprodukt von 5 ist das 3,6-Dihydrolactarazulen, aus dem durch katalytische Dehydrierung mit Pd/C L a c t a r a z u l e n (2) entstand: λ_{max} (in Cyclohexan) = 732, 695 sh, 659, 630, 605, 581, sh, 556 sh, 380 sh, 290, 260 sh, 254, 245 und 238 nm.

C Untersuchungsmaterial und Methodik

Zu den Untersuchungen standen eigene Aufsammlungen anfangs erwähnter fünf Blutzkerarten aus dem Saarland zur Verfügung. Die Mitteilungen der Standorte der bei uns seltenen Spezies verdanke ich Herrn H. D e r b s c h und Herrn Dr. G. G r o ß, die mir auch ihre Erfahrungen mit diesen *Lactarius*-Arten zur Ergänzung meiner eigenen Beobachtungen freundlichst zur Verfügung stellten. Frischmaterial von *L. deliciosus* erhielt ich aus Aschaffenburg von Herrn K. W a n e c e k, eine Aufsammlung von *L. salmonicolor* aus der Westpfalz von Frau L. C h ä b l e, wofür ich mich an dieser Stelle nochmals herzlich bedanken möchte. Von den untersuchten Pilzen sind Beschreibungen und Exsikkate nebst Farbfotografien in meinem Herbar hinterlegt. Zur Abgrenzung der Arten vgl. Abschnitt D (Ergebnisse und Diskussion).

Als Vergleichsfarbstoffe für die chemischen Untersuchungen wurden folgende Verbindungen nach Literaturangaben isoliert (die sich auf Aufarbeitungen von *L. deliciosus* beziehen!) und durch Schmelzpunkte, DC- bzw. SC-Verhalten, Elektronen-, Massen- und 1H -Kernresonanz-Spektren sowie chemische Reaktionen eindeutig charakterisiert:

Lactaroviolin (1) aus *L. sanguifluus*,

Lactarazulen (2) aus *L. semisanguifluus*,

14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaen (3) aus *L. deterrimus*,

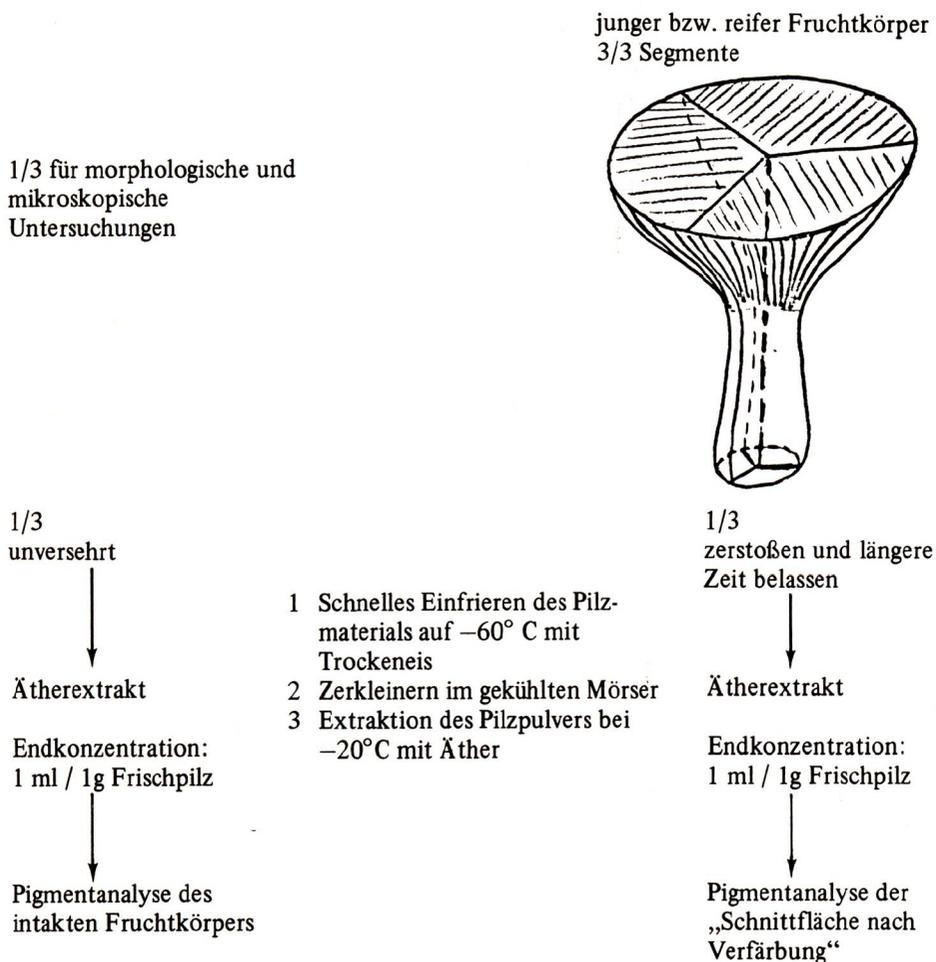
Stearinsäure-[14-hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaenyl]-ester (4) aus *L. deterrimus*.

Lactarofulven (5) wurde nicht nach Bertelli und Crabtree (1968) isoliert, da bei der Aufarbeitung frischer Fruchtkörper bei Zimmertemperatur enzymatische Veränderungen der nativ vorliegenden Farbstoffe nicht auszuschließen sind und dann wahrscheinlich Folgeprodukte isoliert werden, die im Pilzfruchtkörper nicht unbedingt nativ vorkommen müssen. Das an Kieselgel sehr stark adsorbierte Verdazulen wurde ebenfalls nicht isoliert, sondern seine Konzentration an der Intensität seiner grünen Bande im Vergleich zu der des Lactarazulens abgeschätzt.

Um die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen beantworten zu können, mußten für die chemischen Untersuchungen Bedingungen gefunden werden, die nativ vorliegenden

Farbstoffe ohne Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Konzentrationen zu bestimmen. Bei Arten, die beim Anschneiden eine Farbänderung der Milch zeigen, werden die neuentstehenden Pigmente durch Reaktionen vorher vorhandener Farbstoffe mit Katalysatoren gebildet, die sich beide im unversehrten Fruchtkörper nicht oder nur zum Teil in direktem Kontakt befinden. Um diese Folgereaktionen bei der Aufarbeitung frischen Materials auszuschließen, wurden Teile der Pilzfruchtkörper innerhalb weniger Sekunden mit Trockeneis auf -60°C gekühlt, im gefrorenen Zustand (in dem die Katalysatoren biologischer Systeme normalerweise unwirksam sind) zerkleinert und die interessierenden gelben, purpurnen, blauen und grünen Farbstoffe mit kaltem Äther extrahiert (siehe Abbildung 1). Die Verhältnisse an der Schnittfläche eines Reizkerfruchtkörpers konnten durch Zerkleinern eines frischen Fruchtkörpersegments und das Belassen des Zellbreies an feuchter Luft nachvollzogen werden, da durch die zerstörten Zellmembranen Katalysatoren auf die vorhandenen Farbstoffe direkt einwirken und sie in die Folgefarbstoffe umwandeln können. Diese Reaktionen wurden dann nach bestimmten Zeiten durch Behandeln des Materials mit Trockeneis abgestoppt und die Pigmente mit Äther extrahiert (siehe Abbildung 1).

Abbildung 1: Aufarbeitung frischer *Lactarius*-Fruchtkörper zur Pigmentanalyse



Die so erhaltenen Extrakte wurden dünn- bzw. säulenchromatographisch in ihre Farbstoffkomponenten zerlegt (Abbildung 2), welche mit selbst nach Lit.-Verfahren isolierten Vergleichsfarbstoffen identifiziert wurden. Die Konzentrationen wurden spektrometrisch ermittelt.

Abbildung 2: Dünnschichtchromatographisches Verhalten der ätherlöslichen Reizkerfarbstoffe

Adsorbens: Kieselgel G

Fließmittel: Cyclohexan-Diäthyläther (90 + 10)

Sprühreagenz: 4-Dimethylaminobenzaldehyd-Phosphorsäure (nach S t a h l 1967)*

Fließmittel-front	hRf-Wert	Farbe	Verbindung	Reaktion mit Sprühreagenz
	92	blau	Lactarazulen (2)	blau
	88	gelb	— **)	grünlich
	85	orange-gelb	Stearinsäureester des 14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaens	blaugrün
	83	weinrot	„Lipophiles Lactaroviolin“ (***)	blaugrün
	25	weinrot	Lactaroviolin (1)	grün
	10	gelborange	14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaen (3)	blaugrün
Start	0	grün	Verdazulen	grün

*) Azulene reagieren mit diesem Reagenz sofort unter Blau- bzw. Grünfärbung, während Proazulene erst nach ca. 10minütigem Erhitzen auf 100°C diese Reaktion zeigen.

**) Eventuell mit Lactarofulven (5) identisch (nur in Spuren nachweisbar).

***) J. A. S c h m i t t, unveröffentlicht.

Durch den Vergleich identischer Mengen intakten und zerstoßenen Materials ein und desselben Fruchtkörpers konnten so die Bildung neuer Farbstoffe auf Kosten vorher vorhandener Vorstufen quantitativ verfolgt und die Reaktionsfolgen beleuchtet werden. Vergleichende Untersuchungen an Fruchtkörpern verschiedenen Reifegrades von einem Myzel zeigten die Variabilität des Farbstoffgehalts einer Art bezüglich des Alters.

Die Nachweisgrenzen der im folgenden beschriebenen analytischen Methode liegen bei ca. 10 millionstel Gramm pro Farbstoff. Da in den Frischpilzen etwa 1⁰/₁₀₀ ätherlösliches Gesamtpigment enthalten ist, würden schon 0,5 g Frischmaterial zur Pigmentanalyse ausreichen! Mit der hier beschriebenen Methode ist es also möglich, einzelne Fruchtkörper zu untersuchen, was für die Angabe der Farbstoffgehalts-Variabilität einer Art entscheidend wichtig ist. Beim Analysieren eines Gemisches mehrerer Fruchtkörper (vgl. die bisher in der Literatur beschriebenen Arbeiten!) resultiert für den Farbstoffgehalt bekanntlich ein Mittelwert, der sich aus sehr verschiedenen Einzelwerten zusammensetzen kann.

Standardmethode zur Aufarbeitung frischer Reizkerfruchtkörper zur Pigmentanalyse (Abbildung 1)

Ein Fruchtkörper wurde in drei gleiche Teile zerschnitten. Einer davon wurde in Anlehnung an das Verfahren von S o r m et al. (1970) mit Kohlendioxid sofort auf -60°C gekühlt, anschließend im Mörser zerrieben und mit Äther von -20°C versetzt (ca. 20 ml pro 5 g Frischmaterial). Nach dem Auftauen wurde noch 15 Min. bei $+2^{\circ}\text{C}$ gerührt, filtriert und der Filtrerrückstand mit kaltem Äther erschöpfend nachextrahiert. Den vereinigten Filtraten wurde bei 0°C das Lösungsmittel entzogen und der trockene Rückstand mit Äther aufgenommen (1 ml pro Gramm Pilzmaterial). Die so hergestellten Extrakte verändern sich nicht bei einer Lagerzeit von mehreren Tagen bei -24°C (Tiefkühltruhe). Die nach der Ätherextraktion verbliebenen, schwach gefärbten Rückstände wurden verworfen. Der zur Extraktion verwendete Äther muß peroxidfrei sein und wurde jeweils am Tage der Verwendung frisch destilliert.

Ein anderes Drittel des Frischpilzes wurde zerstoßen und der Zellbrei an feuchter Luft bis zur deutlichen Verfärbung belassen: *L. deliciosus* 2 Stdn., *L. deterrimus* 30 Min., *L. salmonicolor* 2 Stdn., *L. semisanguifluus* 10 Min. und *L. sanguifluus* 30 Min. Anschließend wurde das Material mit Trockeneis ebenfalls auf ca. -60°C gekühlt und wie voranstehend beschrieben extrahiert.

Das verbleibende Drittel des Fruchtkörpers wurde für mikroskopische Untersuchungen sowie zur Herstellung eines Exsikkates verwandt. Von jeder der untersuchten Arten wurden Fruchtkörper verschiedenen Reifegrades vom gleichen Standort verarbeitet.

Von den nach der angegebenen Standardmethode hergestellten Extrakten wurden aliquote Mengen punktförmig (für qualitative Untersuchungen) bzw. bandförmig (für quantitative Untersuchungen) auf Dünnschichtplatten mit deaktiviertem Kieselgel G_F (Schicht 0,25 mm, 15% Wassergehalt, mit Fluoreszenzindikator) aufgetragen und im System Cyclohexan-Diäthyläther (9 + 1) bei 20°C und Kammersättigung ca. 12 cm aufsteigend chromatographiert. Bei der qualitativen DC wurden die Platten nach Abzug des Fließmittels a) im sichtbaren Licht, b) im UV (Fluoreszenzlöschung durch Substanzflecke) und c) nach Reaktion mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd-Phosphorsäure, dem Sprühreagenz für Proazulene und Azulene, ausgewertet (Abbildung 2). Bei der präparativen DC (zur quantitativen Farbstoffbestimmung) wurden die Streifen mit den getrennten Farbstoffen von den noch fließmittelfeuchten Platten abgehoben, sofort in Mikrosäulen mit Äther eluiert und die Gehalte an den einzelnen Farbstoffen spektrophotometrisch in Cyclohexan als Lösungsmittel bestimmt (vgl. hierzu Tabelle 1).

Tabelle 1. Elektronenspektroskopische Daten von charakteristischen Reizkerfarbstoffen zu ihrer quantitativen Bestimmung.

Verbindung	λ_{\max} [nm] (log ϵ) in Cyclohexan									
Stearinsäure-[14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaenyl]-ester	244 (4.34)	278 (3.76)	424 (3.24)							
14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaen	245 (4.30)	ca. 270 (3.77)	426 (3.01)							
Lactaroviolin	240 (4.40)	290 (4.80)	376 (3.80)	496,514 sh (2.68)	541 (2.85)	577 (2.82)	635 (2.43)			
Lactarazulen	240 (4.70)	310 (4.70)	392 (4.20)	560 (2.53)	584 (2.61)	606 (2.68)	630 (2.63)	658 (2.63)		

Auf dem desaktivierten Kieselgel treten bei den noch feuchten Platten keine Veränderungen der getrennten Substanzen auf (durch Mehrfachchromatographie überprüft), jedoch verändern sich die Proazulene und Azulene auf trockenen Platten im Laufe der Zeit beim Liegen an der Luft.

D Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man die Versuchsergebnisse, so fällt erstens auf, daß bei allen untersuchten Arten im jungen Zustand (Sporen noch nicht reif!) eine weitaus höhere Ausbeute an lipophilem Gesamtpigment erhalten wird als in reifen Fruchtkörpern (bezieht sich auf die Sporenreife!):

Tabelle 2. Gesamtgehalte der charakteristischen, lipophilen Farbstoffe in Blutreizkerarten in Abhängigkeit von deren Reifezustand

Exsikk.-Nr.	Art	Angaben in Gewichts- $\frac{0}{100}$ des frischen Fruchtkörpers	
		jung	reif
1798	<i>L. deliciosus</i>	1.500	1.330
1835	<i>L. deterrimus</i>	0.894	0.410
1836	<i>L. salmonicolor</i>	2.200	1.000
1833	<i>L. semisanguifluus</i>	3.365	1.758
1834	<i>L. sanguifluus</i>	1.534	0.200

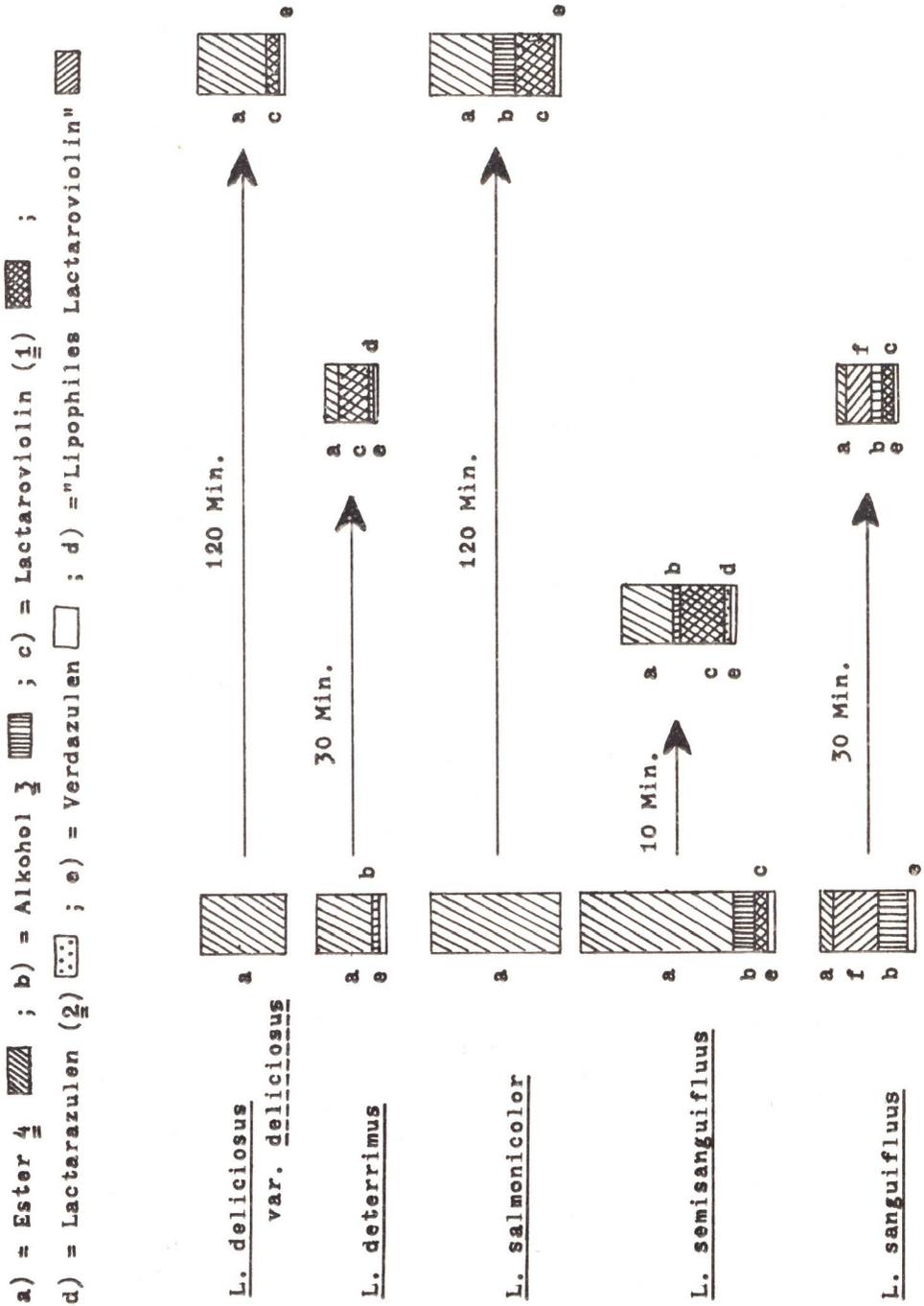
Die Farbstoffgehalte bei verschiedenen Aufsammlungen einer Art schwanken bei etwa gleichem Reifezustand in mäßigen Grenzen (Tabelle 3), wie das Beispiel *L. salmonicolor* zeigt; jedoch lassen sich allein die Mengenangaben der Gesamtpigmente nicht zur Unterscheidung von Arten heranziehen.

Tabelle 3. Variabilität des Farbstoffgehaltes bei *L. salmonicolor* in Fruchtkörpern gleichen Reifegrades von verschiedenen Standorten

Exsikk.-Nr.	Gesamtgehalt an lipophilem Pigment in $\frac{0}{100}$ des frischen Frks.	
	jung	reif
1836	2.200	1.000
		1.360
1849		1.380

Geht man einen Schritt weiter und trennt die Gesamtfarbstoffe durch Chromatographie und bestimmt die Konzentrationen der einzelnen Komponenten, so zeigt sich folgendes: Die vorkommenden gelben, orangefarbenen und blauen Farbstoffe sind in allen Arten gleich. Das grüne Pigment (das evtl. noch aus mehreren Komponenten bestehen kann) scheint auch in allen Arten gleich zu sein, verändert sich aber weiter bei der Einwirkung von Licht und Luft. Das weinrote Lactaroviolin kann in allen fünf Arten vorkommen, während das strukturell noch nicht gesicherte weinrote „Lipophile Lactaroviolin“ nur in *L. sanguifluus* nachweisbar vorhanden ist. Die Arten unterscheiden sich also hauptsächlich durch die Absolutgehalte an den einzelnen Farbstoffen und deren Komposition (Pigmentmuster!). Abbildung 3 zeigt die absoluten Farbstoffgehalte junger Fruchtkörper einschließlich der Pigmentmuster.

Abbildung 3: Pigmentmuster der fünf Blutreizkerarten vor und nach der Verfärbungsreaktion. Die Höhe der Säulen in cm entspricht dem $\frac{0}{100}$ Gehalt an Farbstoff, bezogen auf das Fruchtkörperfrischgewicht;



Vergleicht man die Pigmentmuster intakter Fruchtkörper, gleichen Reifegrades bei den fünf Arten, so sind sich *L. deterrimus*, *L. deliciosus* und *L. salmonicolor* recht ähnlich; sie enthalten nur den orangefarbenen Stearinsäureester des 14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaens und *L. deterrimus* zusätzlich Spuren von Verdazulen und dem freien Proazulenalkohol 3. *L. sanguifluus* und *L. semisanguifluus* enthalten außer den genannten Farbstoffen noch das freie 14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaen und Lactaroviolin in nachweisbaren Mengen. *L. sanguifluus* synthetisiert außerdem als einzige der fünf Arten das rote „Lipophile Lactaroviolin“. Diese nahe Verwandtschaft in chemischer Hinsicht zwischen *L. deliciosus*, *L. deterrimus* und *L. salmonicolor* steht in Übereinstimmung mit den morphologischen Eigenschaften, welche einige Mykologen (Melzer 1919, Velenovský 1920, Smotlacha 1945, Vasilkov 1948) dazu veranlaßt hatte, diese Arten als Mykorrhiza-Varietäten von *L. deliciosus* aufzufassen. Auch die engen Beziehungen zwischen *L. sanguifluus* und *L. semisanguifluus*, von den französischen Autoren schon durch die Namensgebung hervorgehoben, werden durch die Ergebnisse der Pigmentanalyse intakter Fruchtkörper bestätigt.

Die Arten der beiden Gruppen unterscheiden sich also schon in den Pigmentmustern der intakten Fruchtkörper. Alle 5 Arten zeigen beim Verletzen der intakten Fruchtkörper verschieden lange Reaktionszeiten bis zur deutlichen Verfärbung, die bei den einzelnen Arten zu spezifisch unterschiedlichen Farben führt. Wie sehen nun die Pigmentmuster der „verfärbten Schnittflächen“ aus?

Abbildung 3 zeigt die quantitativen Ergebnisse solcher Analysen. Bemerkenswert ist, daß 1) nach den Verfärbungsreaktionen grundsätzlich die auch im intakten Fruchtkörper gefundenen Farbstoffe auftreten, 2) ihre Konzentrationen zugunsten von aus ihnen entstandenen Folgefarbstoffen abnehmen.

Bei *L. deliciosus var. deliciosus* sind im Pigmentmuster nach der Verfärbung außer dem Ausgangsfarbstoff 4 kleine Mengen an Lactaroviolin und Verdazulen zu finden. *L. deterrimus* enthält nach 30minütiger Reaktion nur noch wenig 4, während Lactaroviolin jetzt Hauptfarbstoff ist. Die Lactarazulen- und Verdazulenkonzentrationen sind fast mit denen im intakten Fruchtkörper identisch. *L. salmonicolor* enthält nach 120minütiger Reaktion noch die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Ausgangsfarbstoffs 4, außerdem den Alkohol 3 und Lactaroviolin in etwa gleichen Mengen, während Verdazulen in Spuren nachweisbar ist. *L. semisanguifluus* der die kürzeste Verfärbungszeit aufweist, zeigt im Pigmentmuster nach Verfärbung ebenfalls noch den Ester 4, jedoch daneben in gleichen Konzentrationen Lactaroviolin, während der Alkohol 3, Lactarazulen und Verdazulen nur Nebenfärbstoffe sind. *L. sanguifluus*, der augenscheinlich an der Schnittfläche nicht verfärbt, zeigt jedoch nach 30minütiger Reaktionszeit ein ganz anderes Pigmentmuster als im intakten Fruchtkörper. *L. sanguifluus* verfärbt sich also, auch! Der Ester 4 findet sich nur noch in Spuren. Neben weniger „Lipophilem Lactaroviolin“ findet sich jetzt auch das vorher nicht vorhandene Lactaroviolin als Komponente des Hauptfarbstoffs. Der Alkohol 3 liegt ebenfalls in kleinen Konzentrationen vor, Verdazulen ist Nebenfärbstoff. Wie bei *L. deliciosus* und *L. salmonicolor* tritt bei *L. sanguifluus* kein Lactarazulen auf.

Da nun bei allen Arten die Umwandlungen vorher vorhandener Farbstoffe bei den Verfärbungsreaktionen ähnlich, jedoch verschieden schnell vor sich gehen, liegt der Schluß nahe, daß die zur Umwandlung der Ausgangsfarbstoffe vorliegenden Katalysatoren ähnlich, ihre Aktivitäten jedoch in den untersuchten Arten signifikant unterschiedlich sind.

Diskussion der Verfärbungsreaktionen in Milch und Fleisch bei den Blutzirkern

Welche Reaktionen laufen nun beim Farbwechsel der Milch oder des Fleisches verletzter Reizkerfruchtkörper ab?

Da die reinen, isolierten Farbstoffe sich an Luft nicht ineinander umwandeln, werden in den Pilzfruchtkörpern Katalysatoren wirksam sein, wobei man bei Biokatalysatoren besonders an Enzyme denkt, welche evtl. in Verbindung mit Cosubstraten z. B. den orangegelben Ausgangsfarbstoff 4 (bzw. das „Lipophile Lactaroviolin“) bei den Verfärbungsreaktionen in die entsprechenden Folgefärbstoffe umsetzen können.

In Abbildung 4 sind die biochemisch wahrscheinlichsten Reaktionsfolgen dargestellt, wie aus dem Ester 4 weitere Farbstoffe entstehen können. Die angegebenen Reaktions-schritte werden gestützt durch Vergleiche der Pigmentzusammensetzungen intakter bzw. zerstoßener Fruchtkörper. Die Genese der einzelnen Farbstoffe wird allerdings erst durch die Erforschung der in den Reizkern vorkommenden Enzyme selbst sicher geklärt werden können. Diese zeitraubenden und schwierigen Untersuchungen sind zur Zeit bei uns noch im Gange. Vorläufig seien die Katalysatoren (einschließlich eventueller Cosubstrate!), ob biochemisch oder nicht, im Schema und in den Diskussionen nur mit dem Buchstaben K und einer laufenden Nummer, z. B. K_1 , K_2 usw. bezeichnet, wobei die Nummern die wahrscheinliche Reihenfolge der Reaktionsschritte angeben.

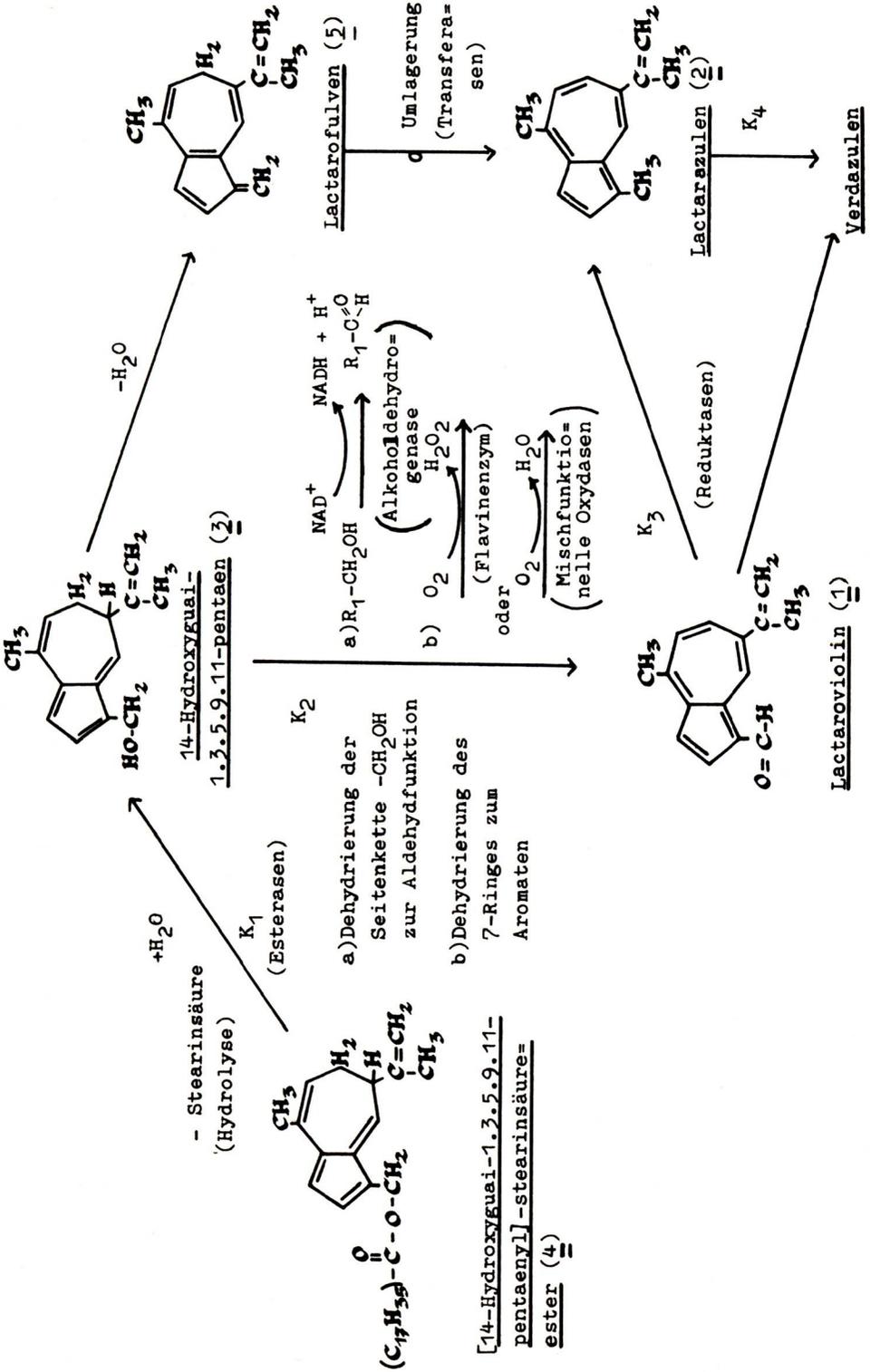
Der erste, für die Blutzirkler charakteristische Farbstoff, die Ausgangssubstanz fast aller weiteren Azulen-Farbstoffe, ist der Stearinsäureester des ebenfalls gelben Proazulenalkohols 14-Hydroxyguai-1,3,5,9,11-pentaen (3). Die Bildung des freien Alkohols aus seinem Ester läßt sich zwanglos durch die Einwirkung esterspaltender Enzyme, sogen. Esterasen, verstehen. Die echten Esterasen wirken nur auf emulgierte Ester, nicht jedoch auf gelöste. Da der Stearinsäureester des Proazulenalkohols als lipophile Substanz in der polaren, wäßrigen Phase emulgiert vorliegt (trüber Milchsafte!), können Esterasen also bei Kontakt ohne Schwierigkeit die Esterbindung hydrolysieren.

Ist erst die alkoholische Gruppe des Proazulens freigelegt, so geht damit parallel eine höhere Löslichkeit des entstandenen Farbstoffs in polaren Lösungsmitteln. Dadurch wiederum ist der Alkohol 3 Reaktionen in wäßrigem Milieu besser zugänglich.

Die freie Seitenkettenfunktion $-\text{CH}_2\text{OH}$ kann nun einerseits durch Katalyse von Alkoholdehydrogenasen zur Aldehydfunktion $-\text{CHO}$ dehydriert werden (Cosubstrat ist NAD^+ , das den Wasserstoff übernimmt), wie z. B. beim Menschen Äthylalkohol in Acetaldehyd umgesetzt wird. Die weitere Dehydrierung des Proazulens erfolgt unter Aromatisierung des 7-Ringes im Molekül zu Lactaroviolin. Es bieten sich dafür grundsätzlich zwei Wege an: 1) Katalyse durch Flavinenzyme und Sauerstoff (O_2) als Cosubstrat, wobei O_2 bei der Dehydrierung des Proazulens den Wasserstoff unter Bildung von H_2O_2 aufnimmt; 2) Katalyse durch mischfunktionelle Oxydasen und O_2 als Cosubstrat, wobei erst Sauerstoff in das zu dehydrierende Molekül eingeführt und dann unter Wasserabspaltung die zusätzliche Doppelbindung gebildet wird.

Andererseits könnte der gelbe Proazulenalkohol durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung) über Lactarofulven (5) oder direkt unter Aromatisierung in Lactarazulen übergehen. Letztgenannter Farbstoff kann evtl. auch bei der Hydrierung und Dehydratisierung von Lactaroviolin entstehen. Über die Reaktionsschritte zum grünen Verdazulen kann erst eine Aussage gemacht werden, wenn dessen Struktur aufgeklärt ist. Wahrscheinlich entsteht es aus Lactarazulen oder Lactaroviolin durch deren lichtinduzierte oder enzymatische Umwandlungen unter Wanderung oder strukturellen Veränderungen

Abbildung 4: Wahrscheinliche Reaktionsschritte zur Genese der charakteristischen Reizkerfarbstoffe



der Seitenkettenfunktionen. Die starke Affinität zu Kieselgel oder Aluminiumoxid läßt auf stark polare Gruppen im Molekül schließen, wobei diese elektronenabziehenden Gruppen, wie z. B. $-\text{CHO}$ oder $-\text{COOH}$, mit größter Wahrscheinlichkeit am 7-Ring stehen, da die Maxima im sichtbaren Spektralbereich bathochrom verschoben sind. Der 5-Ring dürfte wie bei Lactarazulen substituiert sein, da beim Auftreten elektronenabziehender Gruppen in diesem Molekülteil die Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden (siehe Lactaroviolin!). Bei *L. deliciosus* und *L. salmonicolor* sind im intakten Fruchtkörper Ausgangsfarbstoff und Katalysatoren zu seiner Umwandlung vollständig voneinander getrennt, während bei *L. deterrimus* und *L. semisanguifluus* geringe Aktivitäten die Farbstoffe angreifen. Nur bei *L. sanguifluus* sind Farbstoffe und Katalysatoren schon in größerem Maß in Kontakt. Betrachtet man die im gesamten Fruchtkörper enthaltenen Katalysatormuster, so dürften *L. deliciosus* und *L. salmonicolor* die niedrigsten K_1 -Aktivitäten besitzen. *L. salmonicolor* und *L. sanguifluus* enthalten signifikant niedrigere K_2 -Aktivitäten gegenüber den anderen 3 Spezies. Da die weiteren Reaktionsschritte z. Zt. noch ungeklärt sind, sei von einer Diskussion über diese Katalysatoren abgesehen, die evtl. auch nicht-enzymatischer Art (z.. lichtinduzierte Umlagerungen; Oxidation) sein können.

Der nicht untersuchte *L. hemicyaneus* zeigt im Hut nahe der Oberfläche beim Anschneiden blaue Milch. Setzt man voraus, daß auch in diesem Blutreizker die voran diskutierten Farbstoffe vorkommen und die Katalysatoren ähnlich sind, so würde sich diese Art von den vorhergehenden fünf durch hohe Aktivitäten des Katalysators K_3 unterscheiden, der in der oberen Hutregion schon zusammen mit den orangegelben Vorstufen in der Milch vorkommt.

Bei allen untersuchten Arten findet man in sehr alten Fruchtkörpern, deren Zellen z. T. schon zerstört sind (durch Insektenfraß, Verletzungen, Zelldeneration, usw.), natürlich andere Pigmentmuster als in jungen oder gerade reifen Exemplaren, denn die im Fleisch enthaltenen Katalysatoren kommen nun schon durch die permeablen Zellmembranen mit den vorhandenen Farbstoffen zusammen, so daß man mehr und mehr die Folgefärbstoffe findet, während die Ausgangsfarbstoffe an Konzentration zurücktreten. Die Gesamtgehalte der ätherlöslichen Farbstoffe sind in überalterten Fruchtkörpern ebenfalls geringer als in jüngeren, da die Pigmente nicht sehr stabil sind und weiter verändert werden können.

Die Biosynthese der Grundfarbstoffe scheint also schon relativ früh im wachsenden Fruchtkörper abgeschlossen zu werden; d. h. die Blutreizker zeigen ein gerade entgegengesetztes Verhalten gegenüber den Röhrlingen (*Boletales*), bei denen die Farbstoffbiosynthese erst mit dem Abschluß der funktionellen Entwicklung verschiedener Fruchtkörperteile früher (z. B. im Stielgewebe) oder später (z. B. im Hymenophor) aufhört (J. A. Schmitt 1971).

Die chemischen Untersuchungen ergeben also eine Reihe zusätzlicher Merkmale für die einzelnen Arten der Blutreizker:

1. Unterschiede der Pigmentmuster im intakten Fruchtkörper;
2. Unterschiede der Pigmentmuster im zerstoßenen Fruchtkörper (Schnittfläche nach Verfärbungsreaktion!) und daraus folgend Unterschiede im Katalysatormuster der Fruchtkörper.

Zur Frage der Existenz chemischer Rassen bei den einzelnen Arten kann z. Zt. noch keine Antwort gegeben werden, da noch keine genügende Zahl von Einzeluntersuchungen an Reizkerfruchtkörpern von verschiedenen Standorten vorliegen.

E Schlüssel zur Bestimmung der mitteleuropäischen Blutreizkerarten

Die untersuchten fünf Arten lassen sich biochemisch nach quantitativer Pigmentanalyse also ohne Schwierigkeiten abgrenzen (siehe Abschnitt D). Geht man jedoch nur von morphologischen und ökologischen Fakten aus, so können die mitteleuropäischen Arten der Sektion *Dapetes* Fr. nach eigenen Studien mit folgendem neuen Schlüssel sicher unterschieden werden:

- 1 Milch wenigstens in der obersten Hutschicht beim Anschneiden blau, sonst karottenrot und langsam grün verfärbend; Hutfarbe wie bei *L. quietus*, mit etwas grünlichem Einschlag, im Alter dunkelbraun; Hutoberfläche glatt, fleckig oder gezont. Mittlere Art unter Pinus; sehr selten (Beschreibung nach Romagnesi 1958):

Lactarius hemicyanus Romagnesi
(Blaumilchender Kiefernreizker)

- 1* Milch beim Anschneiden nur orange oder weinrot, nie blau 2

- 2 Milch beim Anschneiden trüb weinrot; Lamellen jung violettrot getönt; Hut fahl orange, mit dunkleren, weinrot-grünlichen Zonen; Stiel meist kurz und ausgestopft, lila überhaucht; gedrungener Wuchs, fleischig; im Saarland unter *Pinus silvestris* und *P. nigra* auf Kalktriften; zerstreut, jedoch orthhäufig; betrachtet man den gesamten europäischen Raum, so wird die Art gegen Norden und Osten immer seltener, während sie nach Süden und Westen häufiger vorkommt:

Lactarius sanguifluus Paulet ex Fr.
(Weinroter Kiefernreizker)

Nach der Literatur soll *L. sanguifluus* auch unter Wacholder (*Juniperus*) vorkommen.

E. Nuesch (1921) beschreibt noch eine Var. *Yvreus* Mart. aus den Alpen, mit amethystfarbenen Lamellen und schwarz-scharlachroter Milch.

- 2* Milch beim Anschneiden karottenrot 3

- 3 *Picea*-Begleiter, Bodenubiquist; Milch nach ca. 10 Min. kaum merklich, erst nach etwa 30 Min. deutlich weinrot verfärbend; Hut orangerot mit ± starker, grünlicher, verwaschener Zonung; Lamellen und Stiel ebenfalls orange, manchmal mit grüner oder blaugrüner Färbung; Stiel nach unten oft fast keulig verdickt, ausgestopft, glatt, nur selten mit undeutlichen, verwaschenen Gruben; im Saarland der weitaus häufigste Vertreter der Sektion, in 10–20jährigen Fichtenschonungen auf Kalkböden Massenpilz; in ganz Europa unter Fichte nicht selten:

Lactarius deterrimus Gröger
(Fichten-Blutreizker)

- 3* *Abies alba*-Begleiter; Hut und Stiel fast ohne jede Spur von Grün oder Blaugrün, gleichmäßig orange-gelb gefärbt, ohne Zonen auf der Hutoberseite oder nur fein schuppig gezont; Stiel grubig-scheckig, zylindrisch oder nach unten verjüngt, mit relativ hartbrüchigem Fleisch; Habitus weniger gedrungen als der von *L. deliciosus* oder *L. sanguifluus*; die orangefarbene Milch verfärbt innerhalb von 2 Stdn. mennig- bis weinrot; Cheilo- und Pleurozystiden zahlreich, einzelne bis ca. 20 µm hervortretend; die Sporen sind länglich-ellipsoid mit dem höchsten L/B-Wert (Verhältnis Länge:Breite) von allen Blutreizkern; im Saarland und in der Westpfalz selten, immer auf kalkhaltigen Böden; im Schwarzwald und in den Alpen häufiger, ob immer auf Kalk? :

Lactarius salmonicolor Heim et Leclair (Lachsfarbener Tannenreizker)

Wieweit die Literaturangaben: „Im Alpen- und Voralpengebiet unter *Picea* und *Abies* verbreitet, sonst zerstreut“ mit der übernommenen Definition der Art übereinstimmt, sollte nochmals überprüft werden, denn nach allen eigenen und mir von anderen mitgeteilten Beobachtungen ist das Vorkommen von Weißtanne erste Voraussetzung für das Auftreten der Art in einem Gebiet.

3** *Pinus*-Begleiter 4

- 4 Milch rasch, schon 3–5 Min. nach dem Anschneiden weinrot verfärbend, nach 30 Min. überall dunkel weinrot-purpurn; Hut schon jung stark vergrünt, Vergrünung bald auch auf die Lamellen und z. T. den Stiel übergreifend; Stiel meist deutlich grubig, festfleischiger als der von *L. deterrimus*; Habitus ähnlich dem des Fichten-Blutreizkers, jedoch nie an den von *L. deliciosus* oder *L. sanguifluus* heranreichend; im Saarland unter *Pinus silvestris* und *P. nigra* auf Kalktriften, bisher immer zusammen mit *L. sanguifluus* auf einem Areal gefunden; zerstreut bis ortshäufig:

Lactarius semisanguifluus Heim et Leclair (Spangrüner Kiefernreizker)

- 4* Milch langsamer weinrot verfärbend; Hut orangerot, rosaorange bis fleischbräunlich, breit gezont; im Alter verfärben die Zonen spangrün; Lamellen und Stiel orangegeb; kräftiger, fleischiger Pilz von gedrungenem Wuchs; im Saarland unter *Pinus silvestris* auf sauren Böden, selten:

Lactarius deliciosus L. ex Fr. forma *rubescens* f. n. (Weinrotverfärbender Edelreizker)

- 4** Milch nicht dunkler verfärbend, sondern innerhalb einiger Stunden ausblassend und dann grünend 5

- 5 Hut orangerot, rosaorange bis fleischbräunlich, breit gezont; im Alter verfärben die Zonen spangrün; Lamellen und Stiel orangegeb; kräftiger, fleischiger Pilz von gedrungenem Wuchs; im Saarland noch nicht sicher nachgewiesen; sonst unter *Pinus silvestris* auf sauren, jedoch auch auf kalkhaltigen Böden:

Lactarius deliciosus L. ex Fr. var. *deliciosus* (Edelreizker)

- 5* Hutfarbe ähnlich der von *L. quietus*; orangebraun-zimtbraun mit dunklerer Mitte; Lamellen dunkel orangebraun, Stiel ebenso, mit grünlichen Tönen und unregelmäßigen Gruben; kleinerer Pilz unter *Pinus silvestris* auf sauren Böden, zusammen mit *Russula caerulea* (Beschreibung nach Romagnesi 1958):

Lactarius quieticolor Romagnesi (Brauner Kiefernblutreizker)

Die Sporengößen liegen bei den von mir untersuchten Fruchtkörpern bei 7–10/6–7 µm für alle Arten und wurden deshalb nicht überall im Schlüssel angegeben. Die Huthautstrukturen sind in dieser Milchlingsgruppe nach eigenen Befunden zwar ähnlich, jedoch altersbedingt variabel, wie schon W. Neuhoff (1956) sicher erkannte.

Im folgenden sollen noch einige detaillierte Beobachtungen typischer Reizkerstandorte kurz erwähnt werden: Im Bereich der Gemeinde Ballweiler (Bliesgau/Saarland) finden sich auf einem kleinen Areal 4 der 5 untersuchten Blutreizkerarten. Auf dem nach SO exponierten Kiefernwaldrand-Rasen kurz unterhalb des Hügelgipfels (Wolfersheimer Hang) auf Muschelkalk-Lehm-Unterlage findet man folgende beide Assoziationen: a) Unter *Picea abies* (dichter, ca. 15jähriger Bestand): *L. deterrimus*, *Tricholoma aurantium* und *Hygrophorus agathosmus*; b) Ca. 10 m weiter hangabwärts unter *Pinus silvestris* und *P. nigra* (lockerere, ebenfalls ca. 15jähriger Bestand): *L. sanguifluus*, *L. semisanguifluus*, *Chroogomphus rutilus*, *Suillus granulatus*, *S. fluryi* (*collinitus*), *Tricholoma subannulatum*, *Hebeloma edurum* und *Russula torulosa*. Vergleicht man Fruchtkörper von *L. deterrimus* und *L. semisanguifluus*, die hier nur 2–3 m entfernt voneinander in Hexenringen wachsen, so sind die von Gröger (1967) nochmals zusammengestellten Unterschiede zwischen beiden Arten deutlich zu sehen.

In einem schmalen *Abies alba*-Streifen (ca. 80jährige Stämme) auf der NW-Seite desselben Hügels (Ballweiler Hang) liegt ein Myzel von *L. salmonicolor* ringförmig um eine Weißtanne (Durchmesser des Hexenrings ca. 10 m), das jährlich (bisher einziger

bekannter saarländischer Fundort) zwischen 3 und 15 Fruchtkörper erzeugt. Innerhalb des Hexenringes fruktifiziert zur gleichen Zeit *Russula violacea* Quel., ein sonst im Saarland seltener Täubling. In der Nähe dieses Standortes wurde auch der bei uns wenig verbreitete *L. scrobiculatus* beobachtet (Mittlg. von Herrn D e r b s c h).

Der im Saarland sehr seltene *L. deliciosus* L. ex Fr. kommt hier nur auf sandigen, sauren Böden unter *Pinus silvestris* vor. Die var. *deliciosus* mit ausblässender, grünender Milch wurde bisher bei uns noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, während die Form *rubescens* an verschiedenen Stellen bei Homburg in Kiefernwäldern auf Sand vorkommt: a) im *Festuca ovina*-Rasen, in Begleitung von *Lactarius musteus* und dem echten *Tricholoma luridum* (leg. H. D e r b s c h); b) auf dem Boden eines Sandsteinbruchs, zusammen mit *Rhizopogon vulgaris* in einem *Pirola minor*-Bestand (leg. G. G r o ß). Die Beobachtung dieser rötenden Form von *L. deliciosus* verdanke ich Herrn D e r b s c h, unserem als *Lactarius*-Kenner bekannten, saarländischen *Agaricales*-Spezialisten.

H. J a h n (1961) gibt für Westfalen ebenfalls ausschließlich die Kiefer als Begleitbaum des auch dort relativ seltenen Pilzes an. Der Untergrund der meisten, bekannten Fundstellen ist der Sand des Diluvialgebietes in Westfalen, jedoch zitiert J a h n auch zwei Fundorte auf Kalk unter Kiefern. Ein evtl. ähnlicher Standort ist aus der Umgebung Aschaffenburgs zu melden, von wo mir Herr W a n e c e k Frischmaterial des *L. deliciosus* var. *deliciosus* und eine Fundortbeschreibung zusandte: Die Art fruktifiziert auf einem nach Süden exponierten Hang, der bei ca. 300 m üNN eine Steigung von etwa 30% aufweist. Die Fundstelle liegt oberhalb eines stillgelegten Kalksteinbruchs (Zechsteindolomit) auf sandig-glimmerigem unteren Buntsandstein (Tonsteinfolge). Der Bewuchs besteht aus einem lockeren Bestand von *Pinus silvestris*, untermischt mit *Betula*-spec. und *Populus tremula*. Die Strauchschicht setzt sich zum größten Teil aus Besenginster (*Sarothamnus scoparius*) und Brombeergestrüpp (*Rubus fruticosus*) zusammen. Sowohl in der verfilzten, z. T. moosigen Grasnarbe als auch in der nackten Nadelstreu konnten Fruchtkörper beobachtet werden.

Nach Mitteilung von Herrn D e r b s c h ist diese var. *deliciosus* im Schwarzwald, z. B. bei Igelsberg, in Kiefernwäldern nicht selten (Frischmaterial von diesen Fundstellen konnte ich selbst untersuchen).

Zur Taxonomie der Blutreizkerarten

Völlig zweifelsfrei sind meiner Ansicht nach nur die beiden Arten *L. sanguifluus* Paulet ex Fr. und *L. semisanguifluus* Heim et Leclair. Ob *L. salmonicolor* Heim et Leclair noch in einer Sippe mit etwas größeren Sporen vorkommt, sollten weitere Beobachtungen klären; die Autoren dieser Art geben nämlich größere Sporenmaße an, als ich bei den eigenen Aufsammlungen durchschnittlich finden konnte und von anderen Autoren angegeben werden (vgl. N e u h o f f, M o s e r, usw.). Da aber sonst weder morphologische noch habituelle oder ökologische Unterschiede existieren, werden bei dieser Art bezüglich der Sporengröße vermutlich ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie kürzlich bei mehreren Gasteromyceten- und *Tuberales*-Spezies aufgefunden wurden*). Ob *L. salmonicolor* auch unter *Picea* vorkommen kann, wie die französischen Autoren berichten, sollten genaue Vegetationsanalysen der Standorte bestätigen.

* G. G r o ß und J. A. S c h m i t t, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Die beiden sehr seltenen Arten *L. hemicyaneus* Romagnesi und *L. quieticolor* Romagnesi, die sich morphologisch und ökologisch außerordentlich ähnlich sind, unterscheiden sich untereinander grundsätzlich nur durch das Vorhandensein bzw. das Fehlen der blauen Milch im Hut. Dieses Merkmal kann beim Vorliegen der gleichen Farbstoffe wie in den untersuchten Arten auf der Existenz eines einzigen Stoffes, z. B. des Katalysators K_3 in der Milch basieren, so daß zur Artunterscheidung dieses eine chemische Merkmal bliebe. Die Sippen stünden dann meines Erachtens besser in einem Varietäten- oder Formenverhältnis zueinander, da ein Merkmal zu Abtrennung einer Art wohl nicht ausreicht.

Zu diesem Problem noch eine weitere Stütze des voran dargelegten Sachverhalts: Im Anschluß an die Dreiländertagung in Neubulach sandte mir Herr Dr. H. Haas dankenswerterweise das Exsikkat eines Kiefern-Blutreizkers zu, dessen erst karottenrote Milch nach ca. 20 Min. rein violett verfärbte. Der Pilz wurde bei Blitzenreute (Krs. Ravensburg) unter *Pinus silvestris* zwischen *Molinia coerulea* auf Jungendmoränenuntergrund gesammelt. Nach der grau-braun-grünen Farbe der getrockneten Fruchtkörper zu schließen, hatten die Pilze in frischem Zustand etwa die Farbe wie Fruchtkörper von *L. quietus*. Danach und nach Habitus, Standort und Mikromerkmalen handelt es sich um die Aufsammlung einer *L. quieticolor* oder *L. hemicyaneus* nahestehenden Sippe. Sie nimmt eine Mittelstellung zwischen beiden Extrema ein: Von *L. quieticolor* hat sie die ausschließlich karottenrote Milchfarbe, für eine Verwandtschaft mit *L. hemicyaneus* spricht die Violettverfärbung der Milch.

Der in der modernen Literatur noch aufgeführte *L. rubrifluus* Gillet ist meiner Meinung nach in Übereinstimmung mit Shaefer ein Synonym zu *L. deliciosus* L. ex Fr.

Shaefer (1970) hat in seiner Arbeit über die Sektion *Dapetes* ein neues Problem geschaffen: Er interpretiert *L. deliciosus* L. ex Fr. als den gemeinen Fichten-Blutreizker, also im Sinne von *deterimus* Gröger und gibt dem Edelreizker den neuen Namen *L. pinicola* Shaefer. *L. deliciosus* L. ex Fr. ist jedoch per definitionem ein wohlschmeckender Pilz des Kiefernwaldes (bei Fries: *in pinetis*). Daß viele Autoren nach Fries ihre Abbildungen und Beschreibungen als *L. deliciosus* L. ex Fr. benannten, obwohl sie eine andere Art, den Fichten-Blutreizker *L. deterimus* Gröger, darstellten, kann nicht als Grundlage einer Neuinterpretierung des *L. deliciosus* L. ex Fr. im Sinne Shaefers dienen. Ich bin der Meinung, daß die Namen *L. deterimus* Gröger und *L. deliciosus* L. ex Fr. korrekt sind und es nicht gerechtfertigt ist, neue Namen einzuführen. Für den Edelreizker soll der Name *L. deliciosus* als nomen conservandum beibehalten werden!

Die beiden aufgeschlüsselten Formen von *L. deliciosus* sind chemische Rassen einer Art, wobei sich beide nur im Katalysatormuster unterscheiden:

1. var. *deliciosus*

Fruchtkörper durchschnittlich kleiner als bei der Form *rubescens*. Die karottenrote Milch verfärbt sich auf der Schnittfläche nicht rot, sondern blaßt innerhalb einiger Stunden grünlich aus.

2. forma *rubescens* fm. nov.

carposomatibus magnis, spissis, carnosis, lacte primitus lateritio-crocato vulneribusque tarde decolorantibus primo obscuriore rubris (in una hora), demum virescentibus.

Typus E 46 (Herb. J. A. Schmitt), 25.9.1967 Homburg/Rabenhorst.

Große, gedrungene, fleischige Fruchtkörper. Die karottenrote Milch verfärbt sich auf der Schnittfläche nach etwa einer Stunde dunkler rot und blaßt dann grünlich aus.

Als Ausblick sei noch auf eine weitere biochemisch-physiologische Betrachtungsweise für die hier diskutierten Blutreizkerarten hingewiesen:

Geht man z. B. von dem Mykorrhizapartner *Pinus* aus, so gibt es vier Kiefern-Blutreizkerarten: *L. sanguifluus*, *L. semisanguifluus*, *L. deliciosus* und den Komplex *L. quieticolor-L. hemicyaneus*. *L. salmonicolor* und *L. deterrimus* könnten dann Mykorrhizarassen, also *Abies*- bzw. *Picea*-Sippen einer der vorgenannten vier Arten sein, z. B. von *L. deliciosus* oder von *L. semisanguifluus*. Durch den Wechsel des Mykorrhizapartners könnten sich zwanglos die habituellen und chemischen Unterschiede einstellen, ohne zwingend die genetischen Verhältnisse zu verändern (andere Ernährung, Mangelmedien usw.). Es müßte daher noch überprüft werden, welche Art von Fruchtkörpern z. B. ein Myzel von *L. semisanguifluus* in Mykorrhiza mit Fichte oder Weißtanne hervorbringt, oder ob es überhaupt zur Mykorrhizabildung mit einer dieser Baumarten befähigt ist. Da diese Untersuchungen noch ausstehen, habe ich mich der bisherigen Konvention angeschlossen und die einwandfrei unterscheidbaren Sippen als „Arten“ aufgefaßt.

F Zur Chemotaxonomie der Gattung *Lactarius*

In die voran diskutierten Pigmentuntersuchungen wurden nun noch weitere *Lactarius*-Arten mit gelb, rot, violett oder grün verfärbender Milch (bzw. verfärbendem Fleisch) einbezogen:

a) Gelb verfärbend

L. scrobiculatus (Scop. ex Fr.) Fr., Grubiger Milchling (Milch rasch schwefelgelb verfärbend). Die Art ergibt einen schwach gelb gefärbten Ätherextrakt, der keinen der Blutreizkerfarbstoffe enthält.

L. chrysorrheus Fr., Goldflüssiger Milchling (Milch schnell schwefelgelb verfärbend). Verhält sich beim Extrahieren wie voranstehende Art.

L. thejogalus (Bull.) Fr., Flatterreizker (Milch sehr langsam gilbend)

L. rufus (Scop.) Fr., Rotbrauner Milchling (Milch langsam gilbend).

L. quietus Fr., Eichen-Milchling (Milch rahmgelblich gefärbt).

L. hepaticus Plowr. ap. Boud. (ss. Neuhoff), Später Milchling (Milch langsam gelb verfärbend).

Die vier letztgenannten Arten ergeben auch im zerstoßenen Zustand nur farblose Ätherextrakte.

b) Rot verfärbend

L. acris Bolt. ex Fr., Rosaanlaufender Milchling (Milch sehr rasch rosarot verfärbend). Die roten Pigmente werden von Äther kaum aufgenommen, jedoch ist die Beobachtung interessant, daß beim Extrahieren von gefrorenem, zerstoßenem Material bei tiefen Temperaturen intermediär ein blauer Farbstoff entsteht, der beim Auftauen verschwindet. Keiner der Farbstoffe ist mit einem der Blutreizkerpigmente identisch.

L. fuliginosus Fr., Rußfarbener Milchling (Fleisch langsam rötend)

L. controversus Pers. ex. Fr., Rosascheckiger Milchling (Fleisch langsam rosascheckig verfärbend)

Bei beiden letztgenannten Arten finden sich im Ätherextrakt keine definierbaren Farbstoffe.

c) V i o l e t t verfärbend

L. uvidus Fr., Violett-Milchling (Milch und Fleisch innerhalb von 15 Min. violett verfärbend). Der violette Farbstoff läßt sich mit Äther oder Alkohol nicht extrahieren.

d) G r ü n verfärbend

L. piperatus (L. ex Fr.) S. F. Gray, Grünender Pfeffermilchling (Milch langsam grün verfärbend). Der grüne Farbstoff läßt sich nicht extrahieren.

Bei keiner dieser Arten wurden nach dem in Abschnitt C beschriebenen Extraktions- und Analysenverfahren Farbstoffe gefunden, die den ätherlöslichen Azulenen und Proazulenen der Blutreizker entsprachen oder bisher einen Anhaltspunkt ergaben, zu dieser Verbindungsklasse zu gehören.

Es werden in der Gattung *Lactarius* wohl ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie von M. Gabriel (1965), W. Steglich et al. (1968–1971), A. Bresinsky et al. (1970), R. L. Edwards et al. (1968) und mir (J. A. Schmitt 1970, 1971) bei chemotaxonomischen Untersuchungen der Röhrlinge (*Boletales*) beobachtet wurden. Es gibt auch dort verschiedene Stoffgruppen, die für die oft zu beobachtende Blaufärbung verletzter Fruchtkörper verantwortlich sind (J. A. Schmitt 1971):

- a) Bei den echten Röhrlingen (Gattungen *Boletus*, *Xerocomus*, usw.) sind es gelbe Hydroxypulvinsäuren, vor allem die Variegatsäure, die in Verbindung mit Luftsauerstoff und Enzymen (Phenoloxidasen) blaues Variegato- bzw. Xerocomocyanin bilden.
- b) Bei *Gyroporus cyanescens* ist es eine farblose, bisher noch nicht sicher identifizierte Substanz, die sich ebenfalls mit Sauerstoff in blau gefärbte Verbindungen umsetzt.
- c) In der Gattung *Leccinum* sind es wahrscheinlich substituierte phenolische Verbindungen, die durch oxydative Verknüpfung blaue, violette oder auch rötliche Polymere bilden können.

Ebenso sind die vorkommenden roten Pigmente der Gattungen *Boletus* und *Xerocomus* von denen z. B. der Gattungen *Chroogomphus* und *Suillus* verschieden.

Innerhalb der Gattung *Lactarius* stellen also die Blutreizker eine chemotaxonomisch sehr gut abgrenzbare, natürliche Gruppe dar, deren Arten in der Sektion *Dapetes* Fr. zusammengefaßt sind. Die Charakteristik der Sektion sollte durch die neuen, biochemischen Daten präzisiert bzw. ergänzt werden.

Sektion *Dapetes* Fr. em. J. A. Schmitt

Die in dieser Sektion zusammengefaßten Arten besitzen die Fähigkeit zur Biosynthese von Proazulenen und Azulenen des Typs 14-Hydroxyguai-1.3.5.9.11-pentaen und seiner unmittelbaren Abkömmlinge wie z. B. dessen Stearinsäureester bzw. Lactaroviolin, Lactarazulen, Verdazulen usw.

So enthält sie aus der inhomogenen Sektion *Dapetes* Fr. ss. Shaefer alle Arten mit karottenroter, weinroter bis blauer Milch, die zusätzlich noch verfärben kann, wobei sich die Arten dieser Sektion von allen anderen *Lactarius*-Arten durch die Fähigkeit zur Biosynthese der voran aufgeführten Proazulen- und Azulen-Verbindungen auszeichnen.

Bei der folgenden Unterteilung der Sektion setze ich die zu erwartenden, jedoch noch zu überprüfenden Befunde voraus, daß alle mit aufgenommenen, außereuropäischen als auch die noch nicht chemisch untersuchten europäischen Arten den Sektionscharakteristika genügen. Die beiden von S h a e f e r noch in die Sektion *Dapetes* aufgenommenen gelbmilchenden, amerikanischen Arten *L. chelidonium* Peck und *L. chelidonioides* A. H. Smith sind mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Sektion *Dapetes* auszuschließen, da bei keiner der bisher untersuchten, europäischen Arten mit gelblicher oder gelb verfärbender Milch Proazulene voranstehender Strukturen nachweisbar waren, während alle untersuchten Arten mit karottenroter oder weinroter Milch derartige Pigmente enthalten. Die vom gleichen Autor aufgestellten Stirps *Indigo* und *Deliciosus* in der Serie *Rubrifluentes* teilen diese durch das Merkmal der blauen Milch. Aus den vorangehenden Diskussionen geht aber hervor, daß dieser Unterschied nur auf dem Vorkommen oder dem Fehlen eines einzigen Katalysators beruhen kann. Bei *L. deliciosus* liegt z. B. der Fall vor, daß es zwei Formen unterschiedlicher Verfärbungsreaktion gibt: eine weinrot-verfärbende und eine grünlich-ausblassende, wobei man beide wohl nicht in verschiedene Stirps einordnen wird. Aus diesem Grund übernehme ich diese künstliche Aufspaltung der *Rubrifluentes* (nach S h a e f e r) nicht.

Sektion *Dapetes* Fr. em. J. A. Schmitt

Serie 1: *Versicolores* Hesler et Smith

Stirps *Salmoneus* Shaefer

1. *L. salmoneus* Peck
2. *L. curtisii* Coker

Stirps *Australis* Shaefer

3. *L. subaustralis* Hesler et Smith

Serie 2: *Rubrifluentes* Shaefer emend. J. A. Schmitt

Arten ohne samtige oder filzige Oberhaut, Milch orange- bis weinrot oder blau.

4. *L. deliciosus* L. ex Fr.
5. *L. deterrimus* Gröger
6. *L. salmonicolor* Heim et Leclair
7. *L. semisanguifluus* Heim et Leclair
8. *L. sanguifluus* Paulet ex Fr.
9. *L. vinosus* Barla
10. *L. subpurpureus* Peck
11. *L. paradoxus* Beardslee et Burlingham
12. *L. indigo* Schweinitz
13. *L. violaceo-caerulescens* Voglino
14. *L. hemicyaneus* Romagnesi
15. *L. quieticolor* Romagnesi
16. *L. thynos* A. H. Smith

Interessante Aspekte zur chemotaxonomischen Gliederung der Gattung *Lactarius* können sich auch über die Kenntnisse der Bitterstoffe ergeben, die von P. List und H. Hackenberg (1969) erstmals aus *L. vellereus* isoliert und teilaufgeklärt wurden. Diese Verbindungen gehören wie die Proazulene und Azulene zu der Klasse der Sesquiterpene, wobei die Bitterstoffe die Bruttoformeln $C_{15}H_{20}O_2$ besitzen und zwar den Sauerstoff in Form von Aldehyd-Funktionen.

G Ausblick

Dank der in der vorliegenden Arbeit erstmals durchgeführten quantitativen chemischen Analyse der Pigmente von Einzelfruchtkörpern mit der angegebenen Mikrobestimmungsmethode wird eine Reihe neuer Merkmale für jede Art gewonnen: Pigmentmuster und Katalysatormuster, so daß durch morphologische, ökologische und biochemische Analysen eine sichere Abgrenzung gewährleistet wird*. In biochemischer Hinsicht ist es außerdem von großem Interesse, ob die Farbstoffe der außereuropäischen Bluteizkerarten ebenfalls in die hier aufgefundene Farbstoffgruppe gehören, was zu vermuten ist. Aber nicht nur bei den Bluteizkern, sondern bei allen anderen gefärbten oder verfärbenden Arten wird die Kenntnis der Farbstoffe selbst und der Verfärbungsreaktionen eine bessere, natürlichere Zusammenfassung erlauben, denn bisher wurden zwar häufig Farbreaktionen und Farben zur Unterscheidung von Arten, Sektionen usw. herangezogen, ohne daß man jedoch über die Farbstoffe oder die Reaktionen überhaupt etwas wußte. Man maß diesen Merkmalen also ein großes Gewicht bei, ohne daß man den Wert des Merkmals und seine arteigene Variationsbreite beurteilen konnte.

Herrn Prof. Dr. H.-J. B i e l i g, Direktor des Instituts für Biochemie der Universität des Saarlandes, sei bestens gedankt für Sachbeihilfen zur vorliegenden Arbeit, die ich in diesem Institut durchführen konnte. Für die Übersetzung der Diagnosen bin ich Herrn Prof. Dr. M. M o s e r, Lehrkanzel für Mikrobiologie der Universität Innsbruck, sehr zu Dank verpflichtet. Meinen beiden Freunden, Herrn H. D e r b s c h und Herrn Dr. G. G r o ß möchte ich außer für die schon erwähnten Hilfen besonders für zahllose anregende und sachliche Diskussionen danken, die die voranstehende Arbeit förderten.

Literatur

- BACHMANN, E. (Ostern 1886) – Spektroskopische Untersuchungen von Pilzfarbstoffen. Wissenschaftliche Beilage zu dem Programme des Gymnasiums und Realgymnasiums zu Plauen i. V.
- BEAUMONT, P. C., R. L. EDWARDS und G. C. ELSWORTHY (1968) – Constituents of the Higher Fungi. Part VIII. The Blueing of *Boletus* Species. Variegatic Acid, a Hydroxytetronic Acid from *Boletus* Species and a Reassessment of the Structure of Boletol. – J. chem. Soc. [London] (C), 2968.
- BENEŠOVÁ, V., V. HEROUT und F. ŠORM (1955) – On the Nature of Azulenogenic Compounds from *Lactarius deliciosus* Fr. – Coll. Czech. chem. Commun. **20**, 510.
- BERTELLI, D. J. und J. H. CRABTREE (1968) – Naturally Occurring Fulvene Hydrocarbons. – Tetrahedron **24**, 2079.
- BRESINSKY, A. und P. ORENDI (1970) – Chromatographische Analyse von Farbmerkmalen der *Boletales* und anderer Makromyzeten auf Dünnschichten. – Zeitschr. f. Pilzk. **36**, 135.

* Ich bitte alle Pilzfreunde, mir von den noch nicht untersuchten Arten der hier bearbeiteten Sektion frisches Material zuzusenden, damit der gesamte Komplex der europäischen Arten der *Dapetes* durch die biochemischen Untersuchungen abgeklärt werden kann.

- FRIES, E. M. (1821) – Systema mycologicum. Lundae 1.
- Ders. (1838) – Epicrisis systematis mycologici seu synopsis Hymenomycetum. Upsala.
- GABRIEL, M. (1965) – Contribution à la Chimiotaxonomie des *Agaricales*. Pigments des Bolets et des Cortinaires. – Thèse, Lyon.
- GRÖGER, F. (1968) – Zur Kenntnis von *Lactarius semisanguifluus* Heim et Leclair. – Westf. Pilzbriefe 7, 3.
- HEILBRONNER, E. (1954) – Über die Anwendung quantenmechanischer Methoden auf Probleme der organischen Chemie. – Chimia 8, 97.
- HEILBRONNER, E. und R. W. SCHMID (1954) – Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 113. Mitteilung. Azulenaldehyde und Azulenketoone: Die Struktur des Lactaroviolsins. – Helv. chim. Acta 37, 2018.
- HEIM, R. und A. LECLAIR (1950) – Notes systématiques sur les Champignons du Perche. II. Les Lactaires à lait rouge (*Stirps Deliciosus*) – Rev. de Myc. [Paris] 15, 65.
- HEINEMANN, P. (1960) – Les Lactaires. 2^e éd. Bull. Naturalistes Belges.
- HUBER, O. (1941) – Der Blutreizker, *Lactarius sanguifluus*. – Zeitschr. f. Pilzk. 7.
- JAHN, H. (1961) – Die Milchlinge (*Lactarii*) und ihr Vorkommen in Westfalen (II). – Westf. Pilzbriefe 3, 17.
- KARRER, P., H. RUCKSTUHL und E. ZBINDEN (1945) – Über Lactaroviolin, einen Farbstoff aus *Lactarius deliciosus*. – Helv. chim. Acta 28, 1176.
- MOSER, M. (1967) – Die Röhrlinge und Blätterpilze (*Agaricales*); in H. GAMS: Kleine Kryptogamenflora II, b 2, Basidiomyceten (2), Stuttgart.
- NEUHOFF, W. (1956) – Die Milchlinge (*Lactarii*). Bd. IIb der Reihe: Die Pilze Mitteleuropas, Verlag Julius Klinkhardt, Bad Heilbrunn/Obb.
- NÜESCH, E. (1921) – Die Milchlinge. St. Gallen.
- PAULET, M. (1893) – Traite des Champignons. Bd. 2, Paris.
- PERSOON, C. H. (1801) – Synopsis methodica fungorum. Göttingen.
- PLATTNER, P. A. und E. HEILBRONNER (1945) – Über die Konstitution des Lactaroviolsins. – Experientia 1, 233.
- PLATTNER, P. A., E. HEILBRONNER, R. W. SCHMID, R. SANDRIN und A. FÜRST (1954) – The Structure of Lactaroviolin. – Chem. & Ind. 1202.
- ROMAGNESI, H. (1958) – Recherches sur les Lactaires à lait rouge (*Dapetes* Fr.). – Rev. de Myc. [Paris] 23, 261.
- SCHMITT, J. A. (1970) – *Strobilomycetaceae*, *Boletaceae*, *Paxillaceae* und *Gomphidiaceae* im Saarland, mit einer chemotaxonomischen Studie von 27 Arten. – Zeitschr. f. Pilzk. 36, 72.
- Ders. (1971) – Untersuchungen über Strukturen, Verhalten und Verbreitung redoxaktiver Farbstoffe aus Polychaeten, Echinoideen und Boleten. – Dissertation, Saarbrücken.
- SHAEFER, Z. (1970) – Beitrag zum Studium der Milchlinge, Sektion *Dapetes*. – Schweiz. Z. Pilzk. 48, 106, 138.
- SMOTLACHA, F. (1945) – Atlas hub jedlých a jedovatých; Prag.

ŠORM, F., V. BENEŠOVÁ, J. KRUPÍČKA, V. ŠNEBERK, L. DOLEJŠ, V. HEROUT und J. SICHER (1954) – The Structure of Lactaroviolin. – Chem. & Ind. 1511.

ŠORM, F., V. BENEŠOVÁ und V. HEROUT (1954) – Über die Struktur des Lactarazulens und des Lactaroviolins. – Coll. Czech. chem. Commun. **19**, 357.

ŠORM, F., V. BENEŠOVÁ, J. KRUPÍČKA, V. ŠNEBERK, L. DOLEJŠ, V. HEROUT und J. SICHER (1955) – On Terpenes. LXV. The Constitution of Lactaroviolin. Synthesis of 1-Ethyl-4-methyl-7-isopropylazulene and 4-Ethyl-1-methyl-7-isopropylazulene. – Coll. Czech. chem. Commun. **20**, 227.

STAHL, E. (1967) – Dünnschichtchromatographie, ein Laboratoriumshandbuch; 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin.

STEGLICH, W., W. FURTNER und A. PROX (1968) – Neue Pulvinsäure-Derivate aus *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St. Amans) Quel. und Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Anthrachinonen bei Boletaceen. – Z. f. Naturforsch. **23b**, 1044.

Dieselben (1969) – Xerocomsäure und Gomphidsäure, zwei chemotaxonomisch interessante Pulvinsäure-Derivate aus *Gomphidius glutinosus* (Schff.) Fr. – Z. f. Naturforsch. **24b**, 941.

Dieselben (1970) – Variegatorubin, ein Oxidationsprodukt der Variegatsäure aus *Suillus piperatus* (Bull. ex Fr.) O. Kuntze und anderen Boletaceen. – Z. f. Naturforsch. **25b**, 557.

STEGLICH, W., I. PILS und A. BRESINSKY (1971) – Nachweis und chemotaxonomische Bedeutung von Pulvinsäuren in *Rhizopogon (Gasteromyces)*. – Z. f. Naturforsch. **26b**, 376.

VASILKOV, B. P. (1948) – Sjedovnye i jadovitye griby SSSR, Moskau.

VELENOVSKÝ, J. (1920) – České houby; Prag.

VOKAČ, K., Z. SAMEK, V. HEROUT und F. ŠORM (1970) – On Terpenes. CCV. The Structure of Two Native Orange Substances from *Lactarius deliciosus* L. – Coll. Czech. chem. Commun. **35**, 1296.

WILLSTAEDT, H. (1935) – Über die Farbstoffe des Echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.) (I. Mitteilung). – Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 333.

Ders. (1936) – Über die Farbstoffe des Echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.) (II. Mitteilung). – Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 997.

Ders. (1939) – Zur Konstitution des Lactaroviolins. Atti X. – Congr. Internaz. Chimica Roma **3**, 390.

Ders. (1946) – Pilzfarbstoffe. V. Mitteilung. Zur Natur des Sauerstoffs im Lactaroviolin. – Svensk Kem. Tidskr. **58**, 23.

Ders. (1946) – Pilzfarbstoffe. VI. Mitteilung über zwei neue, lipoidlösliche Farbstoffe aus dem Echten Reizker (*Lactarius deliciosus* L.). – Svensk Kem. Tidskr. **58**, 81.

Ders., und B. ZETTERBERG (1946) – Lactaroviolin, ein gegen Tuberkelbazillen in vitro wirksames Antibioticum. – Svensk Kem. Tidskr. **58**, 306.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift für Pilzkunde](#)

Jahr/Year: 1973

Band/Volume: [39_1973](#)

Autor(en)/Author(s): Schmitt J.A.

Artikel/Article: [Chemotaxonomische, morphologische und pflanzensoziologische Studien an mitteleuropäischen Lactarius-Arten der Sektion Dapetes Fr. \(Blutreizker\) 219-244](#)