

FLUORESZIERENDE STOFFE DER CORTINARIUS-UNTERGATTUNG LEPROCYBE

Von

I. G r u b e r

In der Untergattung *Leprocycbe* unterscheidet Moser heute die fünf Sektionen *Leprocycbe*, *Brunneotincti*, *Limonii*, *Bolares* und *Orellani*. Die hier zusammengefaßten Cortinarien zeichnen sich - neben dicken, relativ locker gelagerten Huthauthyphen mit oft starker Pigmentinkrustierung und neben meist breit ellipsoidischen bis rundlichen Sporen - durch das Vorkommen von stark fluoreszierenden Substanzen aus, die Moser bereits 1952 unter dem Fluoreszenzmikroskop beobachten konnte.

Der vorliegende Bericht soll darlegen, wie mittels Papierchromatographie die Fluoreszenzstoffe der Leprocycben sichtbar gemacht wurden und inwieweit sie zu einer systematischen Charakterisierung von Sektionen und auch Arten mit herangezogen werden können.

Methode

Die Fruchtkörper (Exsikkate und Frischmaterial) wurden zerkleinert und mit Äthanol extrahiert. In der Regel wurden 100 μ l des Extrakts auf Papier Schleicher & Schüll 2043b (ausgewaschen) aufgetragen und mit dem Laufmittel Isoamylalkohol-Pyridin-Wasser (30:20:15) chromatographiert.

Die Fluoreszenz der chromatographisch getrennten Substanzen wurde festgestellt, indem die Chromatogramme über einer Glasplatte dem UV-Licht (405 nm) ausgesetzt wurden.

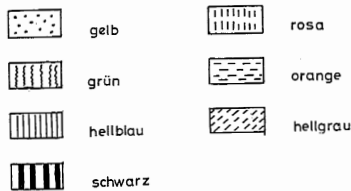
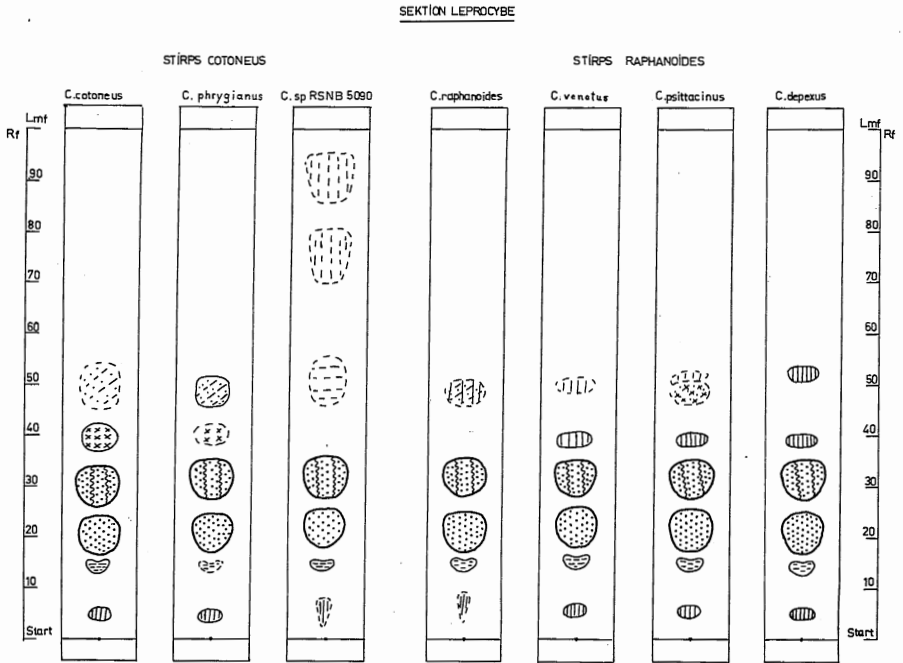
Um eventuelle Anthrachinone nachweisen zu können, wurden außerdem die Magnesiumacetat-Reaktion (Besprühen der Chromatogramme mit einer Lösung von 5 g Magnesiumacetat in 100ml Methanol) und die Ammoniak-Reaktion (Halten der Chromatogramme über Ammoniakdampf) durchgeführt.

Ergebnisse

Für alle untersuchten Arten gilt, daß die Chromatogramme im natürlichen Licht nur schwache Zonen und seltener deutlich abgegrenzte Pigmentflecke aufweisen. Zur Charakterisierung der einzelnen Sektionen sind dagegen besonders die Fluoreszenzbereiche gut geeignet. Lebhaft gelbgrün und gelb

fluoreszierende Zonen kennzeichnen die Chromatogramme der Sektion *Leprocybe*, blaugrünliche die von *C. betuletorum*, vorwiegend leuchtend hellblaue Fluoreszenzflecke sind für die *Bolares* charakteristisch und blau und grünblau fluoreszierende Bereiche für die *Orellani*.

Die die einzelnen Arten, Formenkreise und Sektionen kennzeichnenden Fluoreszenzstoffe werden nun an Hand von Tabellen und Chromatogrammskizzen erörtert.



Sektion *Leprocye*

Untersuchte Arten:

Stirps *Cotoneus*: *C. cotoneus* Fr.
C. phrygianus Fr.
C. sp. RSNB 5090 +)

Stirps *Raphanoides*: *C. raphanoides* (Pers. ex Fr.) Fr.
C. venetus (Fr. ex Fr.) Fr.
C. psittacinus Mos. (ined.)
C. depexus Fr.

Zwei leuchtend fluoreszierende Zonen am Chromatogramm - eine gelbgrüne bei Rf 0,35 und eine gelbe bei Rf 0,25 - weisen auf zwei diese Sektion besonders kennzeichnende Fluoreszenzstoffe hin. Daneben ist im UV-Licht meist noch eine kleinere, bräunlich-orangefarbene Zone bei Rf 0,15 sichtbar. (vgl. Tab. 1, Abb. 1) Diesen Flecken entsprechen am Chromatogramm im natürlichen Licht ein blaßgelber, ein deutlich gelbgrüner und ein schwach grüngelber Bereich. Sie sind im Normallicht wesentlich kleiner als bei Fluoreszenz und ändern ihre Farbe mit Magnesiumacetat und Ammoniak nicht, bekommen aber mit diesen Reagenzien eine größere Ausdehnung.

RF	UV-LICHT	COTO-NEUS	PHRY-GIANUS	RSNB 5090	RAPHA-NOIDES	VENE-TUS	PSITTA-CINUS	DEPE-XUS
0,95	purpurrosa			(+)				
0,80	rosa			+				
0,55	orange			(+)				
0,50	violettblau	(+) Hut			? +	? (+)	(+)	++
0,45	gelbl. blaugrau	(+)	+	(+)			? (+)	
0,42	tintenblau					+	++	+
0,42	rostbraun	+++	(+)	?				
0,35	grüngelb	+++	++++	++++	++++	+++(+)	+++	++++
0,23	gelb	++++	++++	++++	++++	++++	++++	+++
0,15	orange, ockerlich	++	+	++	++	++	++	++
0,05	blau	++	++	(+)	(+)	+	++	++

Tab. 1 Sektion *Leprocye* (Fluoreszenz)

+) RSNB bezieht sich auf von Dr. C o r n e r in Nord-Borneo gesammelte, noch unveröffentlichte Arten.

RF-WERT	NORMALLICHT	MAGNESIUM- ACETAT	AMMONIAK	COTO-PHRYGL-RS NEUS ANUS 5090	RAPHANOIDES	VENETUS	PSITTACINUS	DEPE- XUS	UV-LICHT
0,95									rosa
0,90	schwach gelb	schw. rosa		((+))		((+))			rosa
0,80									
0,60	schw. gelbl.	schw. rosa		((+))		((+))			
0,55	schw. orange								orange
0,50	schw. gelbl.		orangerosa	((+))		((+))?	((+))	((+))	violett blau
0,45									gelblich blaugrau
0,42									dunkelblau
0,42 Dl.	gelb	rosa	orangerosa	+++					rostbraun
0,35	schw. gelb	grüngelb, gelb	grüngelb, gelblich	((+))	((+))	((+))	(+)	((+))	grüngelb
0,23	gelbgrün, grüngelb	blaß grünl.	grüngelb, gelb	++	+	+	++	++	gelb
0,15	gelbgrün, grüngelb.	gelb	grüngelb, gelb	(+)	(+)	(+)	+	+	ockerlich orange
0,05	gelblich	gelblich	gelblich	+	+	((+))	+	+	blau

Tab. 1a) Sektion *Leprocye* (Normallicht)

Für die Arten der Stirps *Cotoneus* ist ein gelber Fleck bei Rf 0,40 typisch, der bei *C. cotoneus* sehr intensiv ist, bei *C. phrygianus* und *C. sp.* RSNB 5090 schwächer auftritt. Aus Chromatogramm-Vergleichen ist die Vermutung naheliegend, daß dieser Bereich mit dem Dermolutein der Dermocyben identisch ist. Auch Gabriel (1962, 1965) erwähnt für *C. cotoneus* ihr Pigment Nr. 6 der Dermocyben (= Dermolutein).

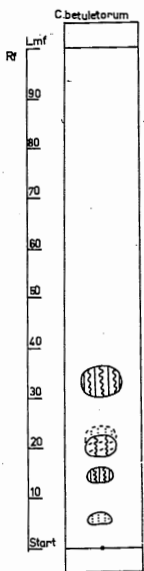
Dieses Pigment fehlt auf den Chromatogrammen der Stirps *Raphanoides*; hier hingegen scheinen im UV-Licht bei RF 0,42 und 0,52 ein dunkelblauer und ein violettblauer Fleck auf. Die übrigen, im Normallicht und bei Fluoreszenz festgestellten Zonen sind am Chromatogramm meist nur schwach erkennbar. Sie sind in Tab. 1 und Abb. 1 angeführt, weil sie z. T. mit dazu beitragen, die einzelnen Arten voneinander zu unterscheiden.

Es ist anzunehmen, daß die in der Sektion *Leprocycbe* beobachteten lebhaft gelbgrün und gelb fluoreszierenden Substanzen mit den bei Gabriel (1962/65) angeführten Pigmenten A und B identisch sind.

Sektion *Brunneotincti*

Untersuchte Art: *C. betuletorum* (Mos.)

C. betuletorum scheint in erster Linie blaugrünlich fluoreszierende Stoffe zu enthalten. Dies läßt sich zumindest aus der Beobachtung der Chromatogramme im UV-Licht vermuten. Wie aus Abb. 2 und Tab. 2 hervorgeht,



SEKTION BRUNNEOTINCTI
STIRPS BETULETORUM

RF-WERT	UV-LICHT	
0,60	hell graugrün	(+)
0,50	violettblau	(+)
0,45	hell graulich	(+)
0,36	blaugrün	+++
0,23	gelblich	?
0,22	grünlich graublau	++
0,16	grünlich	+++
0,07	gelb	++

Tab. 2 *C. betuletorum* (Fluoreszenz)

treten - neben sehr schwach grünlichgrauen - drei deutlich blaugrünliche Zonen und ein gelber Fleck auf. Im Normallicht ist auf den Chromatogrammen kein gefärbter Bereich sichtbar (höchstens ein sehr schwacher, schmutzig gelber Fleck bei Rf 0,07).

Sektion *Limonii*

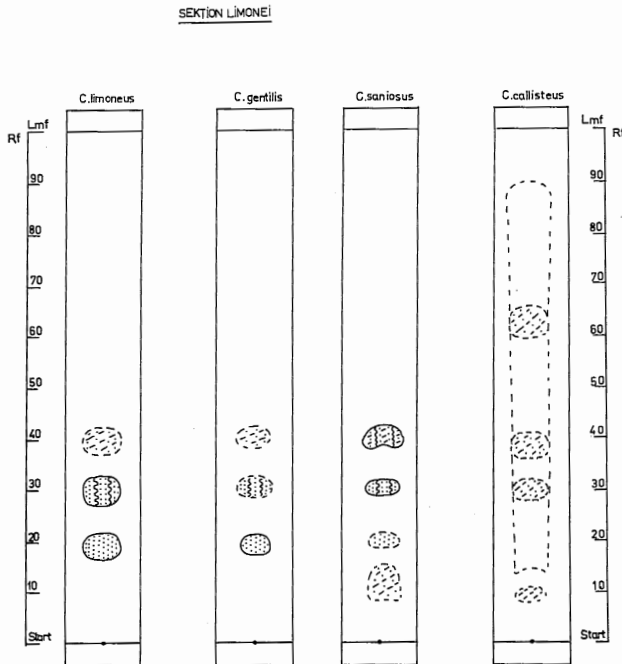
Untersuchte Arten:

C. limoneus (Fr. ex Fr.) Fr.

C. gentilis ss. Konr. & Maubl., Kühn. & Romagn., Mos. 1955

C. saniosus (Fr.) Fr.

Das Fluoreszenzbild der Chromatogramme von *C. limonium* erinnert an dasjenige der Arten aus der Sektion *Leprocybe*. Auch hier sind nämlich - allerdings etwas schwächer und mehr ins Grünliche gehend - bei Rf 0,35 ein gelbgrüner und bei Rf 0,25 ein leuchtend gelber Fleck erkennbar. Im Normallicht kann hier jedoch kein grünlicher oder gelber Ton festgestellt werden, dagegen tritt - vom Startpunkt bis zur halben Laufstrecke - eine gelbbraunliche Schwanzbildung auf.



RF-WERT	UV-LICHT	LIMONI- US	GENTI- LIS	SANIO- SUS	CALLI- STEUS
1,00-0,90	grüngrau				(+)
0,90-0,15	gelblich				(+)
0,65	grau-grüngelb				++
0,40	grau-grüngelb	(+)	(+)	++	++
0,33	gelbgrün, grüngelb	+++	+	? ++	? ++
0,23	gelb	+++	++	? (+)	
0,17	graugrün, schmutzig grün	(+)			
0,17	gelblich graugrün			(+)	
0,17	gelblich		(+)		
0,07	hell blaugrau				+

Tab. 3 Sektion *Limonii* (Fluoreszenz)

Auf den Chromatogrammen von *C. gentilis* und *C. saniosus* können im natürlichen Licht - auch bei starker Extraktkonzentration - entweder überhaupt keine Farbzonen oder nur eine blasse gelbe Schwanzbildung beobachtet werden. Den Fluoreszenzflecken fehlen die leuchtende Farbe und Intensität, die die Chromatogramme der Sektion *Leprocycbe* auszeichnen. Es liegen zwar von beiden Arten Chromatogramme vor, die bei Rf 0,33 eine grünliche Zone und bei Rf 0,23 eine gelbliche schwach erkennen lassen, daneben aber auch solche, (von anderen Kollektionen), auf denen meist bei mittleren Rf-Werten nur äußerst schwache gelblichgraue und blaugraue UV-Flecken zu sehen sind.

So ist - von der Beurteilung der Chromatogramme her gesehen - die Stellung von *C. limonius* und auch von *C. saniosus* und *C. gentilis* nicht klar (vgl. Tab. 3, Abb. 3). Außerdem ist es - wiederum aus chromatographischer Sicht - fraglich, ob *C. callisteus* in diese Gruppe gestellt werden soll. Ähnlich *C. saniosus* weisen die Chromatogramme dieser Art im UV-Licht bei Rf 0,40 und 0,33 hellere gelbliche Zonen auf, hier innerhalb einer hellen, schmutzig gelblichen Schwanzbildung feststellbar. Weitere Untersuchungen werden notwendig sein, um die offenen Fragen zu klären, welche die Fluoreszenzstoffe der Sektion *Limonii* betreffen.

Sektion Bolares

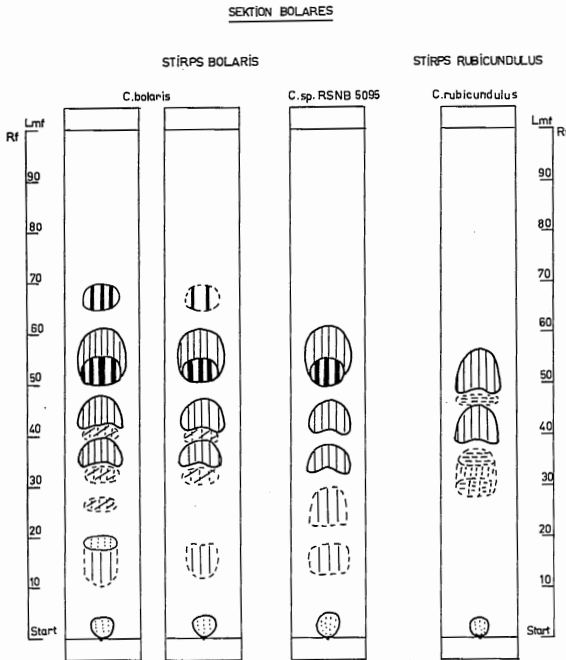
Untersuchte Arten:

Stirps *Bolaris*: *C. bolaris* (Pers. ex Fr.) Fr. *C. sp.* RSNB 5095⁺)

Stirps *Rubicundulus*: *C. rubicundulus* (Rea) Pearson

Die Arten der Sektion *Bolares* zeichnen sich durch das Vorkommen von leuchtend blau fluoreszierenden Substanzen aus. (Abb. 4, Tab.4) Die Chromatogramme lassen - im UV-Licht betrachtet - den Eindruck entstehen, daß vom Startpunkt bis ungefähr Rf 0,70 zungenförmige Flecken aufeinander folgen, die in ihrem nach oben zeigenden Teil leuchtend blau fluoreszieren, während das zum Startpunkt hin weisende Ende blasser blaugrau, grau oder rosagrau ist. Die blauen Fluoreszenzzonen sind im Rf-Bereich 0,60-0,30 am kräftigsten. Zusätzlich kommen bei Rf 0,55 eine schwarzblaue, bei Rf 0,20 eine gelbe Zone vor.

Im natürlichen Licht bemerkt man auf den Chromatogrammen innerhalb einer blaßgelben bzw. bräunlichgelben Schwanzbildung deutlicher hervortretende schmutzig rosafarbene (Rf 0,40 - 0,34 - 0,28) und gelbliche (Rf 0,20) Bereiche. Eine blaßgrüne Zone fällt bei Rf 0,60 und eine gelbliche bei Rf 0,55 bzw. 0,70 auf.



RF-WERT	UV-LICHT	BOLARIS		RSNB 5095	RUBICUN- DULUS
		51/67	51/107		
0,85	schwach blau	(+)	(+)	(+)	(+)
0,73	schwarzgrau, grau, bräunlich grau	+	(+)		
0,68	schwach blau	(+)	(+)	((+))	(+)
0,60	hellblau	++++	++++	++++	++
0,55	schwarzblau dunkel blaugrau	++++	+++	++	
0,50	gelblich, orangegeb				+
0,45	hellblau	+++	+++	+++	+++
0,40	schmutzig rosa	+	(+)		
0,38	hellblau	++	++	+++	
0,38	orange				+
0,34	graurosa	+	+		(+)
0,30	rosagrau, orangerosa, graublau	+	(+)	(+)	+
0,20	gelb, gelblich	++		(+)	
0,18	hell blaugrau	+	+	+	+
0,03	zitronengelb	+++	+	++	++

Tab. 4. Sektion *Bolares* (Fluoreszenz)

Ein Unterschied zwischen *C. bolaris* und *C. rubicundulus* liegt hauptsächlich darin, daß bei ersterem bei Rf 0,60 der gelbgrünliche Bereich aufscheint - das entspricht bei Fluoreszenz der leuchtend hellblauen Zone mit dem dunklen blauschwarzen Fleck - der bei *C. rubicundulus* fehlt. Letztere Art zeigt dagegen im UV-Licht eine orange-rosa Zone (Rf 0,38-0,28), die bei *C. bolaris* in dem Maße nicht aufscheint.

Sektion *Orellani*

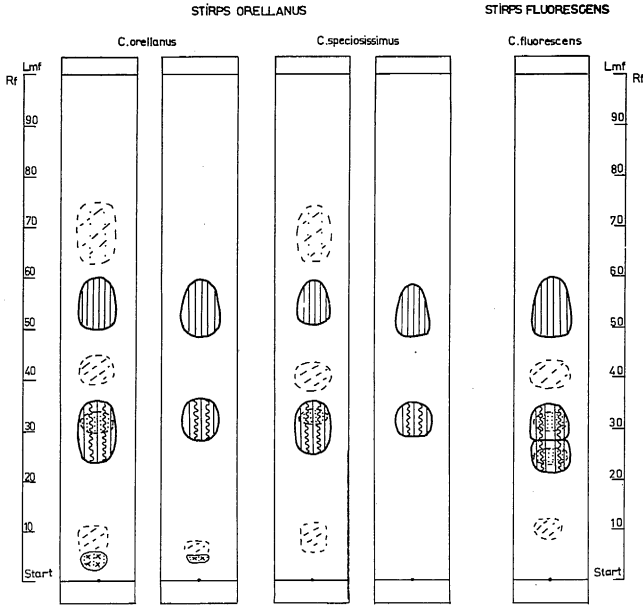
Untersuchte Arten:

Stirps *Orellanus*: *C. orellanus* (Fr.) Fr.

C. speciosissimus Kühn. & Romagn.

Stirps *Fluorescens*: *C. fluorescens* Hk.

Die Fluoreszenz-Bereiche auf den im UV-Licht betrachteten Chromatogrammen (vgl. Abb. 5, Tab. 5) deuten auf ein Vorkommen von stark blau und grünlichblau fluoreszierenden Substanzen.



Bei Rf 0,60 erkennt man ein leuchtendes Hellblau, von Rf 0,35-0,25 eine intensiv hellblaue, grünlichblaue Zone und innerhalb derselben einen bzw. zwei grünlichgelbe Flecken.

Im Normallicht ist bei Rf 0,60 ein blasser grünlicher Bereich sichtbar, der mit Magnesiumacetat blaß blaugrau wird; bei Rf 0,36 treten eine bzw. zwei gelbgrünliche Zonen auf.

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, können die drei Arten - chromatographisch gesehen - hauptsächlich im Rf-Bereich 0,35-0,25 voneinander unterschieden werden. So scheinen auf dem Chromatogramm von *C. fluorescens* im UV-Licht auf deutlich hellblauem Grund zwei grünlichgelbe Flecken auf, bei *C. orellanus* und *C. speciosissimus* jeweils nur einer.

Besprechung der Ergebnisse

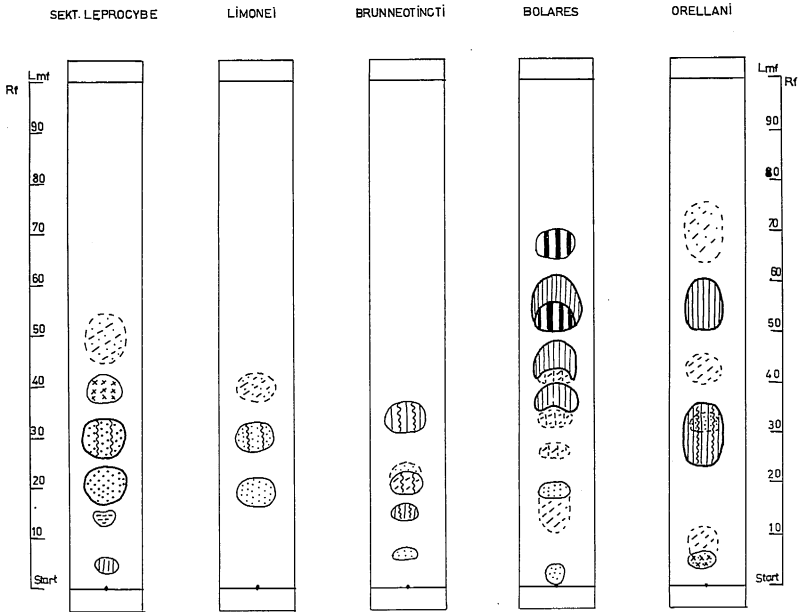
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit Hilfe einer chromatographischen Analyse der Fruchtkörper-Extrakte gelingt, Arten bzw. Stirps und Sektionen der Untergattung *Leprocycbe* auf Grund ihres Gehaltes an Fluoreszenzstoffen zu charakterisieren und zu umgrenzen. Dies trifft vor allem für die Sektionen *Leprocycbe*, *Bolares* und *Orellani* zu, wo jeweils ein charakteristischer Chromatogramm-Typ die den betreffenden Sektionen eigenen Fluoreszenzstoffe zum Ausdruck bringt. Außerdem erlauben es die

RF-WERT	NORMALLICHT	ORELLA- NUS	SPECIO- SISSIM.	FLUORES- GENS	UV-LICHT	ORELLA- NUS	SPECIO- SISSIM.	FLUORES- GENS
0,75					schwach schmutzig gelblich	(+)	((+))	
0,60	blaß grünlich ⁺⁾	(+)	(+)	((+))	blau	+++	+++	+++
0,45	gelblich	(+)			hell blaugrau	++	+	+
0,36-0,20					hellblau, grünblau	+++	+++	+++
0,35	gelbgrünlich gelblich	+ +++	++	+++	gelbgrün	+++	+++	+++
0,26	gelbgrün			+++	gelbgrün			+++
0,18-0	blaß gelblich	+	(+)					
0,12					hell blaugrau	+	(+)	++
0,06	gelb-bräunlich	+++			bräunlich	+		
0,03	blaß bräunlich	+	(+)		hell blaugrau		+	

+) Mit Magnesiumacetat: schwach graublau

Tab. 5 Sektion *Orellani*

SUBGENUS LEPROCYBE



chromatographischen Untersuchungen, Beziehungen verschiedener Arten zueinander anzunehmen (vgl. Abb. 6). So kann z. B. gerade dadurch, daß die Chromatogramme von *C. speciosissimus* und *C. fluorescens* denen von *C. orellanus* ähnlich sind, der Verdacht ausgesprochen werden, daß diese beiden Arten auch eine ähnliche Giftwirkung haben könnten wie *C. orellanus* (SKIRGIELLO, 1957). Vielleicht weisen die blau fluoreszierenden Zonen der *Bolares*-Chromatogramme auch auf Substanzen hin, die mit denen der *Orellani* vergleichbar sind (vgl.: Rf 0,60). Von den leuchtend gelb, gelbgrün fluoreszierenden Stoffen der Sektion *Leprocye* könnte einer (Rf 0,25) ebenfalls bei den *Bolares* angenommen werden. Auch könnte man aus den Chromatogrammen schließen, daß *C. limonius* und vielleicht auch *C. gentilis* und *C. saniosus* dieselben oder ähnliche Fluoreszenzstoffe enthalten, wie sie in der Sektion *Leprocye* vorkommen, allerdings - und dies gilt besonders für *C. gentilis* und *C. saniosus* - in sehr viel schwächerem Maße.

Die chemische Natur der beobachteten fluoreszierenden Stoffe ist bis jetzt noch nicht bekannt. Es ist fraglich, ob es sich dabei in allen Fällen um Farbstoffe handelt; meist ist zwar dort, wo am Chromatogramm eine Fluoreszenzzone auftritt, auch im Normallicht zumindest eine schwache Farbzone erkennbar, so daß auch fluoreszierende Pigmente in Frage kommen können. Genauerem Aufschluß darüber werden erst chemische Untersuchungen bringen.

Literatur

- GABRIEL, MADELEINE (1962) - Pigments des Cortinaires du groupe Olivascentes. Bull. Soc. Myc. Fr. 78, 359-366.
- GABRIEL, MADELEINE (1965) - Contribution à la Chimiotaxonomie des Agaricales. Pigments des Bolets et des Cortinaires. Thèses, Lyon.
- MOSER, M. (1952) - Die Gattung Cortinarius Fr. in heutiger Schau. Zeitschr. f. P., 11, 1-10.
- SKIRGIELLO, ALINA; NESPIAK, A. (1957) - Erfahrungen mit Dermocybe orellana (Fr.) in Polen. Zeitschr. f. P. 23, 138-142.