

Pilze und Flechten als Produzenten von Pigmenten*

Von Teufels- und Hexenfarben bis Lackmus und Orseille

Beim Stichwort „farbige Pilze“ denken wir unwillkürlich an den roten Fliegenpilz und vielleicht auch an den gelben Pfifferling. Wir kennen die Art ihrer Farben: Betalaine und Carotinoide. Bei „Farben aus Flechten“ erinnern wir uns an den Lackmus, und mancher kennt auch die Orseille. Doch dann ist schon Schluss. Flechten sind bekanntlich symbiotische Lebensgemeinschaften zwischen einem Pilz, der als Mykobiont bezeichnet wird, und einem Photobionten, der zur Photosynthese befähigt ist (meistens eine Grünalge). Es ist daher nicht erstaunlich, dass oft die gleichen oder ähnlichen Pigmente sowohl in Pilzen als auch in Flechten vorkommen.

Chinone

Bei der Suche nach Pigmenten, die von höheren Pilzen produziert werden, begegnet man

einer ganzen Familie farbiger Terphenylchinone, deren Grundgerüst die aus zwei Phenyl-2-hydroxypropylsäure-Einheiten aufgebaute Polyporsäure bildet; diese ist für die Färbung des Zimtfarbenen Weichporlings (*Hapalopilus nidulans*) verantwortlich (Abb. 1). Viele Terphenylchinone besitzen „Spiel-



Foto: Andreas Kurze - Wikipedia

Abb. 1: Der Zimtfarbene Weichporling (*Hapalopilus nidulans*) wächst an Totholz von Eichen und Haseln. Seine namensgebende Farbe verdankt er der Polyporsäure.

kartensymmetrie“ (Zentrosymmetrie; Abb. 2 und Tab. 1). Ein anderes Grundgerüst ist das aromatisch substituierte Lacton der Pulvinsäure, in welchem

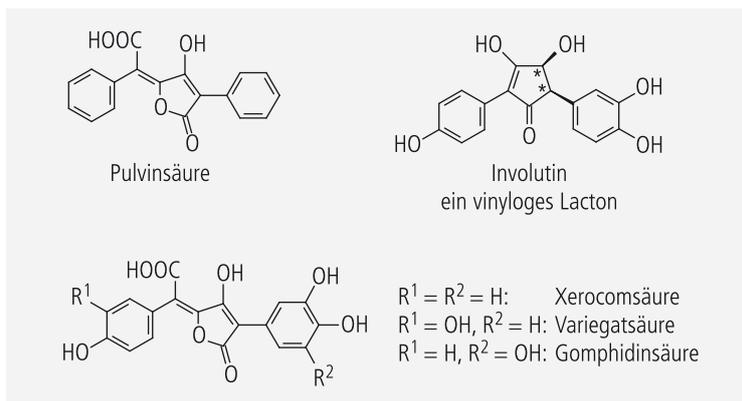


Abb. 3: Pulvinsäure-Derivate.

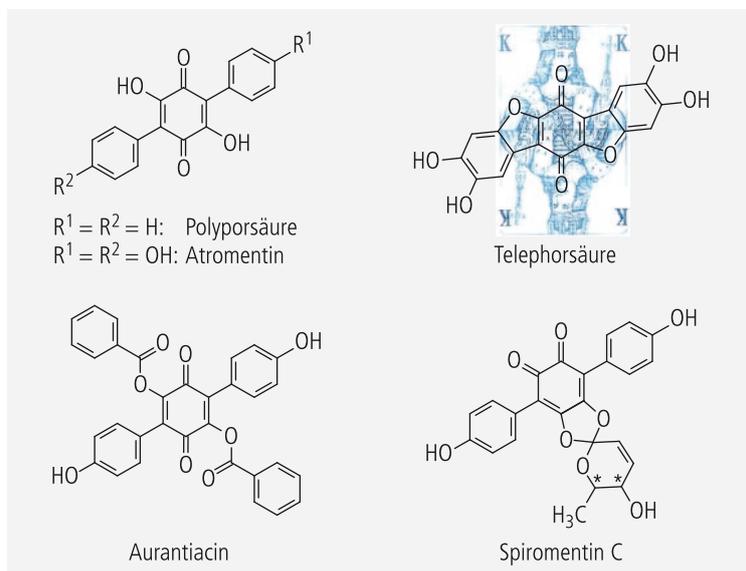


Abb. 2: Pigmente mit Terphenylchinon-Gerüst.

zwei Phenylessigsäure-Einheiten integriert sind (Abb. 3 und Tab. 2). Zum Abzählen deren Vertreter braucht man mindestens die zehn Finger beider Hände. Die Xerocom- und Variegatsäure sind im Maronen-Röhrling (*Xerocomus badius*), im Sandröhrling (*Suillus variegatus*), im Satanspilz (*Boletus satanas*), in Hexenröhrlingen (*Boletus* spp.) und verwandten Arten enthalten. Sie färben die Pilze gelb bzw.

* Meinem standhaften Kollegen Kurt Eger, der seine besten Jahre dem Wiederaufbau der Leipziger Pharmazie gewidmet und sie erneut zu hohem Ansehen in Forschung und Lehre gebracht hat, auf gleicher Augenhöhe und in freundschaftlicher Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet.

Farbstoffhaltige Pilze und Flechten

Die Nummern beziehen sich auf das in den Tabellen genannte Vorkommen.

- 1 Röhrlinge, u. a. Maronenröhrling (*Xerocomus badius*), Sandröhrling (*Suillus variegatus*), Satanspilz (*Boletus satanas*), Hexenröhrlinge (*Boletus luridus* u. a.)
- 2 Samtfußkrempling (*Paxillus atrotomentosus*) und Kahler Krempling (*P. involutus*)
- 3 Kuhmaul (*Gomphidius glutinosus*)
- 4 Korkstacheling (*Hydnellum aurantiacum*)
- 5 Zimtfarbener Weichporling (*Hapalopilus nidulans*)
- 6 Klumpfuß- und Hautkopf-Arten (*Cortinarius* spp., *Dermocybe* spp.)
- 7 Dreifarbiger Krempelritterling (*Leucopaxillus tricolor*)
- 8 Zinnobertramete (*Pycnoporus cinnabarinus*)
- 9 Flechten, u. a. Färberflechte (*Roccella tinctoria*), Lungenflechte (*Lobaria pulmonaria*), Gelbflechte (*Xanthoria parietina*)

rot, werden aber bei einer Verletzung des Pilzes zu blau färbenden Verbindungen oxidiert. Kein Wunder, dass unsere Altvorderen bei dem Farbwechsel an Teufels- und Hexenwerk dachten (Abb. 4 und 5).

Depside, Depsone und Depsidone

Unter Depsiden versteht man Kondensationsprodukte einer aromatischen Hydroxycarbonsäure mit einem Phenol-Derivat,

Tab. 1: Pigmente mit Terphenylchinon-Gerüst (s. Abb. 2)

Pigment	Vorkommen, Farbe
Atromentin	1, bronzefarben
Aurantiacin	4, dunkelrot
Polyporsäure	5, bronzefarben
Spiromentine	2, violett
Telephorsäure	9, dunkelviolet

Tab. 2: Pulvinsäure-Derivate (s. Abb. 3)

Pigment	Vorkommen, Farbe
Gomphid(in)säure	3, orangerot
Involutin	2, gelbbraun
Pulvinsäure	2*, orange
Variegatsäure	1, rot
Xerocomsäure	1, gelb

* auch in der Flechte *Pseudocyphellaria aurata*

das oft ebenfalls eine aromatische Hydroxycarbonsäure ist. Dabei ist die Carboxylgruppe des einen Moleküls mit einer phenolischen OH-Gruppe des anderen Moleküls verestert. Die Bausteine leiten sich von der Salicylsäure und den bifunktionellen Phenolen Orcin(ol) und β -Orcin(ol) ab (Abb. 6). Die einfach strukturierte Orsellinsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Biosynthese von Depsiden, die in zahlreichen Flechten vorkommen. Depside sind in der Regel farblos, doch mit Eisen(III)-chlorid werden sie purpurrot, mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit liefern sie blutrote Komplexe, und im Alkalischen nehmen sie eine gelbe Farbe an.

Aus Depsiden entstehen durch oxidativen Ringschluss Depsone, wie es z. B. bei der Picrolicheninsäure (in der Bitteren Porenflechte, *Pertusaria amara*) der Fall ist. Sie enthalten ebenfalls chromophore Gruppen, die aber durch eine spiranartige Verknüpfung in zwei senkrecht zueinander angeordneten Ebenen liegen, also kein ausreichend durchkonjugiertes System bilden, um dem menschlichen Auge farbig zu erscheinen.

Depsidon ist ein Kondensat aus Brenzcatechin und Salicylsäure, das einen siebengliedrigen Lactonring aufweist (Abb. 7); seine Derivate, die Depsidone, sind typische Flechteninhaltsstoffe. Sie sind – wie die Depside – großenteils farblos und werden erst in alkalischer Lösung oder beim Behandeln mit Metallsalzen farbig.

Dibenzofurane, Anthrachinone, Xanthon, Chromone

Den verseifbaren Depsiden und Depsidonen, die eine Esterbrücke zwischen zwei aromatischen Ringen aufweisen, stehen tricyclische, gelegentlich auch bicyclische kondensierte Ringssysteme gegenüber.

Prototyp der Dibenzofurane ist die Pannarsäure (Abb. 9), isoliert aus *Lepraria membranacea* (syn. *Leproloma membranaceum*) und anderen Flechten. Eine gewisse strukturelle Verwandtschaft besteht zur antibiotisch wirksamen

Tab. 3: Anthrachinone und Präanthrachinone (s. Abb. 10)

Pigment	Vorkommen, Farbe
Atrochryson	6, hellgrün
Austrocortin	6, orangegelb
Averythrin	9, rot
7-Chloremodin	9, orange
Dermocybin	6, rot
Dermorubin	6, dunkelrot
Emodin	6, orange
Fallacinol	9, orange
Parietinsäure	9, tiefgelb
Physcion	9, orangegelb
Tricolorin	7, gelb
Trihydroxyemodin	9, rot
Xanthorin	9, rot

Tab. 4: Phenoxazinon-Derivate (s. Abb. 13)

Pigment	Vorkommen, Farbe
Lackmus	9, blau*
Cinnabarin	8, rot
α -Aminoorcin	9, rot
α -Hydroxyorcin	9, rot
Orseille (Orcein)	9, braunrot*

* abhängig vom pH-Wert

Usninsäure (Abb. 9), die in vielen Flechten vorkommt, insbesondere in Bartflechten (*Usnea* spp.). Bei ihr ist der eine der beiden aromatischen Ringe in ein Semichinon umfunktioniert; da das quartäre C-Atom dieses Ringes mit vier verschiedenen Liganden verknüpft ist, ist die Usninsäure chiral. Tatsächlich



Abb. 4: Satanspilz (*Boletus satanas*) mit leuchtend rotem Stiel, dank Variegatsäure.

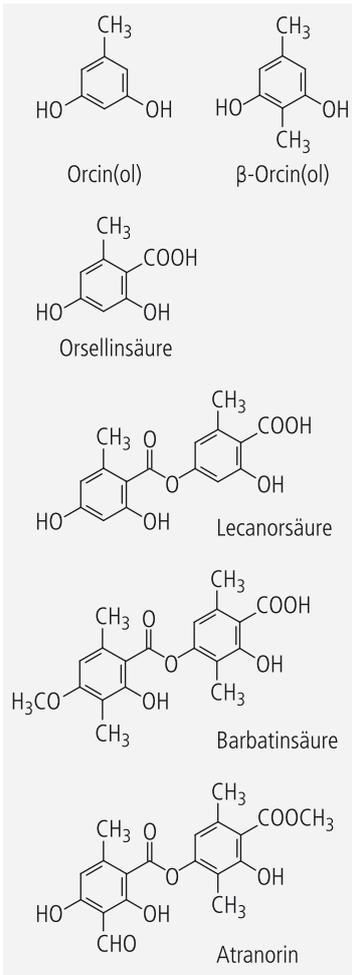


Abb. 6: Orsellinsäure und Depside in Flechten.

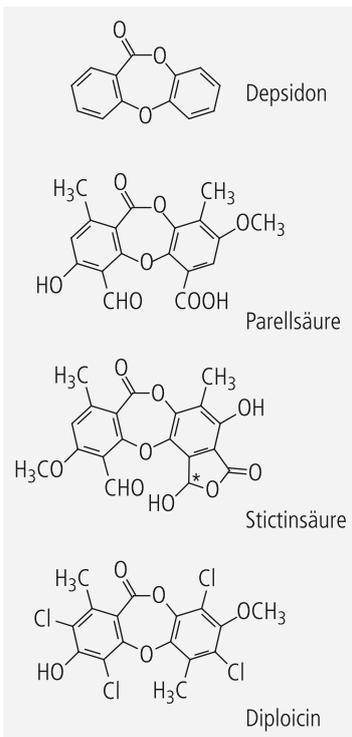


Abb. 7: Depsidon und einige Derivate, die in Flechten vorkommen.



Foto: imago/ARCO IMAGES

Abb. 5: Zwei flockenstiellige Hexenröhrlinge (*Boletus erythropus*). Der rechte Pilz ist an den Druckstellen des Stiels blau angelaufen. Der Farbwechsel resultiert aus der Oxidation der Xerocomsäure.

konnten auch eine *R*- und eine *S*-Form aus verschiedenen Flechten isoliert werden. Besonders stattlich ist in Pilzen die Anzahl der Anthrachinon-Derivate, die Pharmazeuten unter den Abführdrogen suchen würden (Tab. 3 und Abb. 10). Sie verleihen insbesondere mehreren *Dermocybe*- und *Cortinari*-Arten die kräftige Farbe (Abb. 8) und machen sie teilweise geeignet zum Färben von Textilien. Bemerkenswert ist die strukturelle Verwandtschaft zu den Schilddrüsenpigmenten wie Kermessäure, Karminsäure, Laccainsäuren und den Pigmenten Averythrin und Aversulfon

(tetracyclisch), die von *Aspergillus*-Arten produziert werden. Ein orangefarbenes, tetracyclisches Anthrachinon mit ancondensiertem Lactonring ist Austrocortin, das man in einem australischen Vertreter der Gattung *Dermocybe* gefunden hat. Als Präanthrachinone betrachten kann man das grüne Atrochryson und das gelbe Tricolorin, das ein dimeres Produkt darstellt. Das optisch aktive Atrochryson ist die biosynthetische Schlüsselverbindung für verschiedene Anthrachinone. In der Gelbflechte (*Xanthoria parietina*, Abb. 11) kommt das Anthrachinon Parietin vor.



Foto: imago/blickwinkel

Abb. 8: Gelbblättriger Hautkopf (*Cortinarius croceus* syn. *Dermocybe cinnamomeolutea*). Für die Farbe sind Anthrachinone verantwortlich.

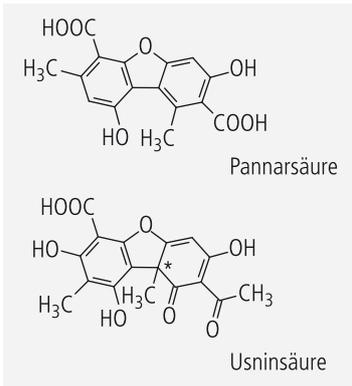


Abb. 9: Dibenzofuran-Derivate.

Eine weitere Gruppe von gelben Pigmenten sind die Flechten-Xanthone, die in vielen Flechten gefunden wurden. Sie leiten sich fast alle vom Norlichexanthon (Abb. 12) ab, das aus der Krustenflechte *Lecanora straminea* isoliert wurde. Bemerkenswert ist – besonders im Hinblick auf die irrierte Annahme, dass giftige halogenierte Kohlenwasserstoff-Derivate nur oder fast nur durch Menschenhand und Menschenhirn synthetisch gewonnen werden – das Vorkommen von Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorxan-



Foto: Wikipedia

Abb. 11: Die Gelbflechte (*Xanthoria parietina*) macht ihrem Namen alle Ehre. Doch auch farblich unauffällige Flechten enthalten Farbstoffe, die früher gewerblich genutzt wurden.

thonen in Flechten. Ein Tetrachlorxanthon ist beispielweise die Thiophansäure, die in *Lecanora rupicola* und zahlreichen anderen Flechten vorkommt. Mehrfach halogenierte Flechtenstoffe sind nicht ausschließlich auf die Xanthone beschränkt.

Wir haben sie auch schon bei den Depsidonen angetroffen (Diploicin in Abb. 7). Ein Chromon-Derivat ist das aus der Strauchflechte *Siphula ceratides* isolierte Siphulin (Abb. 12), das einen aliphatischen Heptanylrest und die Partialstruktur der Salicylsäure enthält.

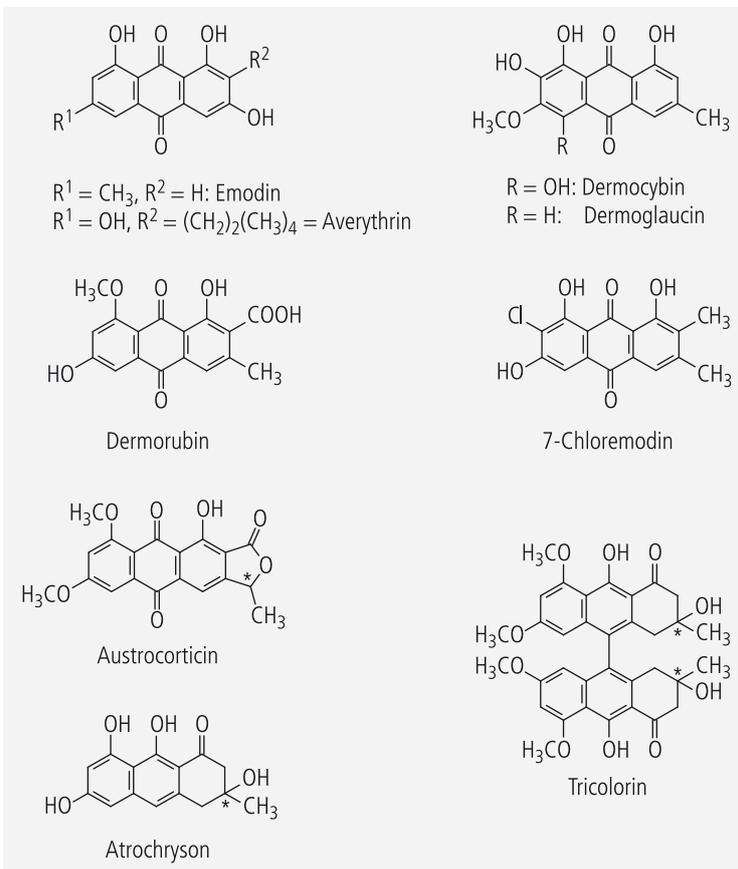


Abb. 10: Anthrachinone und Präanthrachinone (unten) in Pilzen und Flechten.

Phenoxazinone

Schließlich muss auch eine Gruppe von Phenoxazinon-Derivaten Erwähnung finden (Tab. 4 und Abb. 13), deren prominente Vertreter Lackmus und Orseille sind. Sie werden aus Färbeflechten (hauptsächlich *Rocella* spp.) gewonnen, die selbst nahezu farblos sind. Durch Behandeln mit Ammoniak oder Harn und Luft entstehen Pigmente, deren chromophores Grundgerüst 7-Hydroxy-3-phenoxazinon ist. In den gleichen Flechten sind Orsellinsäure und Depside anzutreffen (Abb. 6). Orsellinsäure geht durch Decarboxylierung in Orcin über, und drei Orcin-Moleküle werden mit Ammoniak unter Luftoxidation zu α -Hydroxyorcein und α -Aminoorcein umgesetzt, die sich durch den Substituenten in Position 7 unterscheiden (Abb. 13). Vermutlich wird das Grundgerüst auch durch die Kondensation von zwei Molekülen 3-Hydroxyanthranilsäure gebildet (Abb. 13). Wie Hans Musso 1960 beweisen

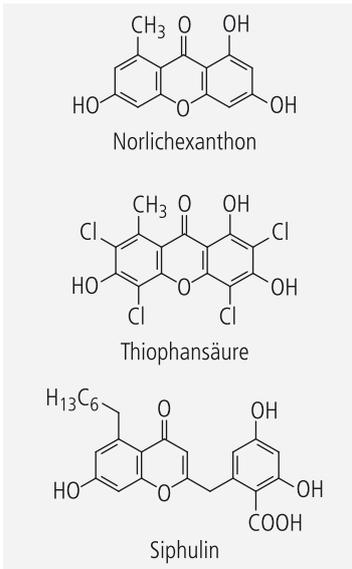


Abb. 12: Xanthone und Chromone.

konnte, ist Lackmus ein Gemisch aus polymeren Phenoxazin- und Phenoxazinon-Derivaten. Orseille lässt sich chromatografisch in mindestens 14 Farbkomponenten auftrennen, die sich vom α -Hydroxyorkein oder α -Aminoorkein ableiten und in Position 2 gegebenenfalls einen weiteren Orcin-Rest tragen. Lackmus und Orseille sind acidobasische Indikatoren, die im Sauren (bei pH 4,5) rot und im Alkalischen (bei pH 8,3) blau erscheinen.



Foto: Wikipedia

Abb. 14: Die Zinnobertramete (*Pycnoporus cinnabarinus*) enthält das Phenoxazinon-Derivat Cinnabarin.

Cinnabarin, ein Amino-Derivat des Phenoxazinons, gibt der Zinnobertramete (*Pycnoporus cinnabarinus*) ihre kräftige Farbe (Abb. 14).

Fomentarin oder Fomentariol (Abb. 15), ein Purpurogallin-Derivat im Zunderschwamm (*Fomes fomentarium*). Nicht zu vergessen sind als gelbe und rötliche Pilzpigmente Carotinoide vom Schlag des Canthaxanthins, dessen Name vom Pfefferling (*Cantharellus*) stammt. Der rosarote nordamerikanische Pfefferling (*C. cinnabarinus*)

Sonstiges

Ein Pigment, das sich nicht oder nur bedingt in die vorgenannten Gruppen einreihen lässt, ist das

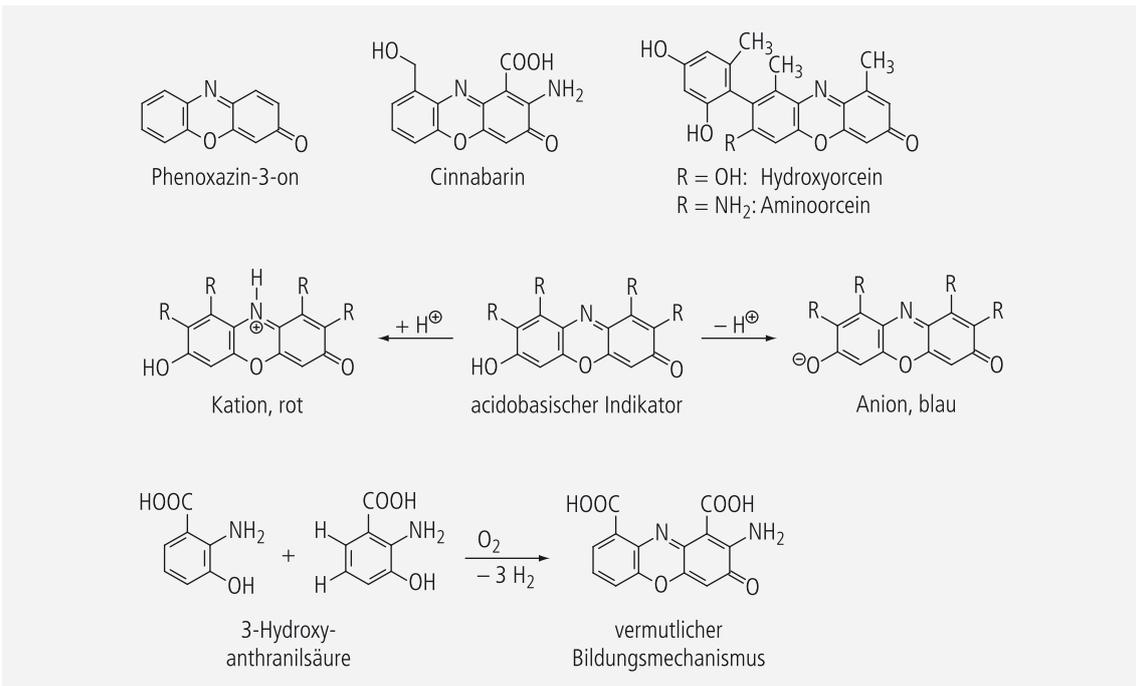


Abb. 13: Phenoxazinon und seine Derivate in Pilzen und Flechten. Acidobasische Indikatoren sind Lackmus und Orseille.

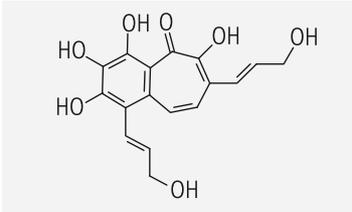


Abb. 15: Fomentarin, das Hauptpigment im Zunderschwamm.

enthält im Wesentlichen Canthaxanthin, während der bei uns als Speisepilz sehr geschätzte gelbe Pfifferling (*C. cibarius*) hauptsächlich β -Carotin und verwandte Carotinoide enthält. Canthaxanthin ist unter der Bezeichnung E 161g als Lebensmittelfarbstoff zugelassen.

Zum Abschluss drei kurze Bemerkungen:

- Fast alle Pilz- und Flechtenpigmente mit Ausnahme der

Carotinoide sind aromatische Verbindungen.

- Als Bausteine (Partialstrukturen) sind durchwegs Phenylpropyl-Einheiten, Phenyllessigsäure, Salicylsäure und Orcin-Derivate oder Chinone und Anthrachinone zu finden.
- Unter den Pigmenten, die von höheren Pilzen mit makroskopisch sichtbaren Fruchtkörpern und von Flechten gebildet werden, finden sich nur wenige optisch aktive Verbindungen. ◀

Weiterführende Literatur

Georg Masuch: Biologie der Flechten. Quelle & Meyer Verlag, Heidelberg/Wiesbaden 1993.
 Helmut Schweppe: Handbuch der Naturfarbstoffe. ecomed, Landsberg 1993.
 Lutz Roth, Kurt Kormann und Helmut Schweppe: Färbepflanzen und Pflanzenfarben. ecomed, Landsberg 1992.

Hagers Enzyklopädie der Arzneistoffe und Drogen. 6. Aufl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 2007.
 Römpp Lexikon Naturstoffe. Thieme Verlag, Stuttgart 1997.
 Römpp, encyclopedia natural products, ed. W. Steglich. Thieme Verlag, Stuttgart 2000.
 Jan-Markus Teuscher: Neue experimentelle Designs zum Thema Naturstoffe im Chemieunterricht: Chemie mit Pilzen. Diss. rer. nat., Univ. Jena 2011.

Autor

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Hermann J. Roth
 Friedrich-Naumann-Str. 33,
 76187 Karlsruhe
 www.h-roth-kunst.com
 info@h-roth-kunst.com

