

KLEURSTOFFEN IN SCHIMMELS

G.W. van Eijk

Prof. Fockema Andreaelaan 79
Baarn

In een vorig artikel behandelde ik enkele belangrijke groepen van paddestoel-kleurstoffen. Deze keer wil ik wat nader ingaan op het voorkomen van pigmenten bij schimmels in het algemeen. Het aantal bekende gekleurde verbindingen uit basidiomyceten, ascomyceten en fungi imperfecti tesamen bedraagt momenteel meer dan 300. Uiteraard kunnen deze niet allemaal behandeld worden. Mijn keuze zal vrij willekeurig zijn. De pigmenten zullen zoveel mogelijk groepsge wijze aangeduid worden. In boven vermeld artikel somde ik reeds vier groepen op, nl. de difenylbenzochinon (terfenyl) derivaten, de poly oxyanthrachinonen, de poly oxybenzochinonen en de pulvinezuur-derivaten. De eerste en de laatste groep van stoffen worden hoofdzakelijk gevormd door basidiomyceten. De andere twee groepen van chinonen worden gevonden bij vertegenwoordigers van het gehele schimmelrijk. Ook andere chinon-structuren treffen wij aan.

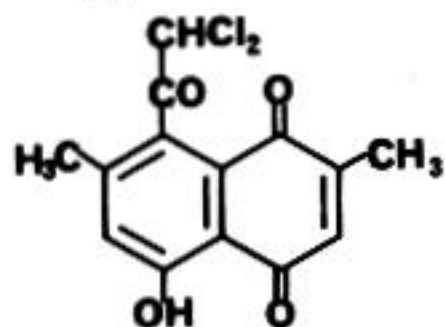
Allereerst zijn de poly oxynaftochinonen te vermelden. Een voorbeeld van dit type is mollisine (1), geïsoleerd uit *Mollisia caesia* (Fuckel) Sacc. sensu Syd. Opgemerkt dient te worden, dat gechloreerde verbindingen niet veel voorkomen bij schimmels, Polycyclische chinonen zijn eveneens afgezonderd, o.a. elsino-chroom A (2) uit *Elsinoe annonae* Bitancourt & Jenkins.

In mijn vorig stukje gaf ik de structuur van xylerythrine, de kleurstof uit *Peniophora sanguinea* (Fr.) Bres. Deze soort verbinding wordt een methyleenchinon genoemd, omdat een carbonyl (CO) groep vervangen is door een onverzadigd koolstof (C) atoom. Een treffend voorbeeld is ook citrinine (3), de welbekende gele stof uit *Penicillium citrinum* Thom.

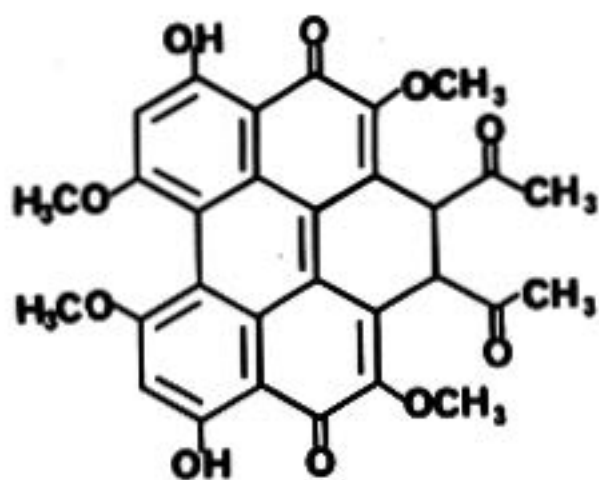
Bekende typen van kleurstoffen zijn de pyron derivaten. Afgeleid van α -pyron (4) is hispidine (5), een kleurstof uit het vruchtlichaam van *Inonotus hispidus* (Bull. ex Fr.) Karst. Een γ -pyron structuur heeft het citroengele citromycetine (6) uit *Penicillium spinulosum* Thom. Verder zijn er nog kleurstoffen, die afgeleid zijn van chromon (= benzo- γ -chinon) (7) en van xanthon (8). Een cumarine (9) structuur hebben de nagenoeg kleurloze, maar wel zeer belangrijke aflatoxinen, de toxische metabolieten van o.a. *Aspergillus flavus* Link ex Fr. Als representant geef ik hier de structuur van aflatoxine B₁ (10).

Gekleurde schimmelprodukten met een zevenring zijn ook geïsoleerd. Ik vermeld slechts stipitaton zuur (11), een tropolon

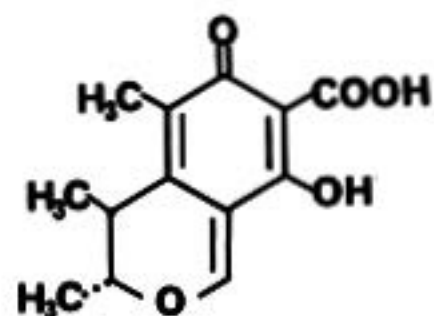
100



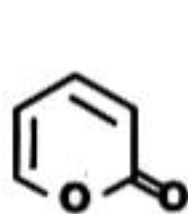
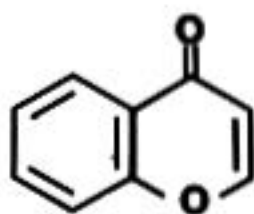
mollisine (1)



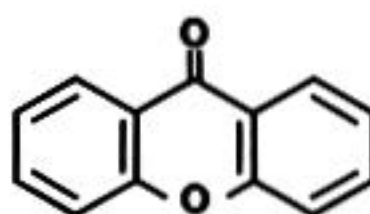
elsinochroom A (2)



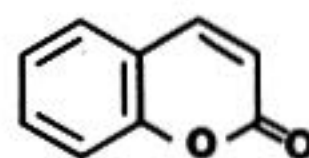
citrinine (3)

 α -pyron (4)

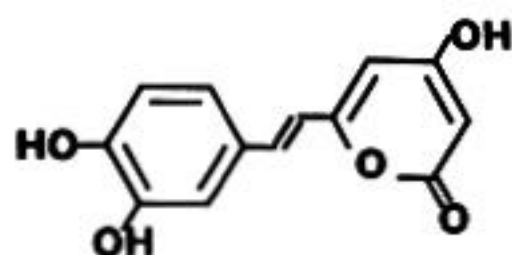
chromon (7)



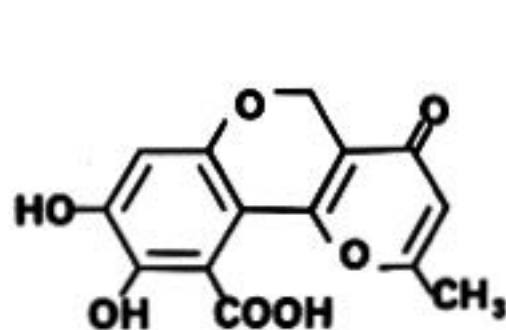
xanthon (8)



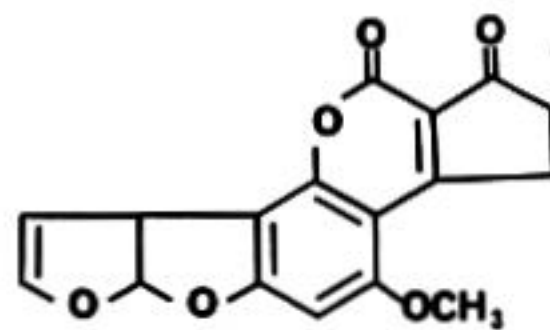
coumarine (9)



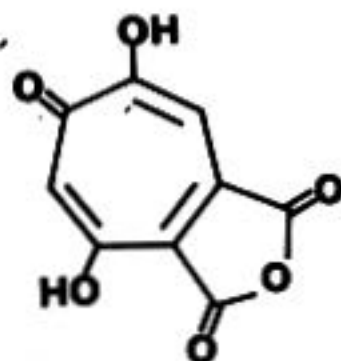
hispidine (5)



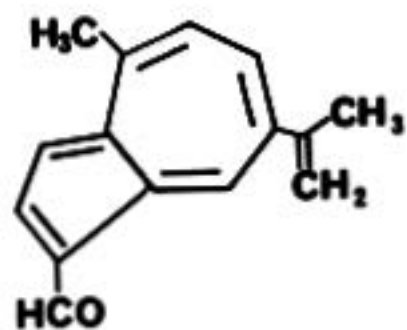
citromycetine (6)



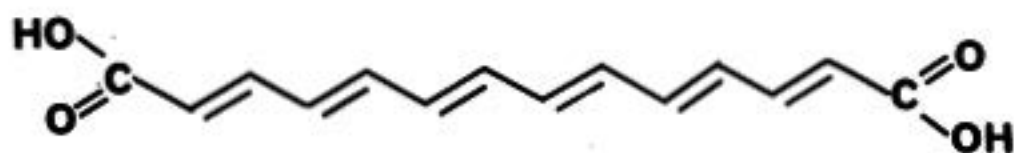
aflatoxine B 1 (10)



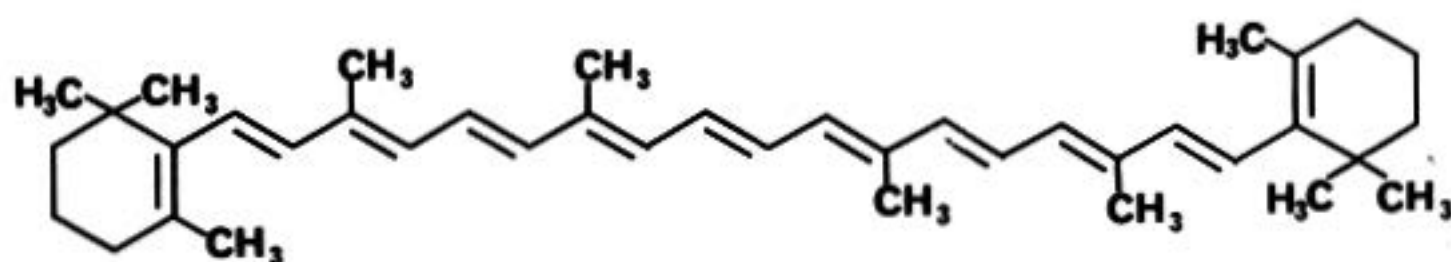
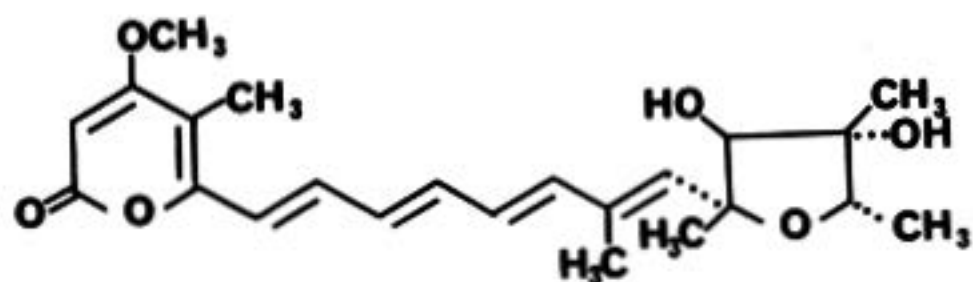
stipitaton zuur (11)



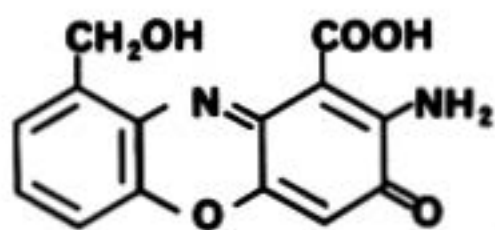
lactarovioline (12)



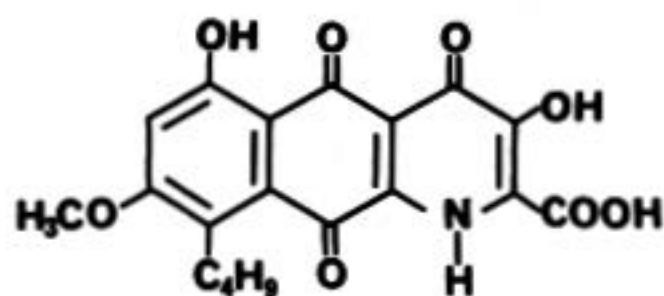
corticrocine (13)

 β -carotene (14)

citreoviridine (15)



cinnabarine (16)



phomazarine (17)

derivaat uit *Penicillium stipitatum* Thom ex Emmons en lactarovioline (12), een azuleen derivaat uit *Lactarius deliciosus* (L. ex Fr.) S.F. Gray.

Geheel anders gestructureerde verbindingen zijn de polyenen. Dit zijn stoffen met een keten van afwisselend verzadigde en onverzadigde koolstof atomen. Hieronder reken ik eveneens de carotenoiden. Corticrocine (13) is het gele pigment gevormd door *Piloderma bicolor* (Peck) Jülich (= *Corticium croceum* sensu Bres.). Het aantal carotenoiden, geïsoleerd uit schimmels is groot. Weergegeven wordt slechts β -caroteen (14), de bekende wortelkleurstof en o.a. ook gevormd door *Calocera viscosa* (Pers. ex Fr.) Fr. en verschillende *Cantharellus* soorten.

Natuurlijk zijn er nog vele kleurstoffen bekend met andere chromofore systemen. Het is ondoenlijk deze alle te vermelden. Ik beperk mij dan ook tot de hier aangegeven structuren. Vermeld moet wel worden, dat een bepaalde kleurstof tot verscheidene typen kan behoren. Een voorbeeld is citreoviridine (15), een geel pigment geproduceerd door *Penicillium citreo-viride* Biourge. De verbinding kan opgevat worden als een α -pyron derivaat, maar is tevens een polyeen.

Ik wil tot slot attenderen op het bestaan van stikstof bevattende pigmenten. Een voorbeeld vermeldde ik al in mijn vorige artikel. Het betrof de rode kleurstof russupteridine- SIII uit *Russula emetica* (Schaeff. ex Fr.) S.F. Gray. Voorbeelden zijn verder het welbekende cinnabarine (16), een phenoxazon derivaat aanwezig in *Pycnoporus cinnabarinus* (Jacq. ex Fr.) Karst. en *P. sanguineus* (L. ex Fr.) Murrill en het klassieke phomazarine (17), een aza-anthrachinon uit *Phoma terrestris* Hansen.

Door plaatsgebrek zal de reeds eerder aangekondigde behandeling van de biosynthese van enkele schimmelkleurstoffen moeten wachten tot een volgende keer.

Gaarne wil ik de Heer H.J. Roeymans danken voor het tekenen van de structuren.

Summary:

In continuation of a previous article, titled "Pigments of toadstools" other groups of fungal pigments are described in this review. Typical structures of several quinone derivatives, pyrone and benzopyrone compounds, 7 ring membered pigments, polyenes including carotenoids, and nitrogen containing pigments are shown.

Literatuur:

1. Van Eijk, G.W. (1973). Over kleurstoffen in paddestoelen. - *Coolia* 16: 100.

Voor de literatuurgegevens van de in de tekst behandelde verbindingen wordt verwezen naar onderstaande handboeken:

- Miller, M.W. (1961). The Pfizer Handbook of Microbial Metabolites. - McGraw-Hill Book Company, New York.
- Shibata, S., Natori, S. en Udagawa, S. (1964). List of Fungal Products. - Charles C. Thomas, Springfield, Illinois.
- Thomson, R.H. (1971). Naturally occurring quinones, 2e druk. - Academic Press, London.
- Turner, W.B. (1971). Fungal Metabolites. - Academic Press, London.

GANODERMA RESINACEUM

Tj. de Cock Buning

Dirk de Raetlaan 42
Wassenaar

In Coolia deel 17 nr. 1 van januari 1974 beschreef ik vondsten van *Ganoderma pfeifferi* en *Ganoderma lucidum*. Op dit artikel reageerde Dr. H. Jahn, bekend door zijn tijdschrift "Westfälische Pilzbriefe", met het verzoek om hem een deel van het ekssiccaat toe te zenden. Ik stuurde hem van beide een stuk alsmede enkele kleurenfoto's. Uit zijn antwoord bleek, dat de als *G. lucidum* gedetermineerde fungus *G. resinaceum* Boud. moet heten, een correctie, die ik hierbij gaarne doorgeef.

Het betreffende eksemplaar voldeed makroskopisch aanmerkelijk beter aan de beschrijving van *G. lucidum* dan aan die van *G. resinaceum*. Het had bijvoorbeeld een prachtige glanzende laklaag om de korte steel. Maar een beslissende faktor in de determinatie blijkt de meer of mindere fijnheid van de sporenornamentatie te zijn. Om dit verschil op te merken moet men dan wel in de gelegenheid zijn om de sporen van beide soorten te vergelijken. Het komt niet zo vaak voor, dat één bepaald kenmerk van doorslaggevende betekenis is en daarom laat ik dan ook graag de brief van Dr. Jahn hier vertaald in ekstenso volgen.

"Ik dank U voor de toezending van het ekssiccaat van Uw *Ganoderma* met bruine trama. Ik moet toegeven, dat het er als *G. lucidum*