

Bemerkungen über fluoreszierende Stoffe der Schleierlinge und ihre Auswertung für die Systematik

ANDRZEJ NESPIAK,* ALICJA NOCULAK,* ANTONI SIEWIŃSKI**

*Lehrkanzel für Pharmaceutische Botanik der Medizinische Akademie, Wrocław;

**Lehrkanzel für Organische Chemie der Landwirtschaftliche Hochschule, Wrocław

* N e s p i a k A., N o c u l a k A.: (Department of Pharmaceutical Botany, Medical Academy, Wrocław, Poland); ** S i e w i Ń s k i A.: (Department of General Chemistry, College of Agriculture, Wrocław). Acta Mycol. 9(2):205-216, 1973. *Some remarks on fluorescent substances in fruit-bodies of genus Cortinarius and their possible application for the purposes of systematics.*

Herbarial specimens of 37 species of subgenus *Phlegmacium* were examined using the method of thin-layer and paper chromatography. The species of sections *Amarescentes*, *Scauri* and *Fulvi* were found to contain more compounds fluorescent in UV light than those of the remaining sections. When comparing the R_f of stains appearing in chromatograms with the standards—emodin, chrysophanol, anthraquinone and direin—it was noted that small amounts of emodin may be found in the fruit bodies of *Cortinarius elegantior* Fr. only.

EINLEITUNG

Die chemotaksonomischen Kryterien, die immer häufiger in die Pilzsystematik eingeführt werden, fanden auch in der Klassifikation der Pilze aus der Gattung *Cortinarius*, besondere Stelle. Den Anfang dazu gab die Schwierigkeit der Abgrenzung vieler Arten die sehr oft verschiedene Interpretationen haben, oder unter verschiedenen Namen mehrfach beschrieben wurden. So ist es zu verstehen, dass es heute manchmal bereits als hoffnungslos erscheinen mag Klarheit in einzelnen Arten oder einzelnen Gruppen zu bringen.

K ö g l und P o s t o w s k y (1925) haben als erste aus dem Fleisch des (*Cortinarius sanguineus* Fr.) zwei Substanzen isoliert, und sie als Anthrachinonpigmente betrachtet. Die eine von ihnen ist Emodin ($C_{15}H_{10}O_5$) mit der Franguloemodin identisch, die in der Rinde von *Frangula Alnus* auftritt. Die zweite ist Dermocybin ($C_{16}H_{12}O_7$).

Weitere Untersuchungen über Anthrachinonpigmente in einigen Cortinarien hat Gabriel geführt. Sie hat einige Arten aus der Gruppe *San-*

guinei, *Cinnamomei* und *Olivascentes* analysiert, und die von ihnen produzierten Substanzen mit Hilfe der Papierchromatographie getrennt, und spektrofotometrisch bestimmt (Gabriel 1960a, 1961, 1962). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden von Moser verwertet für die Erhebung zur selbstständiger Gattung — *Dermocybe* — einiger Artengruppen, die nach dem Friesischen System (1874) zur Sektion *Cinnamomei* und *Sanguinei* in der Untergattung *Dermocybe* gehörten, und zum Entstehen der neuen Untergattung *Leprococybe* führten (Moser 1967).

In dieser Richtung führte Gruber (1969, 1970) ihre Untersuchungen weiter, indem sie frische Fruchtkörper dieser Pilzarten verwendete. Gleichzeitig haben Steglich, Lösel und Austel (1969) aus dem Fruchtkörpern von *Dermocybe sanguinea* und *Dermocybe semisanguinea* Emodin, Phycion, Erythroglauzin, Dermocybin, Endocrocin und andere, isoliert und ihren Bau und das Schema der Biogenese festgestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten haben viel Neues über die Merkmale der Anthraverbindungen in dieser Pilzgruppe geliefert.

Unsere Arbeit ist seine Kontinuation der Versuche, die Gruber geführt hat, und betrifft die chromatographische Analyse der 37 Phlegmacienarten.

Die systematische Stellung dieser Cortinarien unterlag in den letzten zehn Jahren folgenden Modifikationen. In Jahre 1960 Moser behandelt nach Wünsche (1877) und Earle (1909) den Tribus *Phlegmacium* als selbständige Gattung. Gleichzeitig aber gibt er Nachricht davon, dass viele Arten stark dievergierend sind. Merkmale die bei der Definition der Gattung grosse Schwierigkeiten bereiten erschweren auch die Abgrenzung der Untergattungen. In der Diskussion über die systematische Stellung der Phlegmacien stellt er fest, dass die Anwesenheit von Stoffen, welche mit starken Laugen, oder Lugolreagenz gelbe, braunliche, oder rote Farbe geben, ein sehr wichtiges Kryterium für das Herausheben dieser Cortinariengruppe in eine selbständige Gattung bildet.

In Jahre 1967 nimmt Moser eine andere Stellung ein, und behandelt wieder die Phlegmacien als Untergattung der Gattung *Cortinarius*. In ihrem Bereich erhebt er folgende Sektionen: *Phlegmacium*, deren Arten mit starken Basen nicht typische Reaktionen geben; *Calochroi*, bei der nur die Huthaut mit Alkalien eine braunrötliche oder rosaviolett Farbe gibt; *Coerulescentes*, bei der das Fleisch der Fruchtkörper mit Laugen eine graugelbe oder bräunliche mit gelben Umrandung Farbe annimmt; und *Scauri*, bei der das Fleisch der Fruchtkörper eine dunkelrote Reaktion mit Lugol-Reagenz geben. In den übrigen Sektionen: *Triumphantes*, *Tenuis*, *Amarescentes* und *Fulvi* beobachtet man diese Reaktionen des Fleisches mit Alkalien nur bei einigen Arten, die gelbe, braunliche, oder rosa Farben geben. Es scheint wichtig zu sein, dass *Cortinarius infractus* und *Cortinarius subtortus* die Vertreter der Sektion

Amarescentes, ausser den eigentlichen morphologische Merkmalen auch einige charakteristische Farbreaktionen des Fleisches zeigen — starke Säuren geben grellgelbe, FeSO_4 gelbbraunliche bis graue, AgNO_3 dunkelgrüne bis schwarze Farbe.

Über die farblichen Reaktionen der nicht sichtbaren Substanzen, die in Fruchtkörpern des Phlegmacien vorhanden sind, wissen wir noch sehr wenig. Moser bespricht im allgemeinen ihren Charakter und weist darauf hin, dass sie leicht in Wasser und organischen Flüssigkeiten — Alkohol, Chloroform, Eter u.a. — aufgelöst werden. Seiner Meinung nach verhalten sie sich ähnlich wie Verbindungen in den Fruchtkörpern der Untergattung *Dermocybe*. Bei gleichzeitiger ausführlicher Zusammenstellung von Moser, Arten deren Mycel eine bunte Fluoreszenz zeigen, entsteht die Frage ob wir auch nicht hier mit Anthrachinonderivaten zu tun haben. In Bezug darauf und die Ergebnisse, die Gabriel und Gruber (1961, 1970) erhielten, haben wir versucht, Exsikate von 37 *Phlegmacium* Arten mit Hilfe der Chromatographie zu analysieren, die in ihm auftretende Stoffe festzustellen, und Versuche dieser Methode für den Gebrauch der Systematik auszupassen.

Unsere Arbeit verliefen zweistufig. Zuerst haben wir Exsikate der 37 Arten Phlegmacien mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie analysiert, nachher nur die ausgewählten Arten, bei denen die Chromatogramme die Anwesenheit der fluoreszierenden Farbstoffe bestätigten. Während dieser Arbeit haben wir uns mit der Methode der Papierchromatographie bedient und Musterchromatogramme von Emodin, Anthrachinon, Chrysophanol und Direin verfertigt. Das Material stammt aus den Sammlungen der Botanischen Anstalt der Medizinischen Akademie in Wrocław, sie wurden in Polen, Österreich, Bundesrepublik in den Jahren 1955-1969 gesammelt.

Die von Anthrachinon abstammende Glykoside treten im Gewebe der Pflanzen nicht oft vor. Ihre Anwesenheit stellte man bei höheren Pflanzen in den Gattungen fest, die der Familie *Liliaceae*, *Papilionaceae*, *Polygonaceae* *Rhamnaceae* und *Rubiaceae* angehörten. (Henneberg 1960). Sie treten auch bei manchen *Myxomycophyta* und *Lichenes* (Hegnauer 1962) auf. Bei den Pilzen nennt Swain 28 Verbindungen die von Anthrachinone abstammen und bei der Gattung *Cortinarius* erwähnt er von Emodin und Dermocybin (Swain 1966). Für die Anthraverbindungen interessierten sich die Chemiker schon lange, denn es sind unter ihnen viele Farbstoffe und farmakologisch wirkende Stoffe. In den Pflanzen treten sie beinahe immer in Form von Glykosiden auf. Freie Aglykone entstehen daher unter Einfluss von Enzymen. In jungen Pflanzen treten überwiegend Anthronen und Anthranolen auf, bei älteren oxydierte Formen. Letztere treten auch in getrocknetem Pflanzenmaterial, das in hö-

herer Temperatur getrocknet wurde, auf sowie in Auszügen die heiss bereitet wurden.

Die pharmakologische Wirkung der Anthraverbindungen ist zu der Gegend des Dickdarmes (Rectum) begrenzt, dabei hat die Form, in der das Medikament verabreicht wird keine Einfluss. Am stärksten laxierend wirken die freien Aglykone, die die Lage 1, 8 Hydroxylgruppen haben. Sie beeinflussen die Darmperistaltik, vermindern die Histaminausscheidung in den Wänden des Rectum wie auch die weitere Wasserausscheidung.

Wir möchten an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank ausdrücken Herrn Professor Meinhard Moser für das Ermöglichen und Hilfe, die wir während des Sammelns des Materials in Tirol, Kärnten und Südostbayern — wie auch für die Hilfe bei der Feststellung einiger Arten — erhielten.

ARBEITSMETHODEN Dünnschichtchromatographie

Ca. 0,1 g getrocknetes Hutfleisch wurde zerkleinert und mit 96% Äthanol extrahiert. Diesen Extrakt trägt man Kieselgelplatten auf. Der Kieselgel stammte von der Firma Merck. Als Laufmittel diente das Gemisch:

1. Essigsäure — Wasser — n-Butanol (10 : 40 : 50),
2. Etylacetat — Metanol — Essigsäure (70 : 28 : 2).

Die Platten wurden in der Temperatur ca. 70°C getrocknet und bei Tageslicht, nachher in UV-Licht (368 nm) beobachtet. Alle sichtbare Farbzonen angezeichnet und deren RF-Werte bestimmt. Zur Durchführung der Schwefelsäure-Reaktion wurden die Platten mit 1% H₂SO₄ mit Zugabe von 1% Methanol besprüht und wieder beobachtet. Im Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass der zweite Eluent (Etylacetat — Metanol — Essigsäure) unklare Ergebnisse gab — die aufgetragenen Verbindungen bleiben meistens auf dem Startpunkt. Dass gab den Anlass dazu, dass man sich bei den weiteren Untersuchungen der Ergebnisse, die man bei Gebrauch des ersten Eluentes erhielt, bediente (Abb. 1).

Papierchromatographie

Zur Analyse wurden nur die Arten gebraucht, die auf den Dünnschichtchromatogrammen mehr als eine Fleck gaben, der im UV-Licht auf die Anwesenheit der fluoreszierenden Stoffe deutete. So wie im ersten Teil, nahm man ca. 0,1 g getrocknetes und zerkleinertes Hutfleisch und nachher hat man es mit 96% Äthanol extrahiert. Nach 48 Stunden wurde das so zubereitete alkoholische Extrakt auf Papier Schleicher-Schüll 2043 b aufgetragen. Die Chromatogramme wurden in Gemisch:

Isoamylalkohole — Piridin — Wasser (30:20:15) entwickelt (Gruber 1970). Nach den Austrocknen in Zimmertemperatur wurden sie bei Tageslicht und UV-Licht beobachtet. Zur Durchführung der Magnesiumacetat-Reaktion wurden die Chromatogramme mit 5% Magnesiumacetat in Methanol besprüht und 5 Min. bei 90°C getrocknet. Die für jede Art charakteristische Fleckenzusammenstellung wurde in der Abbildung 2 gezeigt. Die vier letzte Positionen stellen die Chromatogramme der Muster von Emodin, Chrysofanol, Anthrachinon und Direin dar, die in derselben Weise wie die vorbereitet wurden.

ERGEBNISSE

Bei allen genannten Arten wurde bei der Durchführung der Dünnschichtchromatographie das Vorkommen der Verbindungen, die bei Tageslicht nicht sichtbar waren, oder nur blass gelbe Färbung zeigten festgestellt. Die Analyse bei UV-Licht hat bei allen Arten das Vorkommen der fluoreszenzgebenden Stoffe in den Farben grünblau (Mondscheinblau) festgestellt, deren Flecke auf der Frontlinie (R_f 0,97-0,98) lagen. Die Arten aus der Sektion *Amarescentes*, *Scauri* und *Fulvi* geben auf den Chromatogrammen in Vergleich mit Vertretern anderer Sektionen, mehr Flecke und ihre Farbe war in UV-Licht veränderlich von grün-gelb, rosagelb, rot, bis violett oder dunkelblau. Die meisten Flecke geben die Arten: *Cortinarius infractus*, *C. odorifer*, *C. sulfurinus*, *C. auro-turbinatus*, *C. elegantior* und *C. subfulgens*. Die Chromatogramme der Arten die der Sektion *Multiformes*, *Phlegmacium*, *Triumphantes*, *Calochroi* und *Coerulescentes* angehören, waren nicht typisch. Man konnte in ihren Flecken die im UV-Licht sichtbar waren, feststellen, dass nach der Besprühung mit H_2SO_4 die Schwanzbildung-Zone in der oberen Chromatogrammhälfte lokalisiert war. Nur bei einigen Arten — *Cortinarius allutus*, *C. talus*, *C. claricolor*, *C. calochrous*, *C. glaucopus*, *C. fulvo-ochrascens*, *C. amoenolens*, *C. caesiocanescens* und *C. coerulescens* — wurden mehr als ein Fleck festgestellt (Abb. 1).

Die Äthanol-extrakte dieser Arten, sowie die Arten, welche zur Sektion *Amarescentes*, *Scauri* und *Fulvi* angehören, wurden auf dem Chromatographiepapier Schleicher-Schüll ausgeführt. Diese Methode war mehr empfindlich. Die Flecke auf den Chromatogrammen waren deutlicher begrenzt, und nach der Magnesiumacetat-Reaktion bleiben sie einige Monate hindurch unverändert. Die Ergebnisse der Papierchromatographie haben, die mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf dem Kieselgel erhaltene Resultate bestätigt. In dem geprüften Material wurden zwei Gruppen herausgehoben. Bei den Arten aus den Sektionen *Multiformes*, *Triumphantes*, *Calochroi*, *Coerulescentes* und *Phlegmacium* hat man keine Flecke festgestellt, oder nur Spuren, die sich auf der

Frontlinie lokalisierten, und bei Tageslicht unsichtbar waren — bei UV-Licht hatten sie eine schwach blaugrüne Fluoreszenz. Das betraf auch diese Arten bei denen die Dünnschichtchromatographie auf die Anwesenheit mehr als eines Fleckes deutete.

Die Chromatogramme der Arten aus der Sektion *Amarescentes*, *Scauri* und *Fulvi* haben von zwei bis fünf Stoffe bestätigt, die teilweise bei Tageslicht sichtbar waren, und starke Fluoreszenz besaßen. Die grösste Menge wurde bei den *Cortinarius infractus*, *C. odorifer*, *C. herpeticus* und *C. subfulgens* festgestellt. Dabei war der Ort und die Zeit des Sammelns auf dem Bild der Chromatogramme ohne Einfluss (Abb. 2).

Die Chromatogramme waren für jede Art spezifisch. Die Äthanol-Extrakte von den *Cortinarius elegantior*, *C. auroturbinatus*, *C. sulfurinus* und *C. scaurus*, deren Dünnschichtchromatogramme auf die Vorkommen von drei bis vier Flecke deuteten, haben bei dieser Methode nur zwei oder drei Stoffe gegeben. Eine Ausnahme in der Sektion *Scauri* machte *Cortinarius purpurascens* und *Cortinarius porphyropus*. Bei ihnen wurden nur Spuren von Stoffen festgestellt, die im UV-Licht eine schwache helblaue Fluoreszenz gaben.

Zusammenfassend können wir einer aufmerksamen Analyse der Chromatogramme der Sektion *Amarescentes*, *Scauri* und *Fulvi* (Abb. 2) folgendes feststellen:

Sektion: *Amarescentes*.

Cortinarius infractus: Bei Tageslicht waren zwei gelbe Flecke — ein bei R_f 0,24-0,27, der zweite bei R_f 0,31-0,34 sichtbar. Nach der Magnesiumacetat-Reaktion änderte sich die Farbe des Ersten in hellorange. Im UV-Licht hatten die Flecke eine blassblaue und gelbgrüne Fluoreszenz. Ausserdem zeigten sich intensiv blaue Flecke bei R_f 0,38-0,48, blassblaue Flecke bei R_f 0,80-0,83, und in fünf Fällen Flecke die eine hellrote Farbe hatten.

Bei *Cortinarius subtortus* stellten wir das Vorkommen nur eines Stoffes fest (R_f 0,95), der bei Tageslicht eine gelbe Farbe zeigte, und im UV-Licht eine blassblaue Fluoreszenz hatte.

Sektion: *Scauri*.

Cortinarius scaurus charakterisierte sich durch das Vorkommen nur eines Fleckes, der im UV-Licht eine sandgelbe Fluoreszenz gab. Bei *Cortinarius herpeticus*, der ihm sehr nahe steht, hat man das Vorkommen von zwei gelb-grünen Flecken festgestellt, die bei Tageslicht sichtbar waren (R_f 0,10-0,12, und 0,22-0,24) und im UV-Licht noch einen grünblauen (R_f 0,16-0,18), einen blassblauen (R_f 0,05-0,06) und einen blasssandgelben Fleck (R_f 0,40-0,41) hatten.

Ein anderes Bild erhielt man bei dem Material von *Cortinarius odorifer*. Bei Tageslicht stellte man das Vorkommen von zwei Flecken fest,

Tabellarische Zusammenstellung die untersuchten Cortin-Ring-arten

Sektion und Art	Stand und Fundort	Chemische Reaktionen der Fleinoh / F/ oder Hutbahn / H/				
		1	2	3	4	5
Multiformes:						
<i>C. rasperans</i> Fr.	1. Wetina / Bieszczady / L., IX. 1958 2. Dobruowa / Beskid Niski / L., VIII. 1958					
<i>C. aliatum</i> Fr.	3. Tiefental / Tirol / F., VIII. 1967 4. Doi. Pansucy / Marry / F., VIII. 1959 5. Doi. Tomanova / Xavry / F., VIII. 1959 6. Ruciane / Marury / M., VIII. 1957 7. Kokosków / Gorce / F., VIII. 1961					
<i>C. leucophanes</i> Mos.	8. Brzeziny / Beskid Niski / M., II. 1959					
<i>C. talus</i> Fr.	9. Białowiska M., IX. 1967 10. Białowiska M., II. 1967					
<i>C. multiformis</i> Fr.	11. Izyca / Góry Świętokrzyskie / B., IX. 1959 12. Sw. Katarzyna / Góry Świętokrzyskie / B., IX. 1959 13. Ruciane / Marury / M., VIII. 1957 14. Ruciane / Marury / M., VIII. 1957					
Phlegmaeum:						
<i>C. claricolor</i> Fr.	15. Tiefental / Tirol / F., VIII. 1967 16. Inat / Tirol / F., VIII. 1967					
<i>C. fraudulosus</i> Reith.	17. Maria Rein / Karnten / B., VIII. 1967					
Triumphantes:						
<i>C. subvalidus</i> Hry.	18. Bodental / Karawanken / M., VIII. 1967 19. Bernalschobe / Bayr. Wald / M., IX. 1967 20. Maria Rein / Karnten / B., II. 1967					
Calochroi:						
<i>C. calochrous</i> Fr.	21. Pieniny B., IX. 1955					
<i>C. argutus</i> Fr.	22. Bodental / Karawanken / M., II. 1967					
<i>C. glaucopus</i> Fr.	23. Bei Innsbruck / F., VIII. 1967 24. Pieniny B., X. 1967 25. Białowiska M., VII. 1956 26. Białowiska M., VIII. 1956 27. Ruciane / Marury / M., VIII. 1957 28. Ruciane / Marury / M., VIII. 1957 29. Taldertal / Tirol / F., VIII. 1967 30. Tiefental / Tirol / F., VIII. 1967 31. Ruciane / Marury / M., XI. 1957					
<i>C. fulvochrous</i> Hry.						
<i>C. amoenolens</i> Hry.						

1	2	3	4	5	6
<i>Coeruleocentrus</i>					
<i>C. caesiciopneocoma</i> Mos.	32. Bojanova / Karawanken / M., IX. 1967	F. hellbraun	negativ	negativ	negativ
<i>C. cornulocoma v. depallens</i> Mos.	33. Maria Rain / Karnten / M., IX. 1967	F. gelbbraun	"	"	"
<i>C. langus</i> Fr.	34. Todemann / Wergeb / B., IX. 1965	F. gelb	"	"	"
	35. Maria Rain / Karnten / B., IX. 1957	"	"	"	"
	36. Gotschbach / Karawanken / E., IX. 1967	"	"	"	"
	37. Iwanicz / Beskid Niski / B., IX. 1957	"	"	"	"
	38. Sollice / Beskid Niski / B., VIII. 1958	"	"	"	"
<i>C. varicolor</i> Fr.	39. Berlin / Wischny / B-T, IX. 1958	"	"	"	"
	40. Wehr / Wischny / B., IX. 1958	"	"	"	"
	41. Bencova / Beskid Niski / M., IX. 1958	"	"	"	"
<i>C. mesomais</i> Fr.	42. Ruzians / Masury / M., VIII. 1957	"	"	"	"
	43. Dobroca / Beskid Niski / M., VIII. 1958	"	"	"	"
	44. Maria Rain / Karnten / B., IX. 1967	"	"	"	"
	45. Fienley / B., X. 1967	"	"	"	"
	46. Fienley / M., X. 1967	"	"	"	"
<i>C. varius</i> Fr.	47. Maria Rain / Karnten / M., IX. 1967	"	"	"	"
<i>C. epediceus</i> Fr.	48. Isst / Tirol / F., VIII. 1967	F. braun mit gelben Urwandung	"	"	"
	49. Isst / Tirol / F., VIII. 1967	"	"	"	"
<i>C. subbaiteatus</i> Kahn.	50. Iwanicz / Beskid Niski / M., IX. 1958	"	"	"	"
	51. Fierental / Tirol / F., VIII. 1967	"	"	"	"
	52. Iwanicz / Beskid Niski / M., IX. 1958	"	"	"	"
<i>C. latobalteatus</i> Schoeff.	53. Hutterwiz / Tirol / F., VIII. 1967	"	"	"	"
<i>C. pseudocornutus</i> Jozs. ex Ort.	54. Tifental / Tirol / F., VIII. 1967	F. schwarzbraun	"	"	"
<i>Amaronectus</i>					
<i>C. infractus</i> Fr.	55. Ruzians / Masury / M., VIII. 1957	F. grau	"	F. gelbbraun	F. schwarzgrau
	56. Iwanicz / Beskid Niski / B., IX. 1958	"	"	"	"
	57. Todemann / Wergeb / B., IX. 1965	"	"	"	"
	58. Fienley / B., IX. 1967	"	"	"	"
	59. Bialowiesza / M., IX. 1956	"	"	"	"
	60. Bialowiesza / M., IX. 1967	"	"	"	"
	61. Maria Rain / Karnten / B., IX. 1967	"	"	"	"
<i>C. subtorvus</i> Fr.	62. Sol. Podarczy / Tatry / F., VIII. 1959	F. braun	"	F. gelbbraun	"

1	2	3	4	5	6
Sesuvii:					
<i>C. purpurascens</i> Fr.	64. Isonica / Westid Field/ B., II, 1953 65. Maria Rain / Karnten/ B., II, 1957 67. Konin / Bielskopolska/ K., I, 1955	F. gelbblich F. orangegelblich F. schmutzgelb	F. purpurrot " "	F. rot " "	negativ " "
<i>C. porphyropus</i> Fr.	66. Maria Rain / Karnten/ B., II, 1957 67. Stolina / Bieszczady/ B., II, 1958 68. Brestany / Beskta Siaki/ M., II, 1958	F. schmutzgrau negativ	F. violett " "	negativ " "	" "
<i>C. scabrus</i> Fr.	69. Barmarabach / Bayr. Wald/ Fl., II, 1967	" "	F. weinrot	" "	" "
<i>C. berypticus</i> Fr.	70. Isnt/Tirol/ Fl., VIII, 1967 71. Statal/Tirol/ Fl., VIII, 1967 72. Trefental/Tirol/ Fl., VIII, 1967	F. weinrot " "	" "	" "	" "
<i>C. odorifer</i> Britz.	73. bei Isbruck / Tirol/ Fl., VIII, 1967	" "	" "	" "	" "
<i>C. sulfurinus</i> Quel.	74. Bodental / Karawanken/ M., II, 1967 75. Dol. Jaworzynki / Tatry/ Fl., VIII, 1962	F. schwarzpurpur F. blutrot " "	negativ	" "	" "
<i>C. pseudosulcatus</i> Bry. ex Ort.	76. Pleniny B., IX, 1956	negativ	" "	" "	" "
<i>C. auroturbatus</i> Secr. ex Iso.	77. Bodental / Karawanken/ B., II, 1967 78. Pleniny Fl., IX, 1956 79. Pleniny B., II, 1956	F. olivgrün H. rotbraun " "	" "	" "	" "
<i>C. persicis</i> Fr.	80. Bodental / Karawanken/ B., II, 1967	F. braunrot	" "	" "	" "
<i>C. cruceoides</i> Mon,	81. Bodental / Karawanken/ B., II, 1967	F. braunoliv	" "	" "	" "
Fulvi:					
<i>C. elegantior</i> Fr.	82. Podensan / Wasergob./ B., VIII, 1965 83. Pleniny B., I, 1967 84. Pleniny M., I, 1967	F. rotrot " "	" "	F. olivgrün	" "
<i>C. subfulgens</i> Ort.	85. Bodental / Karawanken/ B., II, 1967 86. Biakowice L., II, 1967 87. Biakowice L., II, 1967 88. Biakowice L., II, 1967	negativ F. rotlichgrau " "	" "	" "	" "

L. - in Lechwald;
 Pl. - in Fichtenwald;
 M. - in Mischwald;
 T. - in Tannenwald;
 B. - Buchenwald;
 K. - Kieferwald;
 B-T - Buchen-Tannenwald

einen blassgelben (R_f 0,31-0,34) und einen kirschroten (R_f 0,92-0,94). Im UV-Licht zeigten sie ein karminrote und rotbraune Fluoreszenz. Ausserdem zeigte sich noch ein blassblauer Fleck bei R_f 0,56-0,58.

Drei Flecke stellte man auch bei *Cortinarius subfulgens* fest. Bei Tageslicht waren gelbrosa (R_f 0,94-0,96), rosa (R_f 0,46-0,48) und rote (R_f 0,33-0,37) Flecke. Im UV-Licht zeigten sie gelbgrüne, blassrote, und karminrote Fluoreszenz.

Bei den übrigen Arten aus der Sektion *Scauri*, und bei Arten aus der Sektion *Fulvi* hat man das Vorkommen eines oder zweier Flecke, die bei Tageslicht sichtbar waren und im UV-Licht eine Fluoreszenz zeigten festgestellt.

Das Bild, das man nach der Magnesiumacetat-Reaktion erhielt, trug nichts Neues bei, es hat nur die Ergebnisse bestätigt, die man bei Tageslicht erhielt.

Auf die Frage, ob bei den analysierten Arten Anthrachinonpigmente auftreten, kann man keine definitive Antwort geben. Aus der Literatur ist es bekannt (H e g n a u e r 1962), dass Anthrachinone am wenigsten polar sind. Eine grössere Polarität ist für die Anthranole charakteristisch. Die grösste Polarität besitzen Bianthrone. Freie Aglykone haben zumeist höhere R_f Werte als die Glykosyden. Da die Extrakte, die zu den Versuchen verwendet wurden, als Exsikat Material zubereitet wurden, das grösstenteils in höheren Temperatur getrocknet wurde, könnte man erwarten, dass man in ihnen eher freie Aglykone als Glykosyde und Anthrachinone finden würde, denn Anthranole und Anthrone werden schneller oxydiert. Das bestätigten auch die Papierchromatogramme des Materials aus der Sektion *Amarescentes*, *Fulvi* und *Scauri*. Im 17 Fällen hat man in ihnen das Vorkommen der Flecke die sich mit der Frontlinie der Chromatogramme bewegt festgestellt. Das sind wahrscheinlich freie Aglykone. Man hat gleichzeitig in denselben Arten Flecke festgestellt, die sich viel langsamer bewegten (R_f 0,10-0,45) was wieder auf das Vorkommen von Dimeren deutet.

Parallel wurden Chromatogramme von Emodin, Chrysofanol, Anthrachinon und Direin verfertigt — nur in einzelnen Fragmenten sind sie mit den Untersuchten Extrakten gleich. Die Stelle wo der Emodin-Fleck auftritt, und die Farbe der Flecke deuten darauf, dass es sich in *Cortinarius elegantior* (Abb. 2: 82, 83, 84, 85) befindet.

Wenn man die erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der von Gruber (1970) durchgeführten Versuche vergleicht, so kann man erwarten, dass einige Arten von der Untergattung *Phlegmacium* ähnliche, oder identische Anthrachinonpigmente besitzen, wie die, die Verfasserin bei der Gattung *Dermocybe* beschrieben hatte.

Erwähenswert sind bei den untersuchten Arten die Chromatogramme von *Cortinarius infractus*. In den Fruchtkörpern dieser Art — wo-

bei die Zeit und der Ort des Sammelns keinen Einfluss hatte — hat man die grössere Menge solcher Stoffe festgestellt, die eine starke Fluoreszenz zeigten. Die Farbe und das R_f des grössten Fleckens — also der Stoffe, die in der grössten Menge vorhanden sind — ausdrücklich anders war, wie diejenigen die bei den anderen Phlegmacien auftraten. Das ist erklärbar durch die morphologischen Merkmalen der Arten aus der Sektion *Amarescentes*, die sich unter anderen durch bitteren Geschmack des Fleisches, und rundige Sporen charakterisierten, und hier wird die Hypothese von Moser (1960) bestätigt, dass die Arten *Cortinarius infractus*, *C. subtortus* und *C. amurceus* die einzigen Vertreter der Sektion in der Pilzflora Europas sind.

LITERATUR

- Earle J., 1909, The genera of the North American gill fungi, N. York Bull. Bot. Gard. 5.
- Fries E., 1874, Hymenomyces Europaei sive Epicriseos Systematis Mycologici, Uppsaliae.
- Gabriel M., 1960, Recherches sur les pigments des Agaricales III. Pigments de Cortinaire des groupes *Cinnamomei* et *Sanguinei*, BSMF 76: 208-215.
- Gabriel M., 1961, Recherches sur les pigments des Agaricales V. Troisième contribution à l'étude des pigments des Cortinaire des groupes *Sanguinei* et *Cinnamomei*, BSMF 77: 262-272.
- Gabriel M., 1962, Recherches sur les pigments des Agaricales VI. Pigments des Cortinaires du groupe *Olivascentes*, BSMF 78: 359-366.
- Gruber I., 1969, Fluoreszierende Stoffe der *Cortinarius* — Untergattung *Leprocycbe*, Zeitschr. Pilzkunde 35: 249-261.
- Gruber I., 1970, Anthrachinonfarbstoffe in der Gattung *Dermocybe* und versuch ihrer Auswertung für die Systematik, Zeitschr. Pilzkunde 36: 95-112.
- Hegnauer R., 1962, Chemotaxonomie der Pflanzen. I., Birkhauser Verl. Basel.
- Henneberg M., 1960, Chromatografia roślinnych antrazwiązków, Biul. Inst. Rośl. Lezn. 6: 197-205.
- Kögl F. B., Postowsky J., 1925, Über die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes (*Dermocybe sanguinea* Wulf.), Ann. Chem. 444, 1.
- Moser M., 1960, Die Gattung *Phlegmacium*, Bad Heilbrunn.
- Moser M., 1967, Die Röhrlinge und Blätterpilze, Stuttgart.
- Moser M., 1969, *Cortinarius* Fr. Untergattung *Leprocycbe* Sugen. nov., die Rauhköpfe, Zeitschr. Pilzkunde 35: 213-246.
- Moser M., 1970, *Cortinarius* Fr. Untergattung *Leprocycbe* Subgen. nov., Zeitschr. Pilzkunde 36: 37-57.
- Steglich W., Lösel W., Austel V., 1969, Anthrachinonpigmente aus *Dermocybe sanguinea* Wulf. ex Fr. und *D. semisanguinea* Fr., Chem. Ber. 102: 4104-4118.
- Swain T., 1966, Comparative Phytochemistry, Acad. Press. London, New York 254-255.

Związki fluoryzujące grzybów z rodzaju *Cortinarius* oraz ich wykorzystanie w systematyce

Streszczenie

Metodą chromatografii cienkowarstwowej i bibulowej przebadano susz 88 próbek należących do 37 gatunków grzybów z rodzaju *Cortinarius*, podrodzaju *Phlegmacium*. Stosując do rozwijania chromatogramów zestaw eluentów używanych dla określania antrazwiązków otrzymano chromatogramy charakterystyczne dla każdego gatunku. Stwierdzono przy tym, że na ogół miejsce oraz czas zbioru owocników nie wpływały na obraz chromatogramów przygotowanych z ich miąższu ekstraktów alkoholowych.

Analiza chromatogramów w świetle UV wykazała u wszystkich gatunków obecność związków fluoryzujących w kolorach zielononiebieskim lub zielonkawym, których plamy układały się w czole chromatogramów. U przedstawicieli sekcji *Amarescentes*, *Scauri* i *Fulvi* ilość pojawiających się w chromatogramach plam była w porównaniu z reprezentantami pozostałych sekcji większa, a ich zabarwienie w świetle UV zmienne — od odcieni zielono-żółtych, żółto-różowych, czerwonych do fioletowo-niebieskich. Największą ilość plam stwierdzono u gatunków *Cortinarius infractus*, *C. odorifer*, *C. sulfurinus*, *C. auroturbinatus*, *C. elegantior* i *C. subfulgens*. U gatunków należących do sekcji *Multiformes*, *Triumphantes*, *Calochroi*, *Coerulecentes* i *Phlegmacium* nie wykryto obecności żadnych plam barwnych lub stwierdzono ślady związków lokujących się w szczycie chromatogramów.

Na pytanie, czy w przebadanych gatunkach grzybów znajdują się antrazwiązki, nie można na podstawie niniejszych badań dać wyczerpującej odpowiedzi. Ponieważ ekstrakty do badań zostały wykonane z materiałów zielnikowych suszonych przeważnie w podwyższonej temperaturze i przechowywanych przez dłuższy czas (niekiedy ponad 10 lat), możnaby spodziewać się w nich obecności raczej wolnych aglikonów, aniżeli glikozydów, oraz antrachinonów, gdyż antranole i antrony łatwo ulegają w takich warunkach utlenieniu. Potwierdziły to chromatogramy gatunków z sekcji *Amarescentes*, *Fulvi* i *Scauri* wykonane metodą chromatografii bibulowej. Aż w siedemnastu z nich stwierdzono obecność plam posuwających się z czołem rozpuszczalnika (R_f 0,94-0,98). Są to najprawdopodobniej wolne aglikony antrachinonów. Stwierdzono również w tych samych materiałach plamy posuwające się znacznie wolniej (R_f 0,10-0,48) co wskazuje na obecność dimerów.

Spośród równolegle wykonanych chromatogramów związków wzorcowych, tylko położenie i barwa plamy emodyny wskazuje, że znajduje się ona w miąższu owocników *Cortinarius elegantior*.

Wśród przebadanych gatunków na szczególną uwagę zasługują chromatogramy *Cortinarius infractus*. Stwierdzono w nich obecność największej różnorodności związków charakteryzujących się silną fluorescencją. Barwa i R_f plamy największej, a więc związku znajdującego się w największej ilości, różniła się zdecydowanie od tych, które stwierdzano u pozostałych gatunków. Zgodne jest to z odmiennością morfologiczną tego gatunku oraz może w pewnym sensie potwierdzać przypuszczenia Mosera (1960), że gatunki *Cortinarius infractus*, *C. subtortus* i *C. amurceus* są jedynymi przedstawicielami sekcji *Amarescentes* we florze grzybów Europy.