Zeitschr. f. Pilzkunde	41	81 – 98	Juni 1975

Notizen über Vorkommen und systematische Bewertung von Pigmenten in Höheren Pilzen (1)

Von H. Besl, A. Bresinsky und I. Kronawitter

In dieser Veröffentlichungsreihe werden Ergebnisse über die Verteilung von Pigmentmerkmalen im Bereich der Höheren Pilze, besonders der Basidiomyzeten mitgeteilt. Die eigenen Nachweise der Pigmente erfolgen vorzugsweise mit chromatographischen Methoden und damit unter dem vollen Vorbehalt der Bestätigung durch spezifischere Untersuchungsverfahren. Änderungen und Korrekturen, die sich durch eingehendere Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung von Pigmentmerkmalen in der Zukunft ergeben mögen, werden daher in dieser Veröffentlichungsreihe ebenfalls zu berücksichtigen sein.

Bei unseren Arbeiten haben wir wertvolle Unterstützung erfahren durch Dr. M. A. Donk †, Leiden, Dr. H. Jahn, Detmold-Heiligenkirchen, Prof. Dr. W. Steglich, Berlin.

PORIALES

I. Gloeophyllum und das Vorkommen von Trametin

F. Esser (1973 [1]) aus der Schule von W. Steglich, Berlin, hat in seiner Dissertation die Pigmente von *Gloeophyllum odoratum* und *G. sepiarium* analysiert. Das charakteristische rotbraune Pigment dieser beiden Pilze konnte in Form eines Diäthers isoliert und dessen Struktur aufgeklärt werden. Für das im Pilz vorhandene, natürliche Pigment wurde der Name Trametin (erstmals bei Halsall et. al. 1959 [2]) verwendet.

Eigene Untersuchungen galten der Frage nach der weiteren Verbreitung des Trametins im Bereich der *Poriales* mit der durch W. Steglich mitgeteilten Nachweismethode von F. Esser.

1. Nachweismethode für Trametin

Eine zerkleinerte Probe des Pilzes (Exsikkat) wird ca. 1/2 Minute mit Äthanol ausgekocht. Zugabe einer Spatelspitze Al_2O_3 (neutral) zum filtrierten Extrakt bewirkt eine Adsorption des Pigmentes mit schwach grüner Farbe. Darauf wird das Al_2O_3

abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Beim Versetzen mit HCl (5 %) geht Trametin orange in Lösung. Gibt man nun etwas von der Lösung zu $NaHCO_3$ (fest), so färbt sich die Lösung kurzzeitig grün (oft nur schwach). Da der Nachweis des Trametins manchmal durch Begleitpigmente gestört war (z. B. *Gloeophyllum protractum*), wurde in unklaren Fällen eine Vorreinigung durch Säulenchromatographie an Sephadex LH-20 mit Methanol durchgeführt. Hierauf können die Elektronenspektren der einzelnen Fraktionen mit dem des reinen Trametindiäthers verglichen werden.

2. Vorkommen von Trametin

Nachweis von Trametin war möglich bei *Gloeophyllum odoratum* (E s s e r 1973 [1]; eigene Untersuchungen an Herbarmaterial), *Gloeophyllum sepiarium* (E s s e r 1973 [1]; eigene Untersuchungen an Herbarmaterial) und *Gloeophyllum protractum*. Als sehr vorteilhaft erwies sich dabei die große Beständigkeit des Pigmentes: Es ließ sich noch in bis zu 60 Jahre altem Material nachweisen.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den von H. J a h n mitgeteilten mikroskopischen Beobachtungen, wonach die hier aufgezählten Arten durch rotgelbe oder rotbraune Exkretionen an den Skeletthyphen ausgezeichnet sind, die bei Behandlung mit KOH olivgrünlich bis olivbräunlich in Lösung gehen (J a h n, briefl. Mitteilung). Nach E s s e r ist für Trametin olivgrünliche Verfärbung mit KOH charakteristisch; es ist daher zu vermuten, daß es sich bei den von J a h n beobachteten Ausscheidungen um Trametin handelt. Auch die Unbeständigkeit dieser Verfärbung sowie der Umschlag nach Schmutzigbraun bis Braun weist auf Trametin hin.

3. Trametin nicht nachweisbar

Nicht in allen Arten der Gattung *Gloeophyllum* wurde Trametin festgestellt. Es fehlt bei *Gloeophyllum abietinum, G. striatum* und *G. trabeum*. *G. trabeum* läßt im mikroskopischen Bild keine Exkretionen erkennen, *G. abietinum* nur wenige, undeutliche, rotbraune Ausscheidungen, die mit KOH keine olivgrüne Verfärbung zeigen (J a h n, briefl. Mitteilung).

Weiterhin wurden Vertreter aus verschiedenen Familien mit vorzugsweise brauner oder rötlichbrauner Tramafarbe untersucht, ohne Feststellung des Merkmals.

Hymenochaetaceae Donk (in der Begrenzung von D o n k 1964 [3]): *Hymenochaete tabacina, Inonotus hispidus, Inonotus dryadeus, Phellinus conchatus, Ph. demidoffii, Ph. hartigii, Ph. igniarius, Ph. tremulae, Coltricia tomentosa, C. perennis, Phaeolus schweinitzii.*

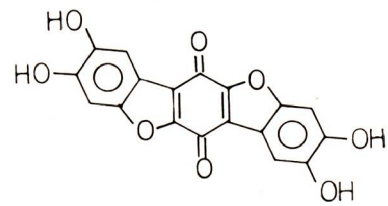
Übrige *Poriales* s. l.: *Amylostereum areolatum, Fomes fomentarius, Fomitopsis pinicola, Ganoderma applanatum, Hapalopilus nidulans, Ischnoderma benzoinum, Stereum hirsutum, Trametes confragosa* var. *tricolor, Phellodon tomentosus.*

4. Systematische Bewertung

Das Merkmal Trametin scheint sehr eng begrenzt und für *Gloeophyllum* spezifisch zu sein. Die von I m a z e k i [4] durchgeführte und von D a v i d [5] bekräftigte Überstellung der Fencheltramete zur Gattung *Gloeophyllum* (*Gloeophyllum odoratum* (Wulf. ex Fr.) Imazeki) wird durch den Nachweis von Trametin bestätigt. Andererseits muß der Ausfall eines Pigmentmerkmales bei einzelnen Gliedern eines Verwandtschaftskreises nicht unbedingt systematisch bedeutsam sein (B r e s i n s k y und R e n n -

schmid [6]). In *Gl. trabeum, abietinum* und *striatum* fehlt zwar Trametin, die Arten passen aber im Hinblick auf ihre übrigen Merkmale gut zu *Gloeophyllum.*

II. Thelephoraceae und das Vorkommen von Thelephorsäure



Thelephorsäure

Durch verschiedene Autoren [6–10] wurde gezeigt, daß Thelephorsäure in dieser Familie ein charakteristisches, in größerer Menge (bis 1,7 % vom Frischgewicht [8]) auftretendes Pigment ist. Das Merkmal ist über alle Organisationsstufen der Fruchtkörpergestaltung innerhalb der Familie nachzuweisen [6]. Mit Ausnahme der sehr nahestehenden Bankeraceen fehlt das Pigment in anderen Familien bei Arten mit Stachelhymenophor. Neuere Arbeiten, wie schon einzelne Informationen aus früherer Zeit, weisen darauf hin, daß Thelephorsäure vereinzelt auch an anderen Stellen des Systems erratisch auftaucht (*Coriolus* [11], *Paxillus atrotomentosus* [12]; *Suillus grevillei* var. *badius* [13]).

1. Nachweismethode für Thelephorsäure

Extraktion des Pilzes (1 g Exsikkat) 4 Stunden im Soxhlett mit 96 % Äthanol. In Zweifelsfällen wurde die Einwaage auf 3 g erhöht. Nachweismethode nach Gaylord, Benedict, Hatfield und Brady [14].

2. Vorkommen von Thelephorsäure außerhalb der Thelephoraceae

Poriales:

Bankeraceae: siehe Bresinsky und Rennschmid 1971 [6]

Punctulariaceae: Punctularia strigoso-zonata [8]

Coriolaceae: Coriolus versicolor (Sawada [7]; Bresinsky und Rennschmid [6]). *Coriolus zonatus;* in einer Probe war keine Thelephorsäure nachweisbar (1.11.1969, Schwenninger Moos, leg. et det. H. Neubert); bei einer anderen Probe wurde die Einwaage erhöht und Thelephorsäure in geringer Menge nachgewiesen (16.11.1969, leg. H. Neubert, conf. H. Jahn). Die Lokalisation des Pigmentes ist bei *Coriolus versicolor* mikroskopisch deutlich erkennbar. Die Hyphen der Hutdeckschicht dieser Art sind mit teilweise in der Zellwand eingeschlossenen Kristallen versehen, die in HCl rötlich, in KOH bläulich gefärbt sind; dieser Farbumschlag ist auch für Thelephorsäure charakteristisch. H. Jahn (briefl. Mitteil.) untersuchte *C. zonatus;* hier wurden entsprechende Kristalle nicht gefunden.

Boletales:

Paxillaceae: Nachweis in *Paxillus atrotomentosus* durch Gaylord und Brady [12] (0,007 % vom Trockengewicht). Von uns weder in diesem Pilz noch in *Hygrophoropsis aurantiaca* erkannt. Im Falle von *P. atrotomentosus* auch durch Chromatographie des Rohextraktes an Sephadex LH-20 mit Methanol kein Hinweis auf Thelephorsäure.

Boletaceae: Nach Edwards und Gill [13] im Hut von *Suillus grevillei* var. *badius* Thelephorsäure (0,23 mg je Huthaut!). Entsprechend den Befunden obiger Autoren auch von uns nicht in der Typussippe entdeckt.

Agaricales:

Tricholomataceae: In Kulturen von *Clitocybe subilludens,* einem Pilz, der mit *Omphalotus olearius* identisch oder nahe verwandt ist (Sullivan, Garrett und Lenehan [15]).

Im Myzel von *Corticium caeruleum* [16] tritt der Hexamethyläther der Leucothelephorsäure auf, dessen weitere Verbreitung bisher unbekannt ist (schwierige Erkennung wegen fehlender Färbung).

3. Genera ohne Thelephorsäure

(Ergänzung zu Bresinsky und Rennschmid, 1971 [6])

Aussagen über das Fehlen der Thelephorsäure sind nicht immer leicht zu treffen, da das Pigment manchmal nur in Spuren oder in schwer extrahierbarer Form vorliegt. Ebenso ist die Möglichkeit einer Maskierung als Leucoäther zu bedenken.

Genera, deren Zugehörigkeit zu den *Thelephoraceae* diskutiert wurde:
Lindtneria trachyspora; nach Donk [3] aus den Thelephoraceen auszuschließen.
Scytinopogon angulispora.

Hymenochaetaceae: Coltricia perennis, C. tomentosa, Hymenochaete rubiginosa, Inonotus hispidus, I. nodulosus, I. radiatus, Phaeolus schweinitzii.

Cantharellaceae, Clavariaceae und *Gomphaceae: Clavariadelphus pistillaris, Craterellus cornucopioides, Ramaria aurea, R. flava.*

Übrige *Poriales: Antrodia mollis, A. serialis, Chondrostereum purpureum, Columnocystis abietina, Coriolus hirsutus, Corticium caeruleum* (siehe auch Hinweis im vorigen Abschnitt), *Cystostereum murraii, Hapalopilus nidulans, Hirschioporus abietinus, Laetiporus sulphureus, Lopharia heterospora, Oxyporus populinus, Poria violacea, Stereum hirsutum, St. insignitum, St. rugosum, Trametes confragosa* var. *tricolor, T. trogii.*

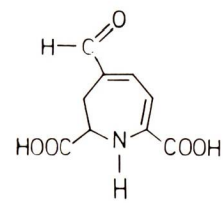
4. Systematische Bewertung

In keiner anderen Familie als in den Thelephoraceen und in abgeschwächtem Maße in den Bankeraceen kommt Thelephorsäure in vergleichbarer Regelmäßigkeit, Menge und Löslichkeit vor. Das Pigment ist in dieser Familie auch mikroskopisch in Form von kristallinen Auflagerungen der Tramahyphen sichtbar, während es im Falle von *Coriolus* auf die Hyphen der Hutdeckschicht beschränkt bleibt. Worauf das unregelmäßige

Vorkommen von Thelephorsäure in anderen Verwandtschaftsbereichen und die Uneinheitlichkeit der Ergebnisse beruhen, muß noch geklärt werden. Eventuell spielt auch die unterschiedliche Löslichkeit des Farbstoffes aus dem Fruchtkörpergeflecht eine wichtige Rolle.

AGARICALES:

I.Hygrophoraceae: Muscaflavin



Muscaflavin

Durch die Arbeitskreise von M u s s o und S t e g l i c h [17, 18] konnte die Konstitution des Muscaflavins aufgeklärt werden, eines hellgelben Pigmentes, das im Fliegenpilz neben Farbstoffen vom Betalain-Typ (Muscaaurine) und in Hygrocyben neben wasserlöslichen Derivaten, die Muscaflavin in gebundener Form enthalten, vorkommt. Wir haben nun die weitere Verbreitung dieses Pigmentes bei den *Agaricales* untersucht. Dabei ist zu bemerken, daß in Anbetracht der Labilität des Muscaflavins dieses in manchen Fällen (besonders bei Herbarmaterial) erst bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse entstanden sein könnte.

1.Nachweis von Muscaflavin (nach der Methode von
v o n A r d e n n e, D ö p p, M u s s o und S t e g l i c h [17])

Drei bis vier Pilze (frisch, tiefgefroren oder in Alkohol-Salzsäure eingelegtes Sammelgut) oder ein Exemplar eines Exsikkates (1–2 Jahre altes Herbarmaterial) werden mit schwach angesäuertem Methanol erschöpfend ausgekocht. Nach Abfiltrieren und Einengen am Rotationsverdampfer wird der Rückstand zwischen Wasser und Essigsäureäthylester (EE) verteilt. Die EE-Phase gibt nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Eindampfen einen meist schwach gelb bis ocker gefärbten Rückstand, der nach dem Entfetten mit Petroläther dünnschichtchromatographisch untersucht wird.

DC: Kieselgel G nach S t a h l (Typ 60, Fa. Merck, Darmstadt). Lfm.: Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure = 10 : 5 : 3. Die R_f-Werte schwanken, und es ist daher erforderlich, eine Probe Muscaflavin mitzuchromatographieren. UV: Durch Abkratzen der noch laufmittelfeuchten Zone kann das Pigment in reiner Form erhalten werden. λ_{max}: H^+ 394 nm (Lit. 398 nm); OH^- 411 nm (Lit. 415 nm).

2. Verteilung des Merkmales Muscaflavin bei Hygrophoraceen

Hygrocybe:

(H) = auch oder ausschließlich Herbarmaterial untersucht.

Kein Muscaflavin nachweisbar:

Hygrocybe, Sect. *Unguinosae: H. unguinosa.*

Hygrocybe, Sect. *Tristes: H. nitiosa, H. ovina.*

Weiterhin: *H. calyptraeformis, H. psittacina, H. laeta.*

Muscaflavin nachgewiesen:

Vorwiegend rot gefärbte Arten: *H. coccinea, H. coccineocrenata* (H), *H. miniata* s. l., *H. mollis* (H), *H. punicea, H. marchii* (H), *H. splendidissima, H. conica, H. nigrescens, H. intermedia, H. insipida* (H).

Vorwiegend gelb oder orange gefärbte Arten: *H. acutoconica* (H), *H. citrinovirens, H. konradii, H. obrussea, H. chlorophana.*

Humidicutis:

Kein Muscaflavin nachweisbar:

Humidicutis marginata (H).

Hygrophorus:

Kein Muscaflavin nachweisbar:

Hygrophorus, Sect. *Hygrophorus: H. cossus, H. chrysodon.*

Hygrophorus, Sect. *Colorati: H. agathosmos.*

Muscaflavin nachweisbar:

Hygrophorus, Sect. *Discoidei: H. lucorum, H. hypotheius, H. speciosus* (unsicher wegen geringer Menge).

3. Fehlliste für Muscaflavin in Arten der Agaricales, Boletales, Russulales, Poriales, Tremellales, Gasteromycetales:

Zur Untersuchung kamen Arten mit gelber oder rötlichgelber Färbung.

Agaricales:

Tricholomataceae: Calocybe cerina, Tricholoma flavovirens, Mycena aurantiomarginata, M. epipterygia, Tricholomopsis rutilans, Collybia bresadolae (rötliche Stiele!), *Leucopaxillus tricolor, Xerulina chrysopepla* (H).

Agaricaceae: Cystoderma amianthinum.

Strophariaceae: Pholiota squarrosa, Hypholoma fasciculare.

Cortinariaceae: Galerina marginata, Gymnopilus sapineus, Dermocybe cinnamomeolutea, Cortinarius vitellinus.

Boletales:

Boletaceae: Boletus erythropus, Gyroporus castaneus, Leccinum scabrum.

Paxillaceae: Hygrophoropsis aurantiaca.

Russulales:

Lactariaceae: Lactarius scrobiculatus.

Russulaceae: Russula aurata.

Poriales:

Clavariaceae und *Gomphaceae: Clavariadelphus pistillaris, Ramaria aurea.*

Cantharellaceae: Cantharellus cibarius.

Hydnaceae: Hydnum repandum.

Übrige *Poriales: Laetiporus sulphureus.*

Tremellales:

Dacrymycetaceae: Calocera viscosa.

Gasteromycetales:

Sclerodermataceae: Pisolithus tinctorius, Scleroderma citrinum.

4. Systematische Bewertung:

Der Farbstoff ist für alle lebhaft gelb, orange oder rot gefärbten Arten der Gattung *Hygrocybe* kennzeichnend. Das Merkmal strahlt außerdem auf die freudig gelben Arten des Genus *Hygrophorus* Sect. *Discoidei* über. Dagegen fehlt es in entsprechend satt gefärbten Vertretern der *Tricholomataceae, Clavariaceae* und *Gomphaceae,* in Familien also, die manchmal mit den *Hygrophoraceae* in verwandschaftlichen Zusammenhang gebracht werden. In der Gattung *Hygrocybe* selber gelangt es nach den vorliegenden Untersuchungen bei allen jenen Arten nicht zur Ausbildung, die gelbe, orangerote oder rote Töne ganz oder in reiner Ausprägung vermissen lassen, so etwa auch bei *H. laeta. H. psittacina* fehlt es, obwohl diese Art recht lebhaft gelb gefärbte Lamellen bildet. Auch der Gattung *Humidicutis* fehlt Muscaflavin in Übereinstimmung mit der Feststellung Singers [49], daß die Pigmente dieser Gattung von denen bei *Hygrocybe* abweichen.

Bemerkenswert ist der Nachweis, daß Muscaflavin den Gattungen *Hygrocybe* und *Amanita* gemeinsam ist [17, 18, 19]. Wie diese Gemeinsamkeit zu deuten ist, muß noch offen bleiben. Es kann lediglich festgehalten werden, daß beide Gattungen als Glieder der *Agaricales* auch über einen gemeinsamen Merkmalbestand verfügen müssen, selbst als Angehörige verschiedener Familien. Die bilaterale Lamellentrama in beiden Familien weist jedoch möglicherweise auf einen höheren Verwandtschaftsgrad hin als bisher wegen der besonders dicken Lamellen der Hygrophoraceen angenommen werden konnte.

II. Amanitaceae: Muscaflavin

Die von Döpp und Musso [19] mitgeteilten Nachweise von Muscaflavin für *Amanita muscaria* und *A. caesarea* können ergänzt werden durch einen eigenen positiven Befund für *Amanita phalloides.* Der Farbstoff fehlt auf Grund unserer Beobachtungen bei: *Amanita citrina* (trotz gelblicher Komponente!), *A. fulva, A. porphyrea, A. rubescens, A. spissa, A. vaginata* und *Limacella glioderma.*

III. Cortinariaceae: Anthrachinone

Die roten Velumfarbstoffe in der Sect. *Armillati* Mos. der Untergattung *Telamonia* wurden von Reininger, Steglich und Moser [20] als Anthrachinone erkannt. Diese Autoren untersuchten folgende Arten:

Cortinarius armillatus: Dermorubin, Dermolutein, Spuren von Endocrocin.

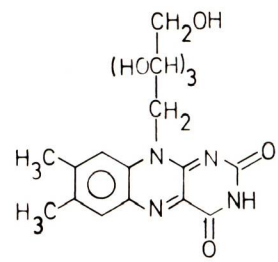
Cortinarius bulliardi und *C. pseudocolus*: Cinnarubin, Cinnalutein, Spuren von Endocrocin.

Eigene Untersuchungen wurden an reichlichen Kollektionen von *Cortinarius miniatopus* und *C. heterosporus* durchgeführt.

Cortinarius miniatopus: Dermorubin und Dermolutein im Velum. Aufarbeitung des Materials nach der Methode von Reininger, Steglich und Moser [20]. Die genannten Anthrachinone konnten durch Säulenchromatographie an MN-Polyamid SC 6-AC mit Aceton-Methanol-Gemischen getrennt werden.

Cortinarius heterosporus: Diese auffallende, außerordentlich seltene, von A. Einhellinger in den Binnendünengebieten bei Abensberg, Lkr. Kelheim, wiederentdeckte Art – sie ist von Bresadola nach einem Fund aus der Mark Brandenburg beschrieben worden – hat am Stiel blasse, rötlich-ockerfarbene bis fleischfarbene, velumartige Zonen, die mehr oder minder gürtelartig angeordnet sind und dem Pilz dadurch eine gewisse Ähnlichkeit mit Vertretern der Sekt. *Armillati* verleihen; das Fehlen von Anthrachinonpigmenten schließt aber eine systematische Umstellung aus.

IV. Tricholomataceae: Riboflavin



Riboflavin

Nach einer Arbeit von Gluchoff [21] sind hohe Gehalte an Riboflavin (Vitamin B_2, Lactoflavin) die Ursache für die gelbe Pigmentierung von Vertretern der Gattungen *Lyophyllum* und *Calocybe*. Dies ist nach eigenen Untersuchungen auch für *Calocybe cerina* gültig, während die gelblich gefärbten Fruchtkörper von *Leucopaxillus tricolor* kein Riboflavin erkennen ließen.

BOLETALES:

1. Ergänzung zu den bisher in der Literatur angegebenen Pigmenten

Boletaceae:

Fruchtkörper:

Boletus luridus: Xerocomsäure, Variegatorubin
Boletus junquilleus: Xerocomsäure
Boletus satanas: Xerocomsäure, Variegatsäure, Variegatorubin
Boletus fechtneri: Xerocomsäure, Variegatsäure, Variegatorubin
Boletus impolitus: Xerocomsäure, Variegatsäure, Variegatorubin
Suillus plorans: Atromentinsäure, Xerocomsäure
Suillus collinitus: Grevillin D
Suillus flavidus: Grevillin D (Pigmenttyp E in Bresinsky 1974 [22])
Suillus sibiricus: Grevillin D (Pigmenttyp E in Bresinsky 1974 [22])
Suillus aeruginascens: Variegatorubin, Grevillin B, Grevillin C
Suillus bresadolae: Grevillin A

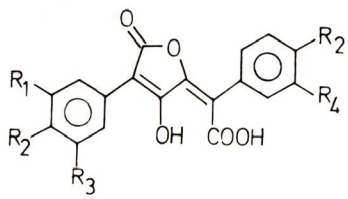
Myzelkulturen:

Gyrodon lividus: Xerocomsäure

Gomphidiaceae:

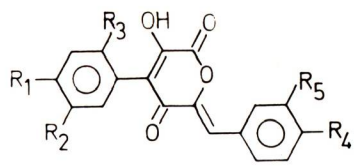
Fruchtkörper:

Gomphidius maculatus: Atromentinsäure (keine Gomphidsäure wie in Bresinsky und Orendi [23] angegeben).
Gomphidius roseus: Atromentinsäure



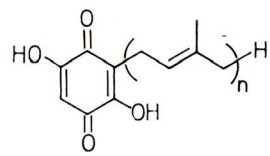
Pulvinsäuren

	R_1	R_2	R_3	R_4
Atromentinsäure	H	OH	H	H
Xerocomsäure	OH	OH	H	H
Variegatsäure	OH	OH	H	OH
Gomphidsäure	OH	OH	OH	H



Grevilline

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
Grevillin A	OH	H	H	OH	H
Grevillin B	OH	H	H	OH	OH
Grevillin C	OH	OH	H	OH	OH
Grevillin D	H	OH	OH	OH	OH



Bovichinone

n=3: Bovichinon-3 (Helveticon)
n=4: Bovichinon-4 (Bovinon)

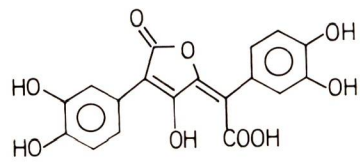
2. Systematische Bewertung

Die für die *Boletales* charakteristischen Pigmente zeigen entsprechend der verwandtschaftlichen Aufgliederung der Ordnung neben der wiederholt betonten Übereinstimmung auch Abwandlungen.

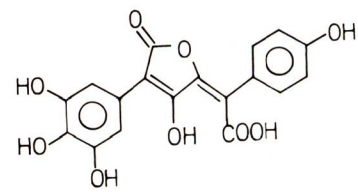
Diese äußern sich in:

a) Auftreten unterschiedlicher, aber verwandter Pigmente:
Es ist die Gattung *Suillus* innerhalb der Boletaceen durch die Pigmentierung mit Grevillinen von den anderen Gattungen getrennt, ebenso wie *Gyroporus* und *Leccinum* durch Gyrocyanin und Gyroporin.

b) Auftreten isomerer Verbindungen:
Bei Gomphidiaceen kommt Gomphidsäure als Isomeres der Variegatsäure vor [24].

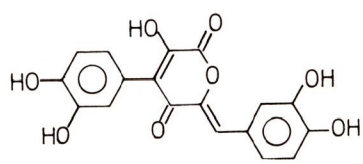


Variegatsäure

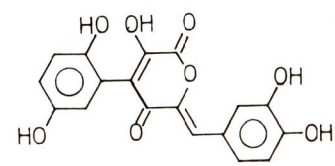


Gomphidsäure

Innerhalb der Gattung *Suillus* unterscheidet sich die mit Kiefern assoziierte Sektion *Suillus* von der an Lärchen gebundenen Sektion *Larigni* durch Grevillin D, das ein Isomeres von Grevillin C ist [22, 25]. Grevillin B und C konnte in der Sektion *Larigni* stets nachgewiesen werden, Grevillin D fehlte hier.



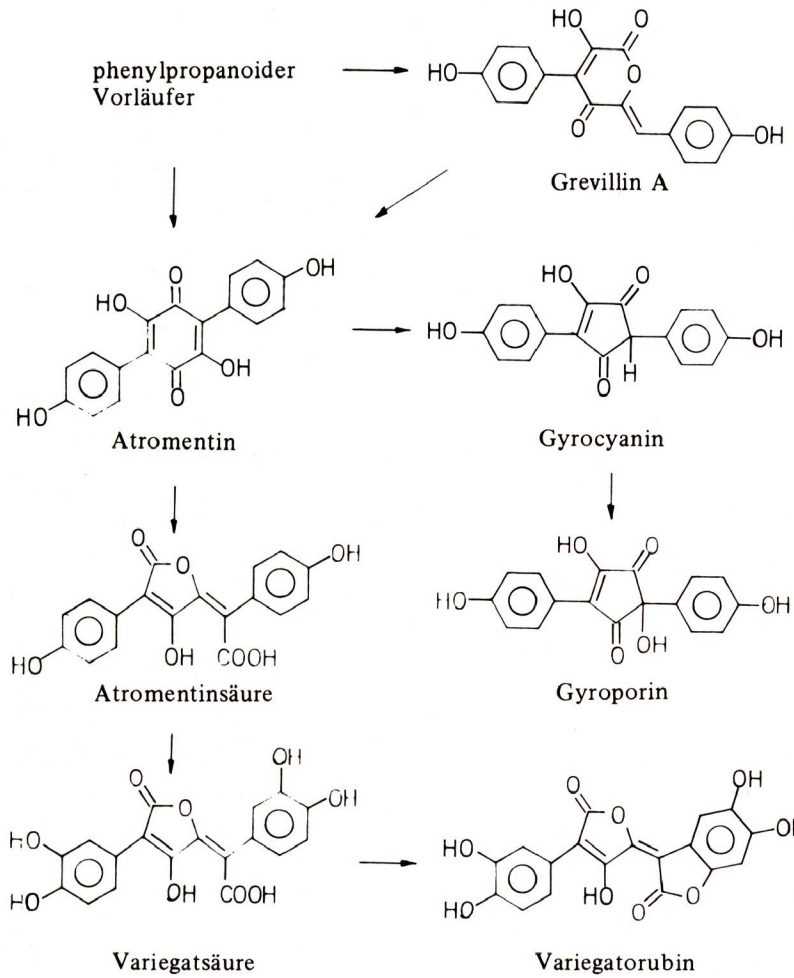
Grevillin C



Grevillin D

c) Vielfalt der Pigmente:
Die Boletaceen haben gegenüber den Strobilomycetaceen, Paxillaceen, Gomphidiaceen, Rhizopogonaceen und Coniophoraceen den größten Reichtum an verschiedenen Pigmenttypen. Es zeigen sich mehrere Abwandlungen des chemischen Grundgerüstes, die sich jedoch alle biogenetisch mit dem Atromentin in Verbindung bringen lassen. Andererseits ist eine weitere Modifizierung des jeweiligen Pigmenttyps in Form verschiedenartiger Hydroxylierungen, bzw. einer Chlorierung zu erkennen. Reihen zunehmender Hydroxylierung lassen sich bei Pulvinsäuren (Atromentinsäure → Xerocomsäure → Variegatsäure) als auch bei den Grevillinen (Grevillin: A → B → C) aufstellen.

Schema: Vermutete Biosynthesewege einiger *Boletales*-Pigmente



d) Ausbleiben einzelner Pigmente in den Fruchtkörpern:
Bei den Paxillaceen fehlen Atromentinsäure, Variegatsäure, Variegatorubin und Xerocomsäure in den Basidiokarpien. Bei *Paxillus atrotomentosus* wird anstelle dieser Verbindungen Atromentin angehäuft [26]. In Myzelkulturen lassen sich demgegenüber Atromentinsäure, Xerocomsäure, Variegatsäure und Variegatorubin [14, 22] nachweisen.

In den Fruchtkörpern der meisten *Suillus*-Arten tritt keine Xerocomsäure auf (Ausnahme: *Suillus plorans; Chalciporus (Suillus) piperatus*), wohl aber fast immer in Myzelkulturen. Gyroporin wird in Myzelkulturen von *Leccinum* gebildet [27], konnte aber bislang aus Fruchtkörpern nicht erhalten werden.

e) Völliger Ausfall bestimmter Pigmente (in Fruchtkörper und Myzelkulturen)
In den Strobilomycetaceen konnten bislang keine Pulvinsäurederivate entdeckt werden. 3,4-Dihydroxyphenylalanin in *Strobilomyces* weist darauf hin, daß die für die Pulvinsäurebiosynthese notwendigen Aminosäuren (Phenylalanin, Tyrosin) zu Dopa oxidiert und in dieser Form akkumuliert werden [28]. Auch der einzige einheimische Vertreter der Gattung *Tylopilus* ist im Hinblick auf Pulvinsäurederivate „ein Albino". In Nordamerika vorkommende Arten mit gelben Farbtönen im Fruchtkörper konnten nicht bearbeitet werden, so daß noch offen ist, ob es sich hier um ein Gattungsmerkmal handelt. Mit dem Ausbleiben einzelner Merkmale innerhalb einer für einen Verwandtschaftskreis charakteristischen Merkmalsreihe muß immer gerechnet werden.

f) Pigmentmuster
Die verschiedenen taxonomischen Einheiten sind durch spezifische Pigmentmuster charakterisiert; teilweise sind die Unterschiede quantitativer Natur. Die in verschiedener Pigmentzusammensetzung erkennbare Sippendifferenzierung innerhalb einer Familie läßt sich besonders schön an den bisher untersuchten Vertretern der Gomphidiaceen erkennen [24, 29–31].

Chroogomphus helveticus			+	+	
Chroogomphus rutilus			+	+	
Gomphidius glutinosus	+	+	+		+
Gomphidius maculatus	+		+		+
Gomphidius roseus	+				+
	As	Gs	Xs	Helveticon/ Bovinon	1,2,4-Trihydroxybenzol

(As = Atromentinsäure, Gs = Gomphidsäure, Xs = Xerocomsäure)

Entsprechend den chemotaxonomischen Übersichten von Bresinsky [22, 23] und Schmitt [32], sowie einer Vielzahl mehr chemisch orientierter Arbeiten (Literatur über den Erstnachweis bei den einzelnen Pigmenten), sehen die Pigmentspektren für die einzelnen Familien wie folgt aus. Die für die jeweiligen Familien besonders charakteristischen (entweder als regelmäßiger Bestandteil oder in einzelnen Vertretern in großer Menge) Farbstoffe sind halbfett gesetzt.

Strobilomycetaceae: **Dopa, melaninartige Verbindungen** [28].

Boletaceae: Atromentin [39], Atromentinsäure [33], Xerocomsäure [33], Chlorxerocomsäure [33], **Variegatsäure** [34, 40], Variegatorubin [35], Grevillin A, B, C, D (*Suillus*) [13, 25, 36], Gyrocyanin und Gyroporin (*Leccinum* [37], *Gyroporus* [27]), Bovichinone (*Suillus*) [30, 38, 39].

Paxillaceae: **Atromentin** [26], Atromentinsäure [14], Xerocomsäure [14], Variegatsäure [41], Variegatorubin [41], **Involutin** [42].

Gomphidiaceae: Atromentinsäure [43], **Xerocomsäure** [24], Gomphidsäure [24], **Bovichinone wie z. B. Helveticon** [29, 30].

Rhizopogonaceae: Atromentin [22] (Myzelkultur), Atromentinsäure [22] (Myzelkultur), Variegatsäure [44], **Variegatorubin** [44], ev. Pigmente vom Typ des Bovichinons [22].

Chamonixia: Nach S v r č e k [45] zu den *Hymenogastraceae,* nach K r e i s e l [46] zu den *Strobilomycetaceae,* nach v o n A r x [47] bei den *Boletaceae* anzuschließen. Der bei Luftzutritt blauende Farbstoff der hypogäischen Fruchtkörper von *Chamonixia caespitosa* ist sehr wahrscheinlich **Gyrocyanin** [37].

Coniophoraceae [22, 48]: Atromentinsäure, Xerocomsäure, Variegatsäure, Variegatorubin.

Belegmaterial

L = Rijksherbarium Leiden; M = Botanische Staatsammlung München; R = Sammlung A. Bresinsky an der Universität Regensburg (Überstellung des Materials nach M vorgesehen); J = Sammlung Dr. H. Jahn Recklinghausen.

Chamonixia caespitosa Roll.: (M), Mertinger Gemeindewald bei Donauwörth, 7.9.1968; leg. J. Stangl; (weiteres Material eingelegt durch A. Bresinsky).

Coriolus versicolor (L. ex Fr.) Quél.: (M), Siebentischwald bei Augsburg, leg. H. Gröninger. – (M), Augsburg, zugeg. 22.3.1965, leg. H. Gröninger.

Coriolus zonatus (Nees ex Fr.) Quél: (M), 1.11.1969, leg. H. Neubert. – (M), 16.11.1969, leg. H. Neubert, det. H. Jahn.

Gloeophyllum abietinum (Bull. ex Fr.) Karst.: (M), 17.8.1918, leg. v. Schoenau. – (M), 4.3.1967, leg. A. Einhellinger. – (M), 28.11.1970, leg. J. Stangl.

Gloeophyllum odoratum (Wulf. ex Fr.) Imazeki: (M), 9.4.1916, leg. v. Schoenau. – (M), 2.8.1918, leg. v. Schoenau. – (M), 7.9.1970, leg. B. Dichtel.

Gloeophyllum protractum (Fr.): (J), Ex Herb. L. Romell, Jokkmokk, Näsberg, 31.7.1915, leg. et det. L. Romell.

Gloeophyllum sepiarium (Wulf. ex Fr.) Karst: (M), 30.11.1970, leg. J. Stangl.

Gloeophyllum striatum (Sw. ex Fr.) Fr.: (M), det. Killermann als *Lenzites striata*: Venezuela, Maracai; leg. Pater C. Vogel.

Gloeophyllum trabeum (Pers. ex Fr.) Murrill: (M), 31.3.1968, leg. A. Schindler; 25.3.1967, leg. J. Stangl.

Humidicutis marginata (Peck) Sing.: (M), USA; Michigan: Upper Peninsula, Sugar Island; VIII. 1967; leg. A. Bresinsky (No 67-1305) det. A. H. Smith.

Hygrocybe acutoconica (Clem. in Woods) Sing.: (M), USA; Michigan: Cheboygan County, NE-Ecke; VIII. 1967; leg. A. Bresinsky (No 67-1408).

Hygrocybe calyptraeformis (Bk. et Br.) Fay.: (M), Kaltenbrunn bei Garmisch-Partenkirchen, 16.9.1973, leg. A. Bresinsky (Belege vom gleichen Fundort 4.10.1969 in M).

Hygrocybe chlorophana (Fr.) Karst.: (R), Kaltenbrunn bei Garmisch-Partenkirchen, 22.9.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe citrinovirens (Lge.) J. Schff.: (R), Kaltenbrunn bei Garmisch-Partenkirchen, 22.9.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe coccinea (Schff. ex Fr.) Kummer: (R), Italien, Prov. Bozen, Unterfennberg, 7.10.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe coccineocrenata (Orton) Moser: (M), Landkreis Fürstenfeldbruck nördl. Türkenfeld, 7.7.1968; leg. A. Bresinsky (No 68-76).

Hygrocybe insipida (Lge. ex Lundell) Moser: (R), Italien, Prov. Bozen, Tregiovo, 7.10.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe konradii R. Haller: (R), Italien, Prov. Bozen, Unterfennberg, 7.10.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe marchii (Bres.) Sing.: (R), Garmisch gegen Kaltenbrunn, 30.9.1973, leg. A. Bresinsky. – Italien, Prov. Bozen, Tregiovo, 7.10.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe mollis (Bk. et Br.) Moser: (R), Italien, Prov. Bozen, Tregiovo, 7.10.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe nitiosa (Blytt) Moser: (R), Kochelberg bei Garmisch-Partenkirchen, 16.9.1974, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe obrussea (Fr.) Wünsche: (R), Kochelbergwiesen bei Garmisch-Partenkirchen, 16.9.1974, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe ovina (Bull. ex Fr.) Kühn.: (Kartei Bresinsky), Garmisch-Partenkirchen, 16.9.1974, leg. A. Bresinsky und W. Steglich.

Hygrocybe psittacina (Schff. ex Fr.) Karst.: (Kartei Bresinsky), Württemberg, Aulendorfer Schloßpark, 26.9.1974, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe quieta (Kühn.) Sing.: (R), Württemberg, Aulendorfer Schloßpark, 26.9.1974, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe splendidissima (P. D. Orton) Moser: (R), Garmisch-Partenkirchen gegen Kaltenbrunn, 22.9.1973, leg. A. Bresinsky.

Hygrocybe unguinosa (Fr.) Karst.: (R), Württemberg, Aulendorfer Schloßpark, 26.9.1974, leg. A. Bresinsky.

Lindtneria trachyspora (B. et G.) Pilát: (M), Berchtesgadener Alpen, Kirchholz bei Bad Reichenhall, 2.12.1961, leg. F. Oberwinkler.

Scytinopogon angulispora (Pat.) Corner: (L), Tennessee; Donk 5.8.1969, Tennessee, Coll. J. L. Dodd.

Stereum insignitum Quél: (M), Baden-Baden, 22.3.1970, leg. H. Neubert, det. H. Jahn. – Fontainebleau, Juli 1928. – (M), Paiuseni, Crisana, 25.8.1962, leg. M. Toma als *St. fasciatum.*

Xerulina chrysopepla (Bert. & Curt) Sing.: (M), USA, Michigan, Cheboygan County, 1967, leg. A. Bresinsky.

Literatur

1: ESSER, F. (1973) – Trametin, das Pigment von *Osmoporus odoratus* und *Gloeophyllum sepiarium.* Diss. TU Berlin.

2: HALSALL, T. G., R. HODGES und G. C.SAYER (1959) – Some Constituents of *Trametes odorata.* J. Chem. Soc., 2036.

3: DONK, M. A. (1964) – A Conspectus of the Families of *Aphyllophorales.* Persoonia **3**, 199–324.

4: IMAZEKI, R. (1943) – Genera of *Polyporaceae* of Nippon. Bull. Tokyo Sci. Mus. **6**, I–III.

5: DAVID, A. (1968) – Caractères culturaux et comportement nucléaire dans le genre *Gloeophyllum* Karst. (*Polyporaceae*). Bull. Soc. Mycol. France **84**, 119–126.

6: BRESINSKY, A., und A. RENNSCHMID (1971) – Pigmentmerkmale, Organisationsstufen und systematische Gruppen bei Höheren Pilzen. Ber. Deutsch. Bot. Ges. **84**, 313–329.

7: SAWADA, M. (1952) – Distribution of Thelephoric Acid in Fungi. J. Japan. Forest. Soc. **34**, 110–113.

8: SAWADA, M. (1958) – Distribution of Thelephoric Acid in Fungi. 2. J. Japan. Forest. Soc. **40**, 195–197.

9: SAWADA, M. (1965) – Components of Wild Mushrooms und Toadstools in Japan. Bull. Tokyo Univ. For. **59**, 33–162.

10: SULLIVAN, G., L. R. BRADY und V. E. TYLER jr. (1967) – Occurrence and Distribution of Terphenylquinones in *Hydnellum* Species. Lloydia **30**, 84–90.

11: SHIMANO, T., K. TAKI und K. GOTO (1953) – Constituents of *Polystictus versicolor.* Ann. Proc. Gifu Coll. Pharm. **3**, 43.

12: GAYLORD, M. C., und L. R. BRADY (1971) – Comparison of Pigments in Carpophores and Saprophytic Cultures of *Paxillus panuoides* and *Paxillus atrotomentosus.* J. Pharm. Sci. **60**, 1503–1508.

13: EDWARDS, R. L., und M. GILL (1973) – 3',4',4-Trihydroxypulvinone, Thelephoric Acid, and Novel Pyrandione and Furanone Pigments from *Suillus grevillei* (Klotzsch) Sing. [*Boletus elegans* (Schum. per Fries)]. J. C. S., Perkin Trans. I, 1921–1929.

14: GAYLORD, M. C., R. G. BENEDICT, G. M. HATFIELD und L. R. BRADY (1970) – Isolation of Diphenyl-Substituted Tetronic Acids from Cultures of *Paxillus atrotomentosus.* J. Pharm. Sci. **59**, 1420–1423.

15: SULLIVAN, G., R. D. GARRETT und R. F. LENEHAN (1971) – Occurrence of Atromentin and Thelephoric Acid in Cultures of *Clitocybe subilludens.* J. Pharm. Sci. **60**, 1726–1729.

16: WEISGRABER, K., U. WEISS, G. W. A. MILNE und J. V. SILVERTON (1972) – Hexamethylether of Leuco-thelephoric Acid from *Corticium caeruleum.* Phytochemistry **11**, 2585–2587.

17: DÖPP, H. und H. MUSSO (1973) – Die Konstitution des Muscaflavins aus *Amanita muscaria* und über Betalaminsäure. Naturwiss. **60**, 477.

18: VON ARDENNE, R., H. DÖPP, H. MUSSO und W. STEGLICH (1974) – Über das Vorkommen von Muscaflavin bei Hygrocyben (*Agaricales*) und seine Dihydroazepin-Struktur. Z. Naturforsch. **29c**, 637.

19: DÖPP, H. und H. MUSSO (1974) – Eine chromatographische Analysenmethode für Betalainfarbstoffe in Pilzen und Höheren Pflanzen. Z. Naturforsch. **29c**, 640.

20: REININGER, W., W. STEGLICH und M. MOSER (1972) – Velumpigmente einiger Cortinarien der Untergattung *Telamonia* (*Agaricales*). Z. Naturforsch. **27b**, 1099.

21: GLUCHOFF, K. (1974) – Sur la forte teneur en riboflavine de plusieurs représentants du genre *Lyophyllum* Karsten sensu Kühn.-Romagn. (*Agaricales,* Basidiomycètes). C. R. Acad. Sc. Paris, Série D, **279**, 473–476.

22: BRESINSKY, A. (1974) – Zur Frage der taxonomischen Relevanz chemischer Merkmale bei Höheren Pilzen. Bull. Soc. Linn. Lyon, n° spécial, février 1974, 61.

23: BRESINSKY, A. und P. ORENDI (1970) – Chromatographische Analyse von Farbmerkmalen der *Boletales* und anderer Makromyzeten auf Dünnschichten. Z. Pilzkunde **36**, 135–169.

24: STEGLICH, W., W. FURTNER und A. PROX (1969) – Xerocomsäure und Gomphidsäure, zwei chemotaxonomisch interessante Pulvinsäure-Derivate aus *Gomphidius glutinosus* (Schff.) Fr. Z. Naturforsch. **24b**, 941–942.

25: BESL, H., I. MICHLER, R. PREUSS und W. STEGLICH (1974) – Grevillin D, der Hauptfarbstoff von *Suillus granulatus, S. luteus* und *S. placidus* (*Boletales*). Z. Naturforsch. **29c**, 784–786.

26: KÖGL, F. und J. J. POSTOWSKY (1924) – Über das Atromentin. Liebigs Ann. Chem. **440**, 19–35.

27: BRESINSKY, A., H. BESL und W. STEGLICH (1974) – Gyroporin und Atromentinsäure aus *Leccinum aurantiacum*-Kulturen. Phytochemistry **13**, 271–272.

28: STEGLICH, W. und F. ESSER (1973) – L-3,4-Dihydroxyphenylalanin aus *Strobilomyces floccopus*. Phytochemistry **12**, 1817.

29: STEGLICH, W., F. ESSER und I. PILS (1971) – Helveticon, ein Benzochinon-Derivat vom Bovinon-Typ aus *Chroogomphus helveticus* und *Ch. rutilus*. Z. Naturforsch. **26b**, 336–338.

30: BEAUMONT, P. C. und R. L. EDWARDS (1971) – Boviquinone-3, (2,5-Dihydroxy-3-farnesyl-1,4-benzoquinone), Diboviquinone-3,4, Methylenediboviquinone-3,3, and Xerocomic Acid from *Gomphidius rutilus* Fr. and Diboviquinone-4,4 from *Boletus* (*Suillus*) *bovinus* (Linn. ex Fr.) Kuntze. J. Chem. Soc. (C), 2582–2585.

31: VON ARDENNE, R. und W. STEGLICH (1974) – 1.2.4-Trihydroxybenzol, ein charakteristischer Inhaltsstoff von *Gomphidius* (*Boletales*). Z. Naturforsch. **29c**, 446.

32: SCHMITT, J. A. (1970) – *Strobilomycetaceae, Boletaceae, Paxillaceae* und *Gomphidiaceae* im Saarland, mit einer chemotaxonomischen Studie von 27 Arten. Z. Pilzkunde **36**, 77–94.

33: STEGLICH, W., W. FURTNER und A. PROX (1968) – Neue Pulvinsäure-Derivate aus *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St. Amans) Quél. und Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Anthrachinonpigmenten bei Boletaceen. Z. Naturforsch. **23b**, 1044–1050.

34: EDWARDS, R. L., und G. C. ELSWORTHY (1967) – Variegatic Acid, a New Tetronic Acid Responsible for the Blueing Reaction in the Fungus *Suillus* (*Boletus*) *variegatus* (Swartz ex Fr.). Chem. Commun. 373–374.

35: STEGLICH, W., W. FURTNER und A. PROX (1970) – Variegatorubin, ein Oxidationsprodukt der Variegatsäure aus *Suillus piperatus* (Bull. ex Fr.) O. Kuntze und anderen Boletaceen. Z. Naturforsch. **25b**, 557–558.

36: STEGLICH, W., H. BESL und A. PROX (1972) – Zur Struktur der Grevilline, neuartiger Pigmente aus dem Goldröhrling, *Suillus grevillei* (*Boletaceae*). Tetrahedron Lett. 4895–4898.

37: BESL, H., A. BRESINSKY, W. STEGLICH und K. ZIPFEL (1973) – Über Gyrocyanin, das blauende Prinzip des Kornblumenröhrlings (*Gyroporus cyanescens*), und eine oxidative Ringverengung des Atromentins. Chem. Ber. **106**, 3223–3229.

38: MINAMI, K., K. ASAWA und M. SAWADA (1968) – The Structure of Amitenone. Tetrahedron Lett. 5067–5070.

39: BEAUMONT, P. C., und R. L. EDWARDS (1969) – Bovinone, 2,5-Dihydroxy-3-geranylgeranyl-1,4-benzoquinone from *Boletus* (*Suillus*) *bovinus* (Linn. ex Fr.) Kuntze. J. Chem. Soc. (C), 2398–2403.

40: BEAUMONT, P. C., R. L. EDWARDS und G. C. ELSWORTHY (1968) – The Blueing of *Boletus* Species. Variegatic Acid, a Hydroxytetronic Acid from *Boletus* Species, and a Reassessment of the Structure of Boletol. J. Chem. Soc. (C), 2968.

41: BRESINSKY, A., und R. BACHMANN (1971) – Bildung von Pulvinsäurederivaten durch *Hygrophoropsis aurantiaca* (*Paxillaceae – Boletales*) in vitro. Z. Naturforsch. **26b**, 1086–1087.

42: EDWARDS, R. L., G. C. ELSWORTHY und N. KALE (1967) – Involutin, a Diphenylcyclopenteneone from *Paxillus involutus* (Oeder ex Fries). J. Chem. Soc. (C) 405–409.

43: FURTNER, W. (1969) – Untersuchungen über die blauenden Pigmente der Boletaceen und das „Boletol" von F. Kögl und W. B. Deijs. Diss. T. H. München p. 48.

44: STEGLICH, W., I. PILS und A. BRESINSKY (1971) – Nachweis und chemotaxonomische Bedeutung von Pulvinsäuren in *Rhizopogon* (*Gasteromycetales*). Z. Naturforsch. **26b**, 376–377.

45: SVRCEK, M. (1958) in A. PILAT: *Gasteromycetes* (Flora CSR, B-1), Cesk. Akademie VED, Prag.

46: KREISEL, H. (1969) – Grundzüge eines natürlichen Systems der Pilze. J. Cramer, Lehre, S. 164.

47: VON ARX, J. A. (1967) – Pilzkunde. J. Cramer, Lehre, S. 227.

48: BRESINSKY, A. (1973) – Über die Natur einiger Farbstoffe des Hausschwammes (*Serpula lacrymans*). Z. Naturforsch. **28c**, 627.

49: SINGER, R. (1958) – Fungi Mexicani, Series secunda-*Agaricales*. Sydowia **12**, 221–243.

50: EDWARDS, R. L. und M. GILL (1975) – 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-2,7,8-trihydroxydibenzofuran-1,4-dione, a Precursor of Thelephoric Acid from the Fungus *Suillus grevillei* (Klotzsch) Sing. [*Boletus elegans* (Schum. per Fries)]. J. C. S., Perkin Trans. I, 351–354.

Nachtrag

Nach der eben erschienenen Arbeit von R. L. Edwards und M. Gill [50] könnte zumindest in einigen Fällen im frischen Pilzmaterial nicht die Thelephorsäure selbst, sondern ihre Vorstufe 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-2,7,8-trihydroxydibenzofuran-1,4-dion die dunkle Färbung verursachen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift für Pilzkunde

Jahr/Year: 1975

Band/Volume: 41_1975

Autor(en)/Author(s): Besl Helmut, Bresinsky Andreas, Kronawitter I.

Artikel/Article: Notizen über Vorkommen und systematische Bewertung von Pigmenten in Höheren Pilzen (1) 81-98