

BULLETIN MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON

FONDEE EN 1822

RECONNUE D'UTILITE PUBLIQUE PAR DECRET DU 9 AOUT 1937
des SOCIETES BOTANIKUES DE LYON, D'ANTHROPOLOGIE ET DE BIOLOGIE DE LYON
REUNIES
et de leurs GROUPES REGIONAUX : ROANNE, VALENCE, etc.

Siège social et Secrétariat général : 33, rue Bossuet, 69006 Lyon

TRESORERIE :

T A R I F 1 9 7 7

Abonnement France	50 F
Membre scolaire	25 F
Abonnement Etranger	55 F
Changement d'adresse, inscription ou réintégration en sus	7 F

N.B. — Les virements à notre C.C.P. LYON 101-98 ou les chèques bancaires, doivent être rédigés au nom de la SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON.

SOMMAIRE

ARPIN N. et KÜHNER R. — Les grandes lignes de la classification des Bolétales (suite et fin)	181
JOLIVET P. et VAN PARYS. — Un cas inédit de mimétisme agressif entre un Chrysomélide (<i>Mesoplatys cincta</i> Olivier) et un Carabique (<i>Cyaneodindodes ammon</i> Fabricus) (<i>Coleoptera</i>)	168

LES GRANDES LIGNES DE LA CLASSIFICATION DES BOLETALES.

par N. ARPIN et R. KÜHNER.
(suite et fin)

III. — LES EXCRETIONS CELLULAIRES DES BOLETALES ET LA LOCALISATION DE LEUR PIGMENTATION A L'ECHELLE CELLULAIRE.

A. — LES EXCRETIONS CELLULAIRES, COLOREES OU NON.

1° Excrétions au niveau des cystides.

Les plus anciennement connues des excrétions frappantes sous le microscope, sont celles qui gagnent les cystides dites oléocystides. Le phénomène d'excrétion à leur niveau est particulièrement accusé dans divers *Suillus* de la section *Granulati*, où il devient très sensible à la loupe, voire à l'œil nu, se manifestant par une émission de latex par les cystides qui se trouvent à l'orifice des tubes et par celles dont les faisceaux forment les granules de la partie supérieure du stipe ; *B. plorans* doit son nom spécifique à cette particularité. Les granules qui exsudent le latex se colorent souvent fortement avec l'âge ; ceux du groupe *plorans* deviennent rapidement brun-rouge ou rouge violacé. Le latex exsudé est une émulsion dans l'eau de gouttes plus ou moins volumineuses, d'aspect huileux qui, chez *B. granulatus*, sont jaunâtres à rouge-brun.

Chez les espèces non lactescentes, le manchon incrustant qui gaine les cystides se montre souvent formé de fines gouttelettes ou de granules ronds. Chez *B. piperatus* ces granulations sont fortement colorées en jaune-brun ; elles sont instantanément solubles dans l'ammoniaque, alors que dans d'autres espèces, comme *B. tridentinus*, elles persistent dans ce réactif. Chez *B. bovinus*, l'énorme incrustation brun-jaune, qui forme comme une coiffe continue, d'allure résineuse, autour de la partie supérieure des cystides des tubes et du stipe, persiste également dans l'ammoniaque.

2° Excrétions au niveau des hyphes du carpophore.

Bien qu'elles aient été rarement notées, elles sont bien plus largement répandues que les excrétions au niveau des cystides et jouent un rôle important voire essentiel dans la coloration de diverses parties du carpophore.

a. — EXCRETIONS AU NIVEAU DU REVÊTEMENT PILÉIQUE.

Elles sont fort répandues et sont souvent responsables, au moins en partie de la coloration du chapeau ; chez les espèces à chapeau visqueux, on les repère surtout dans la couche située immédiatement sous la viscosité. Leurs caractères varient notablement d'une espèce à une autre.

Chez les *Gomphidius* du sous-genre *Chroogomphus*, on trouve entre les hyphes du revêtement piléique des gouttes d'aspect huileux, ambrées, jaunes ou d'un jaune rougeâtre. Chez *G. glutinosus* et *G. maculatus*, on reconnaît, entre les hyphes de la couche située sous la viscosité du chapeau, de petites masses ou des grains irréguliers, brunâtres ou bruns, relativement peu sensibles à l'ammoniaque.

Chez les *Suillus* de la section *Granulati*, on voit, dans la même région, des gouttelettes innombrables, mais plus ou moins fines, brunes ou brunâtres. Chez

B. bovinus d'innombrables grains brun-jaune se trouvent au même endroit. Chez les *Suillus* de la section *Larigni* que sont *B. grevillei* et *B. tridentinus*, les masses pigmentées de la région hypodermique sont irrégulières.

Relativement résistantes à l'ammoniaque chez *B. bovinus* et chez les *Granulati*, les masses pigmentaires des *Larigni* cités virent au noirâtre ou au noir olivacé dans ce réactif, avant de s'y dissoudre.

Dans les autres groupes de Bolets et dans les Paxilles, les excréctions cellulaires pigmentées ne se présentent pas sous forme de gouttes.

Il n'est pas rare qu'elles disparaissent rapidement des préparations en présence d'ammoniaque. C'est le cas pour les excréctions brunes du revêtement piléique de *Paxillus involutus* et de *P. panuoides*, de *Boletus* (*Porphyrellus*) *porphyrosporus*, de *B.* (*Tylopilus*) *felleus*, de *B.* (*Boletus*) *aereus*, *appendiculatus*, *impolitus* et de *B.* (? *Xerocomus*) *badius*. Les masses pigmentées se présentent soit sous forme de grains, soit sous forme de corps irréguliers ou de plaques de structure plus ou moins distinctement granuleuse ; dans le revêtement du chapeau de *B. felleus* certaines des plaques forment de véritables zébrures.

Dans d'autres Bolets, les excréctions pigmentées, qui ne se présentent pas sous forme de grains, constituent sur la paroi des hyphes du revêtement du chapeau, des incrustations frappantes, beaucoup plus résistantes à l'ammoniaque ; on peut citer *B.* (*Boletus*) *calopus* ainsi que les *B.* (*Xerocomus*) *chrysenteron* et *subtomentosus*.

b. — EXCRÉTIIONS DANS LA CHAIR PILÉIQUE ET DANS LA TRAME DES LAMES OU DES TUBES.

Nous sommes fort peu renseignés sur leur fréquence chez les *Bolétales*, ne les y ayant recherchées que chez un petit nombre d'espèces.

La coloration rubarbe ou souci de la chair des *Gomphidius* du sous-genre *Chroogomphus* est due à des masses extracellulaires plus ou moins volumineuses jaunâtres à brun-ocre, que l'on retrouve dans la trame des lames.

Dans la chair seulement crème de *Paxillus panuoides*, nous avons remarqué, comme dans la trame des lames, de petits corps extra-cellulaires jaunâtres, irréguliers ou rugueux.

La chair piléique de *B. bovinus* présente de très fins granules excrétés ; la trame des tubes de cette espèce est encombrée de grains excrétés, qui persistent dans l'ammoniaque dans lequel sont montées les coupes d'exsiccata. Sur coupes transversales de tubes d'exsiccata regonflées par l'ammoniaque, nous n'avons remarqué de granulations de ce genre dans aucun autre Bolet.

Les excréctions repérées dans la chair piléique des quelques *Bolétales* examinées à ce point de vue sont évidemment comparables à celles que présente le revêtement du chapeau des mêmes espèces, mais elles peuvent en différer notablement par l'aspect ou par la couleur ; c'est ainsi que l'aspect en gouttes des excréctions cuticulaires des *Chroogomphus* n'a pas été retrouvé dans les excréctions de la chair et de la trame de leurs lames ; alors que les excréctions cuticulaires de *Paxillus panuoides*, de *Boletus bovinus* et de *B. granulatus* sont brunes, celles de la chair piléique des mêmes espèces sont très pâles ou incolores.

B. — LES PIGMENTATIONS UNIFORMES DE LA PAROI CELLULAIRE.

Il semble que la coloration rouge des articles superficiels du stipe de *B.* (*Boletus*) *satanas* et de *B.* (*Xerocomus*) *chrysenteron* affecte la paroi cellu-

laire de façon uniforme ; il semble en être de même, chez la dernière espèce, de la paroi des hyphes constituant l'hypoderme du chapeau.

Chez notre *Strobilomyces*, la coloration noire de la laine pédiculaire et de la chair de la base du stipe est liée à une pigmentation uniforme de la paroi cellulaire.

C. — LES PIGMENTATIONS INTRACELLULAIRES.

Elles appartiennent à deux catégories bien différentes : certains pigments ne s'accumulent que dans les cellules mortes alors que d'autres sont dissous dans le suc vacuolaire de cellules vivantes, d'où ils peuvent d'ailleurs précipiter en grains colorés de façon particulièrement intense.

Exemples de pigmentations de cellules mortes : La pigmentation intracellulaire des mèches du chapeau de notre *Strobilomyces* ; dans les cellules mortes on distingue parfois encore très bien les calottes terminales de cytoplasme, mais elles sont brunes.

Parmi les cystides qui forment les granulations du stipe de *B. (Suillus) sibiricus*, certaines, mortes, tranchent sur les autres par la coloration jaunâtre de leur contenu, qui semble comme résinifié. Dans le revêtement piléique visqueux de *B. (Suillus) grevillei* la plupart des hyphes sont incolores ; certaines, cependant, ont un contenu jaune granuleux ; il est certain qu'elles contribuent à la coloration du chapeau avec les excréments brun-rouge de la région hypodermique.

Les pigmentations du contenu de cellules mortes se reconnaissent souvent déjà au fait qu'elles n'intéressent que quelques cellules d'un type ou d'une région précise. Les pigmentations du contenu des cellules vivantes se retrouvent au contraire dans toutes les cellules du même type.

La pigmentation orangée (jaune vif sous le microscope) de *Hygrophoropsis aurantiaca* est une pigmentation vacuolaire, aussi bien dans le revêtement du chapeau et dans le tissu du stipe que dans le large sous-hyménium des lames.

La vive pigmentation jaune ou jaune verdâtre du contenu des cystides de *B. (Xerocomus) subtomentosus* se retrouve dans toutes les cystides de cette espèce et d'ailleurs également dans des articles du revêtement du chapeau ; au niveau de ces derniers elle coexiste avec une pigmentation de la paroi par des incrustations.

La présence d'une coloration du contenu de cellules vivantes peut ne constituer qu'un caractère spécifique. C'est ainsi que le contenu des cystides est parfaitement incolore chez *B. chrysenteron*, bien que cette espèce appartienne indiscutablement au même ensemble *Xerocomus* que *B. subtomentosus*. Des *Gomphidius* étudiés par nous, *G. roseus* est le seul qui nous ait montré une pigmentation intracellulaire (rose et vraisemblablement vacuolaire) dans le revêtement du chapeau. Des *Suillus* typiques, *B. variegatus* est le seul qui nous ait montré une pigmentation vacuolaire jaune-brun dans la pellicule piléique.

Il est possible que, dans d'autres cas, une pigmentation uniquement vacuolaire à l'origine se retrouve dans toutes les espèces d'un même genre ou sous-genre ; il semble qu'il en soit ainsi dans tous les *Leccinum* courants chez nous.

Il nous est naturellement impossible de nous prononcer sur la valeur systématique de la pigmentation vacuolaire du revêtement piléique de *B. (Boletinus) cavipes*, qui est l'unique *Boletinus* français, ou de la pigmentation intracellulaire des revêtements piléique et pédiculaire de *Gyroporus castaneus*, ce champignon étant le seul *Gyroporus* fortement coloré que nous connaissons.

IV. — CONSTITUTION CHIMIQUE DES PIGMENTS ET DES SUBSTANCES CHROMOGENES DES BOLETALES. INTERET TAXINOMIQUE DE LEUR CONNAISSANCE.

Dès le milieu du siècle dernier, mycologues et chimistes commencèrent à publier leurs observations et expériences sur les pigments des Champignons et notamment sur ceux des Bolets dont le bleuissement a depuis fort longtemps intrigué les Naturalistes.

C'est au début de ce siècle, avec BERTRAND, que l'on commence à imaginer la structure de la substance bleuisante : il s'agit d'une substance phénolique possédant une fonction acide qui, en présence d'enzyme (laccase), s'oxyde en un composé bleu. Il faudra alors attendre plus de vingt ans pour qu'un nouveau bond en avant se produise dans le domaine mycochimique et ceci grâce à l'allemand KÖGL, dont les travaux ont été aussi décisifs que spectaculaires : avec KÖGL plusieurs structures sont établies et vérifiées par synthèse.

A partir de 1950 s'ouvre une nouvelle ère au cours de laquelle se multiplient les recherches mycochimiques : à des préoccupations de chimie structurale pure s'ajoutent en effet, désormais, des considérations chimiotaxinomiques. Aujourd'hui la chimie pigmentaire de tous les grands groupes de Champignons a été abordée et l'on dénombre une très grande variété de structures élucidées. Pour une connaissance générale de la question nous renvoyons le lecteur à l'excellent article de STEGLICH, « Pilzfarbstoffe » de 1975.

Comme notre propos se limite ici à une mise au point relative aux pigments des Bolets, rappelons que c'est aux Laboratoires anglais d'EDWARDS et allemand de STEGLICH que nous devons l'essentiel de nos connaissances chimiques actuelles, connaissances élargies par les travaux chimiotaxinomiques de l'allemand BRESINSKY et ceux réalisés sur les Paxilles par l'équipe américaine de BRADY.

A. — CONSTITUANTS CHIMIQUES DES BOLETALES. .

1° Famille des Paxillaceae.

a. — CONSTITUANTS DES *Paxillus* DU SOUS-GENRE *Tapinella* : ATROMENTINE (2), ACIDES ATROMENTIQUE (4) ET THÉLÉPHORIQUE (3).

α) atromentine et acide atromentique.

Découverte en 1878 par THÖRNER chez *Paxillus atrotomentosus*, l'atromentine fut étudiée dès 1924 par KÖGL et coll. qui en établirent la structure (2) et en réussirent la synthèse. Ces travaux furent conduits à la même époque que ceux relatifs à la structure de l'acide polyporique (1), terphénylquinone de base responsable de la belle coloration violette produite par l'ammoniaque sur le Polypore *Hapalopilus nidulans*. Depuis, d'autres terphénylquinones ont été identifiées et cette classe de composés chimiques caractérise, outre certains Lichens, divers groupes de Basidiomycètes.

Chez *P. atrotomentosus* l'atromentine, dont la teneur peut atteindre 3,6 % du poids sec, se trouve essentiellement sous forme de leuco-dérivé, ce qui explique que la chair soit presque incolore.

Propriétés physico-chimiques.

L'atromentine, dont les solutions colorent la laine en brun-tabac, a été obtenue sous forme de lamelles cristallines brun-foncé.

- Absorption uv (ultra-violet) : λ max., éthanol : 276 et 360 nm (log. ϵ : 4,46 et 3,68).
- Réactions chimiques et colorées ; mécanismes de leurs formations.
 - . coloration violette après dissolution dans la pyridine diluée ;
 - . en solution dans l'eau du robinet (calcaire) et par addition de ferri-cyanure de potassium, il apparaît une coloration bleue due à la formation d'un monoanion (9) selon le mécanisme emprunté à BESL et coll. (1973) (Cf. Pl. 2) ;
 - . ouverture oxydative du cycle quinonique : en présence d'eau oxygénée en milieu acide ou par dissolution dans un mélange de diméthylsulfoxyde et d'anhydride acétique (WIKHOLM et MOORE), il y a ouverture oxydative du cycle et l'on obtient l'acide atromentique sous forme lactonisée (5). Ce passage d'une terphénylquinone à un dérivé de l'acide pulvinique (6) s'effectue donc au laboratoire mais a également été prouvé *in vivo* sur des Lichens (MOSBACH et coll., 1964 ; MAAS et NEISH, 1967).

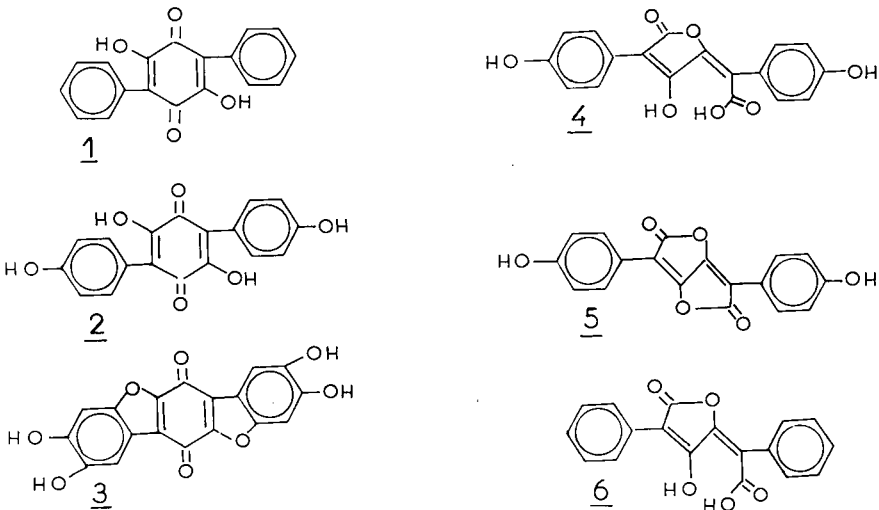


Planche 1 : 1 : acide polyporique ; 2 : atromentine ; 3 : acide théléphorique ; 4 : acide atromentique ; 5 : lactone de l'acide atromentique ; 6 : acide pulvinique.

L'acide atromentique (4) qui peut être considéré, nous l'avons vu, comme un dérivé de l'atromentine, se rencontre chez les Bolets et les Paxilles, en mélange avec des dérivés hydroxylés de l'acide pulvinique (6) (*vide infra*). Or il est remarquable de constater que si ce composé n'a pu être extrait des carpophores de *P. atrotomentosus* et de *P. panuoides* par GAYLORD et BRADY (1971), il a été trouvé, par ces auteurs dans les cultures mycéliennes de ces mêmes espèces en mélange avec un acide hydroxypulvinique. Ce résultat conduit les auteurs précités à reconnaître tout à la fois un lien biochimique entre terphénylquinones et dérivés hydroxylés de l'acide pulvinique et une parenté chimique entre Paxillacées et Bolétacées puisque certaines d'entre elles, comme *Suillus bovinus*, synthétisent aussi de l'atromentine.

Caractéristiques spectrales de l'acide atromentique : λ max., éthanol : 257 et 391 nm (+ NaHCO₃ : 238, 320 et 360 nm).

β) acide théléphorique (3).

Terphénylquinone plus oxydée que l'atromentine et dont la structure a été élucidée en 1960 par GRIPENBERG, cette molécule apparaît largement répandue chez les Lichens (*Lobaria retigera*, ASAHINA et SHIBATA, 1939) et surtout chez les Champignons, essentiellement d'ailleurs au niveau des *Thelephoraceae*. En effet, cet acide a été :

— découvert par ZOPF puis isolé par KÖGL de divers *Thelephora* (*T. palmata*, *T. flabelliformis*, *T. caryophyllea*, *T. terrestris*, *T. coralloides*, *T. crustacea*, *T. intybacea*, *T. laciniata*) ;

— extrait des *Sarcodon amarescens*, *imbricatus* (= *aspratus*), *scabrosus*, des *Hydnellum scrobiculatum*, *nigrum*, de *Polyozellus (Cantharellus) multiplex* par SAWADA (1952, 1958) et des *Hydnellum caeruleum*, *diabolus*, *suaveolens*, sp. HA 202 par SULLIVAN et coll. (1967).

SAWADA l'a également isolé de *Phaeophlebia strigoso-zonata* et de *Coriolus versicolor*.

Après l'avoir recherché systématiquement dans les grands groupes de Basidiomycètes, l'équipe de BRESINSKY a établi la distribution de cette substance au sein du monde fongique et nous renvoyons le lecteur aux articles de BRESINSKY et RENNSCHMID (1971) et de BESL et coll. (1975). En ce qui concerne notre propos, mentionnons que GAYLORD et BRADY (1971) ont isolé et identifié l'acide théléphorique comme composant mineur de *Paxillus atrotomentosus*.

SULLIVAN et GUESS notent en 1971 que les cultures d'*Omphalotus (Clitocybe) subilludens*, éclairées, produisent de l'atromentine et de l'acide théléphorique et constatent que le taux de celui-ci augmente au détriment de celle-là : l'atromentine peut donc être considérée comme un précurseur de l'acide théléphorique.

EDWARDS et GILL ont tout récemment (1975) identifié cet acide dans la cellule de la variété *badius* de *Suillus grevillei*. Après avoir remarqué la très faible solubilité de cette molécule dans la plupart des solvants et noté que pour les auteurs précédents (ZOPF, KÖGL et coll., ASAHINA et SHIBATA) l'extraction pouvait se faire parfois aisément avec de l'alcool ou de l'acétone mais parfois beaucoup plus difficilement (nécessité d'utiliser la pyridine sur des spécimens humides) EDWARDS et GILL pensent qu'*in situ* on aurait affaire dans certains cas à des précurseurs de l'acide théléphorique, plus aisément solubilisables et qui, instables dans divers solvants, notamment l'acétone, se transforment en acide théléphorique ; c'est d'ailleurs ce qui se passe pour le pigment C₂ (*vide infra*) du chapeau de *S. grevillei*.

Caractéristiques physico-chimiques.

De coloration rouge-vin en solution éthanolique, l'acide théléphorique cristallise dans la pyridine sous forme d'aiguilles et de plaques rouge-brun.

En solution dans l'éthanol, il présente les λ max. suivants : 264, 305 et 483 nm (log. ϵ : 4,27 ; 4,30 et 3,86) ; par addition de soude diluée on observe un très net effet bathochrome (coloration bleue transitoire : λ max. : 274, 334 et 690 nm ; EDWARDS et GILL, 1975).

b. — CONSTITUANT D'UN *Paxillus* TYPIQUE (SOUS-GENRE *Paxillus*) *P. involutus* : L'INVOLUTINE (7).

Etant donné le brunissement de *P. involutus* après froissement, EDWARDS et coll., analysent en 1967 cette espèce dans le but d'y retrouver des molécules

apparentées à l'atromentine. A la place d'une terphénylquinone, ils identifient une diphenylcyclopenténone, molécule nouvelle qui cristallise dans l'eau sous forme d'aiguilles jaunes et qu'ils nomment involutine. Si, au début, il était impossible de décider quel était le noyau phényle porteur du groupement orthodihydroxylé, après comparaison des spectres RMN (résonance magnétique nucléaire) avec d'autres cyclopenténones (gyroporine et gyrocyanine, *vide infra*) BESL et coll. (1973) ont levé le doute en faveur de la structure 7. La même année EDWARDS et GILL réussissent à la fois la synthèse de l'involutine et celle de son isomère non naturel, l'iso-involutine (Cf. Pl. 4) ce qui permet d'assurer définitivement la structure 7 à l'involutine.

Après avoir cultivé *P. involutus* pendant 2 mois, EDWARDS et coll. (1967) ont été à même de caractériser l'involutine dans l'extrait alcoolique du mycélium.

Propriétés physico-chimiques :

— spectre uv : λ max., eau : 258 et 270 nm (log. ϵ : 4,28 ; 4,35) ;

— réactions colorées :

- . en solution alcoolique, donne une intense coloration bleu-vert avec le chlorure ferrique ;
- . en présence de soude 2 N prend une coloration jaune tournant rapidement au rouge-pourpre à l'air ;
- . se détecte en chromatographie sur papier par la coloration rouge-pourpre obtenue après pulvérisation avec la p-nitroaniline diazotée.

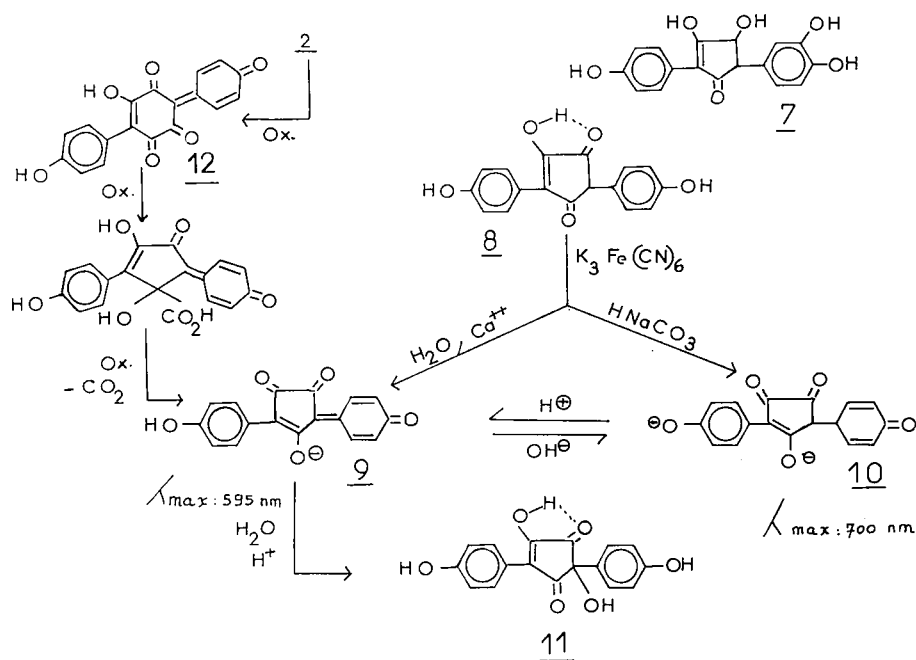


Planche 2: 7: involutine; 8: gyrocyanine; 9: anion bleu; 10: dianion vert océan; 11: gyroporine; 12: déhydroatromentine.

2° Famille des Boletaceae.

a. — LE PRINCIPE BLEUISSANT DE *Gyroporus cyanescens* : LA GYROCYANINE (8).

A partir de 2 carpophores (90 g) de *G. cyanescens*, BESL et coll. (1973) cristallisent, dans un mélange éthanol-eau, 95 mg (0,1 %) de gyrocyanine sous forme de prismes de couleur jaune-citron.

Propriétés physico-chimiques :

— spectre uv : λ max. : 225, 264, 366 nm (log. ϵ : 4,18 ; 4,28 ; 4,08) ;

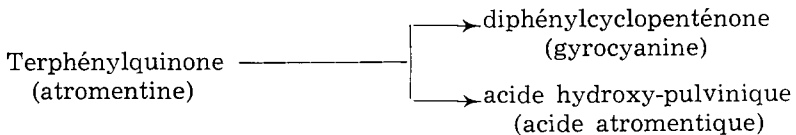
— oxydation de la gyrocyanine et formation de la gyroporine (11).

Les oxydases en présence d'oxygène ou le ferricyanure avec les ions Ca^{++} de l'eau oxydent la gyrocyanine en un monoanion bleu (9, λ max. : 595 nm), lequel en milieu alcalin, se transforme en un dianion vert-océan (10, λ max. : 700 nm). En milieu acide, le monoanion s'hydrate et donne la gyroporine (11) ; le schéma joint (Pl. 2), emprunté à BESL et coll. (1973), récapitule ces transformations.

Relations entre l'atromentine et les différentes cyclopenténones (involutine, gyrocyanine et gyroporine).

Nous avons déjà vu que, par ouverture oxydative du cycle, l'atromentine peut donner lieu à la formation d'acide atromentique (4, acide pulvinique p-dihydroxylé). Par dissolution dans de l'eau calcaire avec du ferricyanure, l'atromentine s'oxyde en déhydroatromentine (12) pour finalement se transformer en une cyclopenténone ; après décarboxylation et nouvelle oxydation on obtient le monoanion 9 et enfin la gyroporine 11, produit doublement oxydé de l'involutine au niveau du cycle penténone (involutine — H_2 — \longrightarrow gyrocyanine + O \longrightarrow gyroporine) (Cf. Pl. 2 ; schéma emprunté à STEGLICH, 1975).

Une terphénylquinone comme l'atromentine peut donc être le point de départ des diphénylcyclopenténones et des dérivés hydroxylés de l'acide pulvinique :



La présence générale d'acide atromentique et de gyroporine dans les cultures de *Boletus (Leccinum) aurantiacus* (BRESINSKY et coll., 1974), celle d'acide variégatique (14, acide tétrahydroxypulvinique) et d'atromentine chez *Suillus bovinus*, confirment les relations biosynthétiques déduites des expériences, *in vitro*, ci-dessus mentionnées.

b. — LES PRINCIPES BLEUISSANTS DES *Boletus* ET *Suillus*.

Après les travaux de KÖGL et DEYS en 1935, faisant suite à ceux pionniers de BERTRAND, la question du bleuissement des Bolets paraissait être résolue. Ces auteurs avaient en effet résolu de divers Bolets la substance principale responsable du bleuissement, substance nommée bolétole, à laquelle fut attribuée une structure d'antraquinone carboxylique. A la suite d'une cassure *in vivo*, ou par addition d'un jus de pomme de terre à un extrait contenant cette substance, il y avait, selon eux, transformation du bolétole en anthradiquinone bleue (bolétolequinone).

Admises pendant plus de trente ans ces données ont été révisées à la suite des travaux réalisés dans les Laboratoires d'EDWARDS et de STEGLICH qui, en 1967 et 1968, démontrent que les deux substances responsables du bleuissement

sont des dérivés hydroxylés de l'acide pulvinique (6) : acides variégatique (14) et xérocémique (18).

En fait, dès 1965 Mme GABRIEL avait déjà reconnu l'existence, en plus du « bolétole », substance jaune, de loin la plus répandue et la plus abondante, d'une autre molécule bleuissante, le « pseudo-bolétole » : ce dernier présente un spectre uv-visible et une fluorescence (jaune-orangée) identiques à ceux du bolétole mais en diffère légèrement par son comportement chromatographique. C'est d'ailleurs d'après ces données chromatographiques que STEGLICH et coll. ont pu établir, en 1968, la correspondance et l'identité entre le bolétole et l'acide variégatique d'une part, le pseudo-bolétole et l'acide xérocémique d'autre part.

α) acide variégatique (14).

A cause des liens unissant Paxilles et Bolets typiques, EDWARDS et coll. (1967) sont tout naturellement conduits, après leur découverte de l'involutine chez *P. involutus*, à réexaminer les substances bleuissantes des Bolets et isolent de *Suillus variegatus* un acide, l'acide variégatique (14). Concentré, cet acide donne en présence d'alcalis une coloration brun-foncé qui tourne au vert par dilution puis rapidement au bleu et finalement au jaune-brun. Si l'on remplace l'alcali par un extrait aqueux de pomme de terre on obtient le même résultat en quelques minutes : apparition d'une absorption à 620 nm ; l'acide variégatique est donc bien, dans ce cas, la substance responsable de la coloration bleue.

Isolé sous forme de dilactone tétra-acétylée (15) par EDWARDS et ELSWORTHY (1967), l'acide variégatique (14) peut se définir comme un dérivé tétrahydroxylé de l'acide pulvinique (6). On désigne parfois de telles molécules sous le vocable

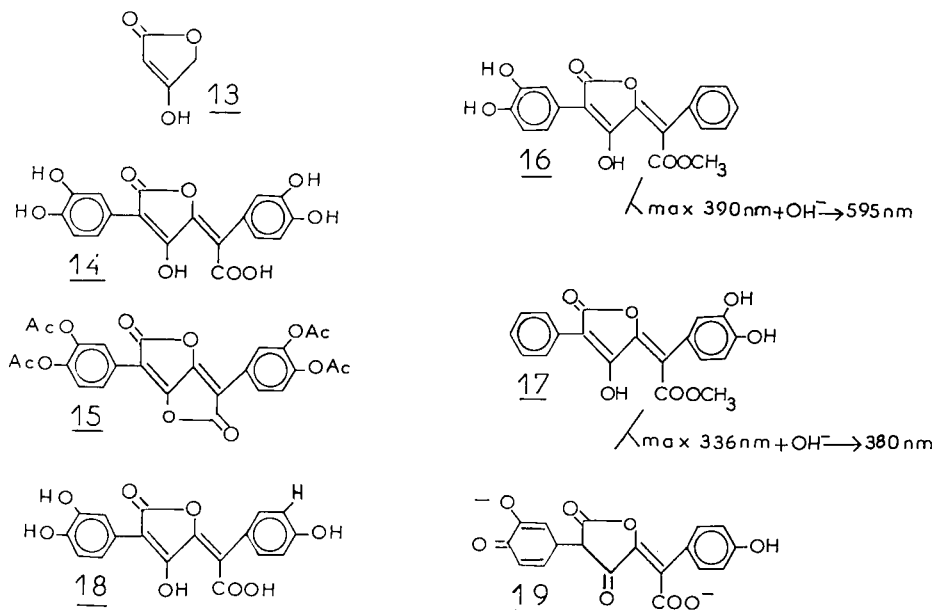


Planche 3: 13: acide tétronique; 14: acide variégatique; 15: lactone de l'acide variégatique; 16: ester méthylique de l'acide pulvinique dihydroxylé en 3, 4; 17: ester méthylique de l'acide dihydroxylé en 3', 4'; 18: acide xérocémique; 19: anion bleu dérivé oxydé de l'acide xérocémique.

d'acides tétroniques : comme l'acide tétronique (13) elles ont, en effet, en commun un cycle central à cinq sommets, dont un oxygène appartenant à une fonction lactone.

Propriétés physico-chimiques et facteurs intervenant dans le mécanisme du bleuissement.

L'acide variégatique apparaît jaune-orangé en solution et cristallise dans un mélange d'eau et d'acide formique, sous forme d'aiguilles rouges ; il présente les caractéristiques spectrales suivantes : λ max. : 262 et 386 nm (log. ϵ : 4,28 et 3,97) ; après addition de NH_4OH ou de jus de pomme de terre, au bout de trois minutes : 382 et 624 nm (log. ϵ : 4,24 et 3,92).

Contrairement à celle de l'acide variégatique, les solutions de l'acide atromentique (4) et de l'acide pulvinique hydroxylé en 3,3' ne donnent pas de coloration bleue en présence d'alcalis : le bleuissement implique donc la formation d'une orthodiquinone instable. De plus BEAUMONT et coll. (1968) démontrent que l'OH phénolique central intervient dans la réaction car, une fois éthérifié, l'addition d'alcalis ne se traduit plus que par un faible effet bathochrome (λ max. : 422-430 nm) : noyau catéchol et OH phénolique central sont donc les deux facteurs primaires du bleuissement. En outre, il doit y avoir une conjugaison directe entre le catéchol et l'OH phénolique central : en effet l'ester phénolique rouge (16) absorbe à 595 nm après addition d' NH_4OH , alors que l'ester phénolique jaune (17) n'absorbe, après une même addition, qu'à 380 nm (BEAUMONT et EDWARDS, 1968). Un exemple supplémentaire de la nécessité d'une conjugaison directe est fourni par l'examen du comportement en milieu alcalin des isomères trihydroxylés : acides xérocémique et isoxérocémique.

β) acide xérocémique (18).

En 1968, STEGLICH et coll. publient leurs résultats relatifs à l'analyse chimique de divers Bolets : *B. erythropus*, *B. calopus*, et surtout *B. chrysenteron* ; outre l'acide variégatique, constituant essentiel dans les trois cas, ils isolent un nouvel acide tétronique, l'acide trihydroxy-3, 4, 4' pulvinique ou acide xérocémique (18). De *B. chrysenteron*, ils extraient de plus des composés mineurs : acides atromentique (4) et chloroxérocémique.

L'établissement définitif de la structure de l'acide xérocémique n'a été assuré qu'en 1973, grâce à la synthèse de ce composé et de celle de son isomère non naturel, l'acide isoxérocémique, réalisée par EDWARDS et GILL (Cf. Pl. 4). La même année STEGLICH et coll. montrent que les déplacements chimiques des protons 2, 6, 2', 6', permettent de distinguer sans ambiguïté les isomères asymétriques des dérivés pulviniques et entre autres les acides xéro- et isoxérocémiques.

Caractéristiques physico-chimiques.

L'acide xérocémique cristallise dans l'eau en formant des aiguilles rouges :

- spectre uv-visible : λ max., éthanol : 261 et 408 nm (log. ϵ : 4,03 et 3,83) ;
- réactions chimiques : sous l'action d'oxydases ou de ferricyanure en milieu bicarbonaté, l'acide xérocémique, comme l'acide variégatique, se colore en bleu, suite à la formation de l'anion 19, aux λ max. suivants : 376 (épaulement), 394, 413 (épaulement) et 604 nm.

L'acide isoxérocémique, qui cristallise sous forme d'aiguilles rouge-orange dans l'eau, présente un maximum d'absorption à 391 nm dans l'éthanol, et ne donne pas de coloration bleue après addition d'alcalis. Rappelons ici que l'acide isoxérocémique n'a pas été trouvé *in natura* ; EDWARDS et GILL ont réisolé en 1973 les pigments de *Gomphidius rutilus* afin de vérifier si l'acide xérocémique

était ou non accompagné de son isomère : ils n'ont reconnu que l'acide xérocomique.

Les molécules responsables du bleuissement et les mécanismes de ce dernier sont donc maintenant bien connus ; notons cependant qu'*in vivo* les oxydases s'avèrent nécessaires pour catalyser la réaction qui ne peut avoir lieu en leur absence, ce qui est le cas, par exemple, de *B. subtomentosus*, espèce pourtant riche en acide variégatique.

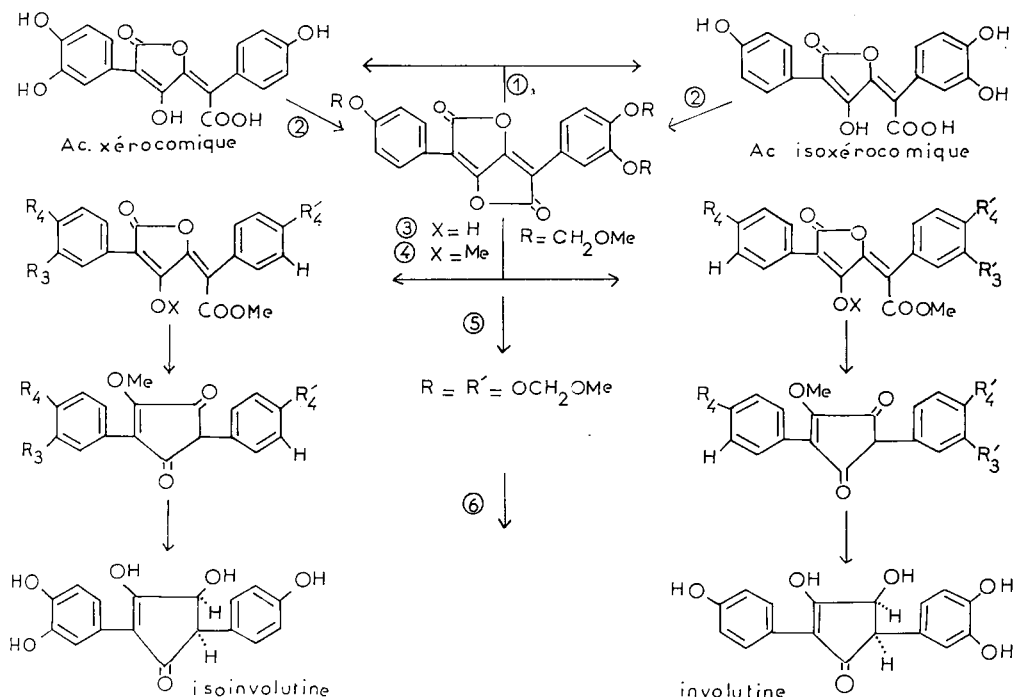


Planche 4: 1: Déméthylation (R = Me) et rupture de la lactone (acides acétique et iodhydrique); 2: Lactonisation (anhydride acétique) et méthoxyméthoxylation (R = CH₂OMe); 3: Rupture de la lactone et estérification (potasse méthanolique); 4: Méthylation de l'OH énolique; 5: Rupture de la lactone (potasse méthanolique puis acidification); 6: Réduction et hydrolyse.

c. — COMPOSÉS PROCHES DES PRINCIPES BLEUISSANTS DES *Boletus* ET *Suillus*.

α) acide gomphidique (20).

A partir des stipes de *Gomphidius glutinosus*, STEGLICH et coll. isolent en 1969, en plus des acides variégatique et xérocomique, un isomère asymétrique de l'acide variégatique, l'acide gomphidique (20). Contrairement aux deux précédents ce nouvel acide pulvinique, jaune, ne donne pas de coloration bleue en présence de jus de pomme de terre.

β) variégatorubine (21).

Après avoir caractérisé l'acide variégatique chez divers *Boletus* et *Suillus*, STEGLICH et coll. découvrent en 1970 une nouvelle molécule, la variégatorubine (21), produit d'oxydation de l'acide variégatique. La formation d'un deuxième

cycle lactonique conduit à une bien meilleure conjugaison des doubles liaisons conjuguées : on comprend ainsi l'important effet bathochrome observé par rapport à l'acide variégatique (ca. 100 nm), d'où le suffixe rubine pour ce composé rouge présentant un maximum d'absorption dans l'éthanol à 510 nm (log. ϵ : 4,34).

La présence d'une telle molécule, en mélange avec les acides tétroniques, n'est donc pas surprenante ; elle explique la coloration rouge de l'intérieur du stipe de *Boletus luridus*, de la surface de celui de *B. purpureus* (*rhodoxanthus*) (STEGLICH et coll., 1970) ; en fait, la variégatorubine doit participer à la coloration de nombreuses Bolétales.

Ce colorant peut s'obtenir, *in vitro*, à partir d'acide variégatique, par addition d'acétate de cuivre en milieu acétique. Selon EDWARDS et GILL (1973) il y aurait d'abord hydroxylation du noyau aromatique suivie d'une lactonisation spontanée. Si une telle transformation n'a pu être obtenue avec l'acide xérocromique (STEGLICH et coll., 1969), EDWARDS et GILL l'ont réussie à partir de l'acide isoxérocromique qui se transforme en xérocromorubine (22) (λ max., éthanol : 497 nm ; log. ϵ : 4,24). Dans le but de vérifier la présence *in natura* de cette dernière substance, EDWARDS et GILL ont extrait les colorants de *Boletus rubellus* (1973). Les pigments de la pellicule du chapeau ont en effet une couleur rouge semblable à celle des variégatorubine et xérocromorubine ; cependant, une comparaison chromatographique, en présence de ces deux substances témoins, a révélé la seule présence, dans *B. rubellus*, de variégatorubine.

γ) trihydroxy-3', 4', 4 pulvinone (23).

Ce pigment jaune-pâle, formant des aiguilles oranges, a été extrait de *Suillus grevillei* par EDWARDS et GILL en 1973 (pigment B3). Son spectre uv

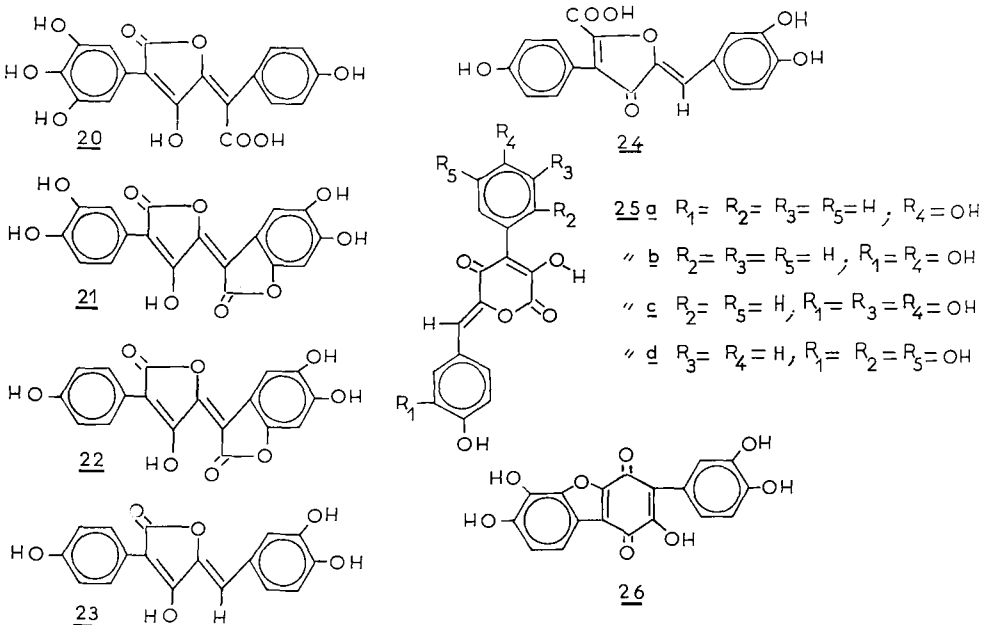


Planche 5 : 20 : acide gomphidique ; 21 : variégatorubine ; 22 : xérocromorubine ; 23 : trihydroxy — 3', 4', 4 pulvinone ; 24 : pigment A de *Suillus grevillei* ; 25 a, b, c, d : grévillines A, B, C, D ; 26 : précurseur de l'acide théléphorique.

(λ max., éthanol : 243, 308 infl., 343 et 378 nm, log. ϵ : 4,12 ; 3,96 ; 4,10 et 4,11) présente un profil spectral comparable à celui de l'acide isoxérocomique et, comme pour ce dernier, il n'y a pas développement d'une coloration bleue après addition d'alcali dilué. Déduite de ses caractéristiques spectrales et de celles de ses dérivés, la structure de ce composé, 23, a été confirmée par synthèse.

Selon EDWARDS et GILL, la trihydroxy-3', 4', 4 pulvinone est un exemple naturel d'un précurseur biosynthétique logique de l'involutine : la disposition des hydroxyles sur les noyaux phényles est en effet la même dans ces deux composés, comme c'est le cas aussi d'ailleurs pour l'acide isoxérocomique (Cf. Pl. 4).

δ) Pigment A de *Suillus grevillei* (24).

Il s'agit d'un composé jaune-orange qui prend une teinte bleue tournant rapidement au rouge-violet stable en milieu alcalin, une coloration rouge-cerise stable en présence d'acide sulfurique concentré, et qui forme des aiguilles rouges dans l'éthanol. Pour ce pigment dont l'absorption uv-visible se caractérise par les λ max. suivants (éthanol) : 257, 273 et 444 nm (log. ϵ : 4,08 ; 4,03 et 4,22), la structure 24 a été proposée par EDWARDS et GILL (1973).

d. — LES GRÉVILLINES.

En 1972, l'équipe de STEGLICH met en évidence, à partir de *Suillus grevillei* (*S. elegans*), une nouvelle classe de composés chimiques, les grévillines, substances jaunes caractérisées par la teinte lilas intense qu'elles donnent en présence d'acide sulfurique concentré. Par chromatographie en couches minces il est possible d'isoler de cette espèce trois grévillines, A (25 a), B (25 b), C (25 c), aux proportions relatives suivantes : 1 %, 65 % et 34 %. En 1974, BESL et coll. découvrent une autre grévilline, la grévilline D (25 d), constituant essentiel des *Suillus* de la section *Granulati* (*S. granulatus*, *luteus*, *placidus* et *sibiricus*).

Ces grévillines présentent les caractéristiques spectrales suivantes :

Grévilline B : λ max., éthanol : 395 et 297 nm (log. ϵ : 4,25 et 4,25).

Grévilline C : λ max., éthanol : 395 et 300 nm (log. ϵ : 4,24 et 4,24).

Grévilline D : λ max., éthanol : 393 et 282 nm.

D'après STEGLICH, la formation de la grévilline D à partir de la B pourrait s'effectuer selon un processus de biosynthèse analogue à celui bien connu permettant le passage de l'acide hydroxyphénylpyruvique à l'acide homogentisique.

Mentionnons qu'en culture pure les mycéliums des *S. tridentinus* et *grevillei* élaborent de l'acide xérocomique à la place de la grévilline C (BRESINSKY, 1974).

D'un point de vue biosynthétique, les grévillines peuvent dériver des acides hydroxyphénylpyruviques par énilisation puis dimérisation selon le schéma figuré planche 9.

L'année suivant la découverte des grévillines, EDWARDS et GILL publient leurs travaux relatifs à la pigmentation de *S. grevillei* (1973). Récapitulons ici leurs principaux résultats obtenus à partir de récoltes importantes (60 kg).

Ces auteurs ont travaillé sur les deux formes de *S. grevillei* :

— la variété type à chapeau jaune-brillant ;

— la variété *badius* à chapeau brun.

La pellicule brune du chapeau de la variété *badius*, extraite à l'alcool, libère en plus de l'acide théléphorique (3), de l'acide et de l'aldéhyde protocatéchique (acide et aldéhyde benzénique dihydroxylés en 3,4). Si ces deux

derniers composés se retrouvent dans la pellicule jaune brillant de l'espèce type, par contre l'acide théléphorique en est absent.

En dehors de la pellicule pas moins de onze pigments ont été caractérisés à partir de l'extrait global* et les structures de quatre d'entre eux, parmi les sept obtenus à l'état cristallin, ont été établies : pigments A et B₃ (déjà présentés) B₁ et C₂.

Pour le pigment jaune B₁ qui présente les réactions caractéristiques des grévillines, EDWARDS et GILL proposent deux formules possibles (Cf. Pl. 9) dont l'une est identique à celle indiquée par STEGELICH et coll. pour la grévilline B.

Le pigment C₂, quant à lui, donne des solutions brunes, instables en milieu alcalin : après addition de soude on observe une coloration bleue fugitive qui tourne au vert puis au jaune. Il forme des aiguilles d'un rouge très foncé et en solution éthanolique présente un profil spectral proche de celui de l'acide théléphorique avec les λ max. suivants dans l'éthanol : 259, 301 ; 340 infl. et 445 nm (log. ϵ : 4,39 ; 4,44 ; 4,01 ; 3,84) ; + alcali : 270, 316 et 658 nm. Il s'agit du (dihydroxyphényl-3,4)-3, trihydroxy-2,7,8 dibenzofurane, dione-1,4 (26), composé précurseur de l'acide théléphorique (3). Conservé dans l'acétone, à froid, ce pigment se transforme en effet en acide théléphorique, lequel possède un caractère d'insolubilité beaucoup plus marqué.

e. — LES BOVIQUINONES.

La présence, chez divers *Suillus* et *Gomphidius* (*Chroogomphus*), de polyisoprénylquinones, classe de composés chimiques à laquelle appartiennent des groupes très importants et répandus comme la vitamine K, les ubiquinones, plastoquinones et tocophérylquinones, montre bien l'extrême diversité de synthèse des Bolétales. Le premier isolement de ce type de colorants revient à des auteurs japonais, MINAMI et coll., qui en 1968, extraient de *Suillus bovinus* un pigment jaune qu'ils nomment amiténone (28). L'année suivante, BEAUMONT et EDWARDS rapportent l'isolement, à partir du même champignon (70 kg frais), outre de l'amiténone, de l'atromentine et de l'acide variégatique comme constituants mineurs, d'une autre polyisoprénylquinone, la bovinone (27, n = 4), colorant essentiel du point de vue teneur, de cette espèce. Plus récemment ces deux derniers auteurs identifient d'extraits de *G. (Chroogomphus) rutilus* toute une série de molécules voisines et proposent pour l'ensemble une nomenclature simple, inspirée de celle utilisée pour les ubiquinones ; on adoptera le terme général de bovinone pour tous les composés ayant pour base la structure 27.

Ainsi la bovinone ou dihydroxy-2,5 géranylgeranyl-3 benzoquinone-1,4 (où n = 4) devient la bovinone-4, et l'homologue farnésyle inférieur (n = 3), bovinone-3. Lorsque 2 bovinones seront reliées directement en position 6,6 on parlera de diboviquinones et quand elles le seront par l'intermédiaire d'un groupement méthylène, de méthylène diboviquinone.

α) pigments de *Suillus bovinus* (autres qu'atromentine et acide variégatique).

= bovinone-4 ou bovinone (27, n = 4).

* Les récoltes de 1969 et 1971 présentent des différences notables dans la pigmentation : le composé le plus abondant de la récolte 1969, qui donne une coloration verte en présence de soude (B₁, 58 % des pigments) se trouve absent dans celle de 1971 où il est remplacé par un composé jaune-pâle, ne donnant qu'une coloration jaune en présence de soude (B₃, 74 % des pigments).

Caractéristiques physico-chimiques.

- + forme des aiguilles jaunes dans l'acide acétique ;
- + spectre uv-visible : λ max., éthanol : 287 et 410 nm ;
- + solution vire au rouge en présence d'alcalis ;
- + décoloration en présence de réducteurs comme le dithionite de sodium et réoxydation (recoloration) en présence d'oxygène.

Ces propriétés caractéristiques étant valables pour toutes les quinones suivantes, nous n'y reviendrons pas.

- = méthylène-4,4 diboviquinone ou amiténone (28) ;
- = diboviquinone-4,4.

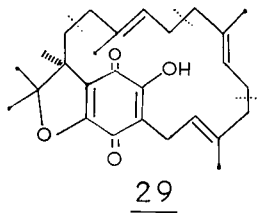
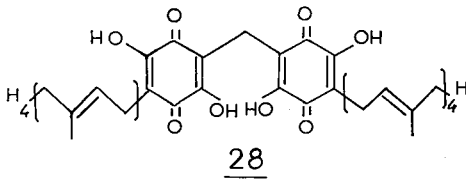
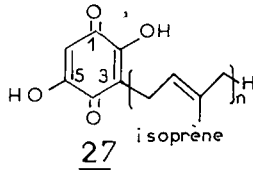


Planche 6 : 27 : squelette d'une boviquinone ; 28 : méthylène diboviquinone - 4,4 ; 29 : tridentoquinone.

β) pigments de *G. (Chroogomphus) rutilus*.

La brillante teinte rose développée par *Gomphidius (Chroogomphus) rutilus*, après réhumidification par de l'alcool, comparable à celle produite par *S. bovinus*, a incité BEAUMONT et EDWARDS (1971) à examiner les pigments de cette espèce. Ce choix s'est avéré judicieux car de *G. rutilus* ont été extraites (en plus de l'acide xéromique) :

- + la boviquinone-3 (27, $n = 3$) ;
- + la diboviquinone-3,4 ;
- + les méthylène diboviquinone-3,3 et 3,4.

γ) pigments de *Suillus tridentinus* (autres que grévilines).

Tout récemment BESL et coll. (1975) viennent d'identifier, par étude chimique et analyse de diffraction aux rayons X, le pigment rouge de *S. tridentinus* ; il s'agit d'un composé de type « ansa », la tridentoquinone (29), dont le spectre uv-visible se caractérise par deux pics : 301 et 455 nm dans le méthanol (log. ϵ : 4,26 et 2,56).

f. — LES PRINCIPES RESPONSABLES DU ROUGISSEMENT ET DU NOIRCISSEMENT DE CERTAINES BOLÉTALES PORÉES.

Le rougissement souvent suivi d'un noircissement à la suite d'une blessure d'un matériel végétal apparaît comme un phénomène extrêmement répandu chez les Végétaux supérieurs, comme chez les Champignons. D'une façon générale, ces réactions s'expliquent par la présence simultanée de substrats de type phénolique et de phénoloxydases. L'entrée de l'oxygène de l'air dans les cellules, consécutive à la blessure, permet l'oxydation catalytique des phénols en quinones colorées, d'où rougissement puis noircissement.

Ainsi le trihydroxy-1, 2, 4 benzène est-il un chromogène caractéristique des Gomphides, représentant 1,3 % du poids sec de *G. maculatus*, qui par oxydation *in vivo* comme *in vitro* provoque le développement d'une coloration rouge puis brun-foncée.

De même la Dopa ou dihydroxy-3, 4 phénylalanine (31), dérivé oxygéné de la tyrosine (30), existe-t-elle en grande quantité chez *Strobilomyces floccopus* (0,36 % du poids sec) aussi bien d'ailleurs que chez *Hygrocybe conica*, en mélange, chez cette dernière espèce, avec un pigment jaune, la muscaflavine (STEGLICH et ESSER, 1973 ; STEGLICH et PREUSS, 1975). Compte tenu du fait que la Dopa est un des tout premiers maillons de la chaîne biosynthétique conduisant aux mélanines, on comprend dès lors très bien le noircissement rapide que l'on voit apparaître dans les deux espèces ci-dessus citées. Parmi les intermédiaires de cette chaîne, le dopachrome (32) serait, selon STEGLICH (1975) présent chez les Bolets.

Apparemment bien différents des terphénylquinones, acides tétroniques ou

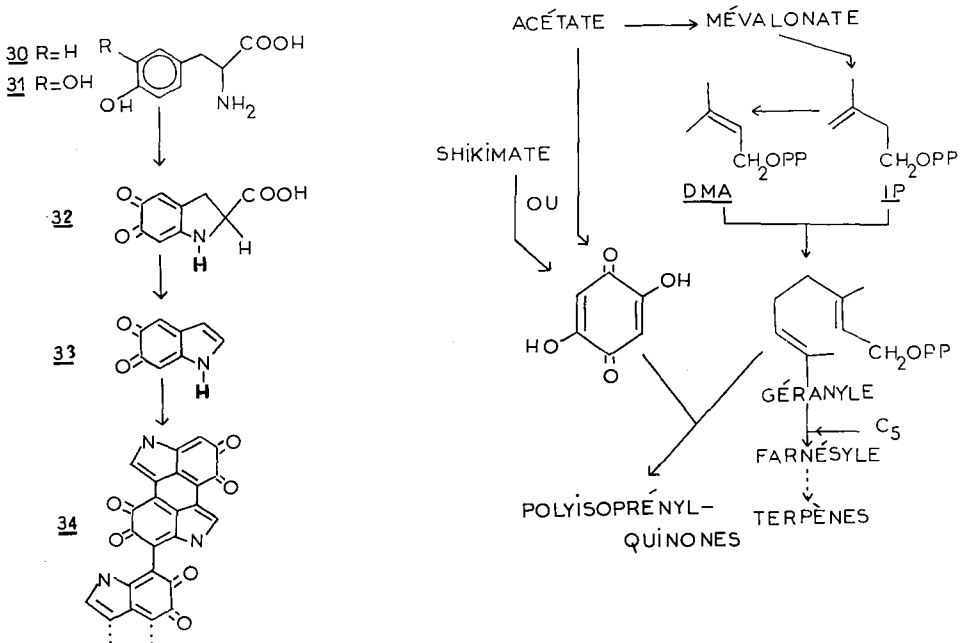


Planche 7: 30: tyrosine; 31: Dopa (dihydroxyphénylalanine); 32: dopachrome; 33: indolequinone; 34: structure partielle d'une mélanine.

Planche 8: Biosynthèse présumée des polyisoprényles quinones.

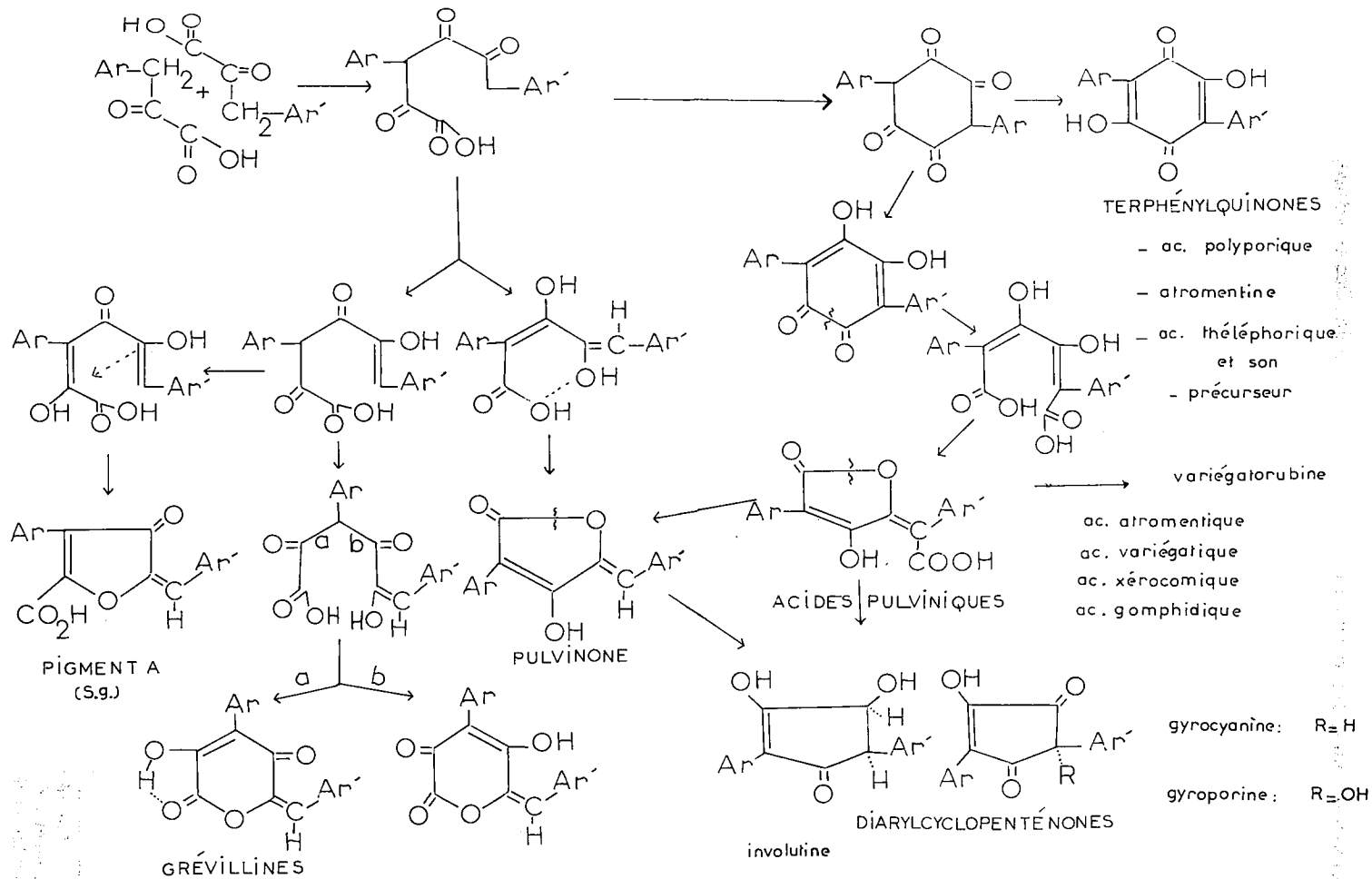
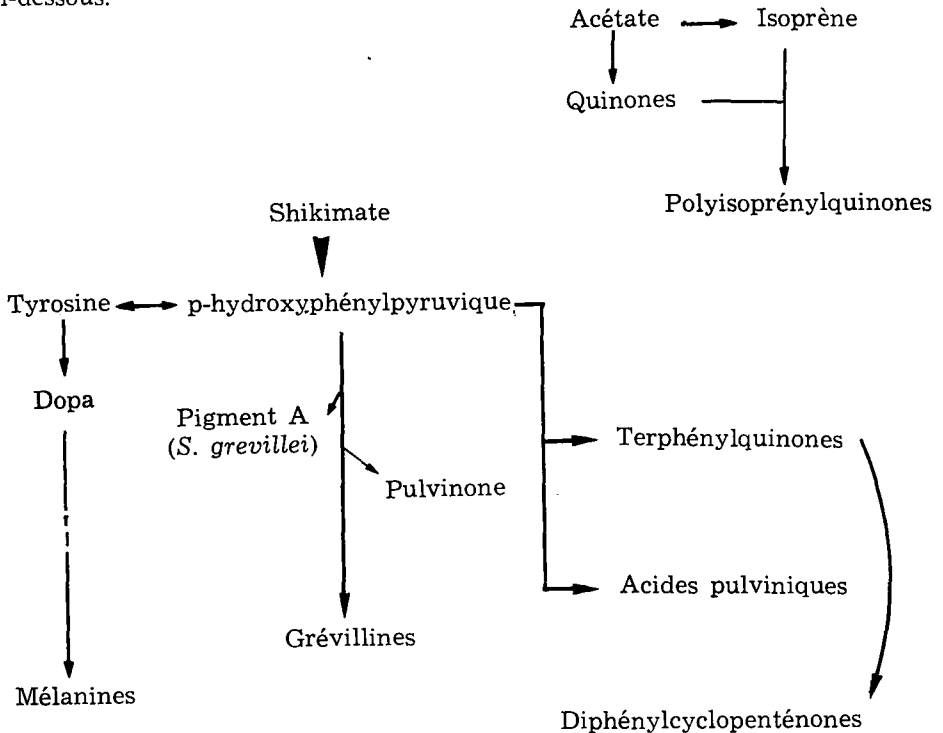


Planche 9 : Relations structurales et biosynthétiques (possibles) entre les divers pigments des Boléales.

cyclopenténones, les dérivés de la tyrosine et de la Dopa ont cependant une origine commune avec les composés mentionnés ci-dessus et ce au niveau de l'acide p-hydroxyphénylpyruvique qui se transforme soit en tyrosine par transamination soit en atromentine par dimérisation (Cf. Pl. 8 et 9, schéma ci-dessous).

B. — RELATIONS STRUCTURALES ET BIOSYNTHETIQUES PRESUMÉES ENTRE LES PIGMENTS DES BOLETALES.

Ces relations sont schématisées au niveau des planches 8 et 9 et du schéma ci-dessous.



C. — REPARTITION DES PIGMENTS ET DES SUBSTANCES CHROMOGENES AU SEIN DES BOLETALES *.

- Hygrophoropsis aurantiaca* :
 mycélium : acides atromentique, variégatique et xérocémique ; variégato-rubine (BRESINSKY, 1974).
- Paxillus (Tapinella) panuoides* :
 carpophore : atromentine et pigment rouge non identifié (GAYLORD et BRADY, 1971) ;
 mycélium : acides xérocémique et atromentique, pigment rouge non identifié (GAYLORD et BRADY, 1971).

* Les résultats de Mme GABRIEL (1965) sont naturellement inclus dans cette liste, mais les termes de « bolétole » et de « pseudobolétole » sont remplacés par ceux, désormais admis, d'acides variégatique et xérocémique.

Paxillus (Tapinella) atrotomentosus :

carpophore : atromentine, acide théléphorique et pigment rouge non identifié (KÖGL, 1924 ; GAYLORD et BRADY, 1971) ;

mycélium : acides xérocomique et atromentique, pigment rouge non identifié (GAYLORD et BRADY, 1971) ; acide variéatique et variégatorubine (BESL, BRESINSKY et KRONAWITTER, 1975 **).

Paxillus (Paxillus) involutus :

carpophore et mycélium : involutine (EDWARDS et coll., 1967).

Gomphidius (Gomphidius) glutinosus :

carpophore : acide xérocomique (GABRIEL) ; acides xérocomique et gomphidique (STEGlich et coll., 1969) ; trihydroxy-1, 2, 4 benzène (von ARDENNE et STEGLICH, 1974).

Gomphidius (Gomphidius) maculatus :

carpophore : acide atromentique (B.B.K., 1975) ; trihydroxy-1, 2, 4 benzène (von ARDENNE et STEGLICH, 1974).

Gomphidius (Gomphidius) roseus :

carpophore : acide atromentique et trihydroxy-1, 2, 4 benzène (von ARDENNE et STEGLICH, 1974 ; B.B.K., 1975).

Gomphidius (Chroogomphus) rutilus (= viscidus) :

carpophore : acide xérocomique (GABRIEL) ; boviquinone-3 (hélvéticone), boviquinone-4 (bovinone) ; diboviquinone-3, 4 ; méthylène diboviquinone-3,3 et acide xérocomique (BEAUMONT et coll., 1971 ; STEGLICH et coll., 1971).

Gomphidius (Chroogomphus) helveticus :

carpophore : acide xérocomique (GABRIEL) ; boviquinone-3, boviquinone-4 et acide xérocomique (STEGlich et Coll., 1971).

Suillus (Boletinus) cavipes :

carpophore : acide variéatique (GABRIEL).

Suillus (Suillus) aeruginascens (= viscidus) :

carpophore : acide variéatique (GABRIEL) ; grévillines B et C, variégatorubine (B.B.K., 1975).

Suillus (Suillus) aeruginascens var. bresadolae :

carpophore : grévilline A (B.B.K., 1975).

Suillus (Suillus) tridentinus :

carpophore : Grévillines A, B, C (STEGlich et coll., 1972), tridentoquinone (BESL et coll., 1975) ;

mycélium : acide xérocomique (BRESINSKY, 1974).

Suillus (Suillus) grevillei (= elegans) :

carpophore : grévillines A, B, C (STEGlich et coll., 1972) ; trihydroxy-3', 4', 4 pulvnone, pigment A, pigment B₁ et C₂ (précurseur de l'acide théléphorique), acide et aldéhyde protocatéchique ; acide théléphorique dans la var. *badius* (EDWARDS et GILL, 1973 et 1975) ;

mycélium : acide xérocomique (BRESINSKY, 1974).

Suillus (Suillus) flavidus :

carpophore : grévilline D (BRESINSKY, 1974) ;

mycélium : acides atromentique et xérocomique, grévillines (BRESINSKY, 1974).

Suillus (Suillus) sibiricus :

carpophore : grévilline D (BRESINSKY, 1974).

** BESL, BRESINSKY et KRONAWITTER, 1975 = B.B.K., 1975.

- Suillus (Suillus) luteus* :
carpophore : acide variégaétique (traces ; GABRIEL) ; gréviline D (BESL et coll., 1974).
mycélium : acide xérocomique et grévillines (BRESINSKY, 1974).
- Suillus (Suillus) granulatus* :
carpophore : ni acide variégaétique, ni acide xérocomique (GABRIEL).
- Suillus (Suillus) plorans* :
carpophore : acide variégaétique et variégatorubine (BRESINSKY, 1974) ; acides atromentique et xérocomique (B.B.K., 1975) ;
mycélium : acides atromentique et xérocomique (BRESINSKY, 1974).
- Suillus (Suillus) placidus* :
carpophore : acide variégaétique et traces de xérocomique (GABRIEL) ; grévillines C et D (BESL et coll., 1974) ;
mycélium : acides atromentique et xérocomique (BRESINSKY, 1974).
- Suillus (Suillus) collinitus* :
carpophore : gréviline D (B.B.K., 1975).
- Suillus (Suillus) bovinus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL) ; boviquinone-4, diboviquinone-4 ; méthylène diboviquinone, atromentine et acide variégaétique (MINAMI et coll., 1968 ; BEAUMONT et coll., 1968 ; BEAUMONT et EDWARDS, 1969, 1971) ; variégatorubine (BRESINSKY, 1974) ;
mycélium : acides variégaétique et xérocomique, variégatorubine (BRESINSKY, 1974).
- Suillus (Suillus) variegatus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL) ; acides variégaétique et variégatorubine (BEAUMONT et coll., 1968 ; BRESINSKY, 1974) ;
mycélium : acide xérocomique (BRESINSKY, 1974).
- Suillus (Chalciporus) piperatus* :
carpophore : acides variégaétique et xérocomique (GABRIEL) ; variégatorubine, acides atromentique, variégaétique et xérocomique (STEGELICH et coll., 1970 ; BRESINSKY, 1974) ;
mycélium : acide xérocomique (BRESINSKY, 1974).
- Boletus (Gyrodon) lividus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL) ;
mycélium : acide xérocomique (B.B.K., 1975).
- Boletus (Phylloporus) rhodoxanthus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL).
- Boletus (Xerocomus) subtomentosus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL).
- Boletus (Xerocomus) chrysenteron* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL) ; acides variégaétique, xérocomique, atromentique et chloroxérocomique, variégatorubine (STEGELICH et coll., 1968 et 1970).
- Boletus (Xerocomus) parasiticus* :
carpophore : acides variégaétique (traces) et xérocomique (GABRIEL).
- Boletus (Xerocomus ou Boletus ?) pulverulentus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL).
- Boletus (Boletus) edulis* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL).
- Boletus (Boletus) reticulatus* :
carpophore : acide variégaétique (GABRIEL).

- Boletus (Boletus) pinicola* :
carpophore : acide variégatique (GABRIEL).
- Boletus (Boletus) calopus* :
carpophore : acide variégatique (GABRIEL ; STEGLICH et coll., 1968).
- Boletus (Boletus) appendiculatus* :
carpophore : acide variégatique (GABRIEL, BEAUMONT et coll., 1968).
- Boletus (Boletus) fechtneri* :
carpophore : acides variégatique, xérocémique et variégatorubine (B.B.K., 1975).
- Boletus (Boletus) rubellus* :
carpophore : variégatorubine (EDWARDS et GILL, 1973).
- Boletus (Boletus) luridus* :
carpophore : acide variégatique (GABRIEL) ; acide xérocémique (B.B.K., 1975) ; variégatorubine (STEGLICH et coll., 1970).
- Boletus (Boletus) satanas* :
carpophore : acides variégatique et xérocémique ; variégatorubine (B.B.K., 1975).
- Boletus (Boletus) purpureus (= rhodoxanthus)* :
carpophore : variégatorubine (STEGLICH et coll., 1970).
- Boletus (Boletus) erythropus* :
carpophore : acides variégatique et xérocémique (GABRIEL) ; acides variégatique et xérocémique, variégatorubine (BEAUMONT et coll., 1968 ; STEGLICH, 1975).
- Boletus (Boletus) junquilleus* :
carpophore : acide xérocémique (B.B.K., 1975).
- Boletus (Boletus) impositus* :
carpophore : acides variégatique, xérocémique et variégatorubine (B.B.K., 1975).
- Boletus (Leccinum) scaber* :
carpophore : trihydroxy-3, 4, 5 benzaldéhyde et acide dihydroxy-3, 4 cinnamique (EDWARDS et ELSWORTHY, 1967).
- Boletus (Leccinum) aurantiacus* :
mycélium : acide atromentique et gyroporine (BRESINSKY, BESL et STEGLICH, 1974).
- Gyroporus cyanescens* :
carpophore : gyrocyanine et gyroporine (BESL et coll., 1973).
- Strobilomyces floccopus* :
carpophore : L-dihydroxy-3, 4 phénylalanine (Dopa) (STEGLICH et ESSER, 1973).

D. — INTERET TAXINOMIQUE DE LA CONNAISSANCE DES CONSTITUANTS CHIMIQUES.

1°) Le sectionnement du genre *Paxillus*.

La chimie confirme la valeur du classement de nos *Paxillus* en deux sous-genres, tel qu'ont conduit à le réaliser les caractères microscopiques. En effet l'atromentine caractérise les *Tapinella* alors que l'involutine caractérise les *Paxillus* proprement dits.

2°) Le sectionnement du genre *Gomphidius*.

Les deux sous-genres que conduisait à distinguer la coloration de la chair piléique sont, aussi, bien définis chimiquement. Les boviquinones singularisent

le sous-genre *Chroogomphus*, l'acide atromentique et le trihydroxy-1, 2, 4 benzène le sous-genre type.

3°) Le sectionnement des Boléales, autres que les *Paxillus* et les *Gomphidius*, vu par le Chimiste.

a. — *Boletaceae* dont le carpophore contient de la gyrocyanine.

Dans l'état actuel de nos connaissances, le seul Bolet qui soit dans ce cas est *Gyroporus cyanescens*, ce qui accentue l'originalité du genre *Gyroporus*.

b. — Genres et sous-genres de *Boletaceae* ne comprenant aucune espèce produisant les acides variégatique ou xéromique dans le carpophore.

D'après les recherches de GABRIEL, sont dans ce cas : les genres *Gyroporus* et *Strobilomyces*, ainsi que les sous-genres *Leccinum*, *Porphyrellus* et *Tylophilus* du genre *Boletus* ; il est à noter que même *B. (Leccinum) nigrescens*, qui s'écarte des autres *Leccinum* par la couleur jaune de ses tubes, ne renferme ni acide variégatique ni acide xéromique dans son carpophore.

On remarquera que l'ensemble de ces genres et sous-genres correspond à l'ensemble *Tephroleuci* de FRIES.

c. — Genres et sous-genres de *Boletaceae* dont certaines espèces au moins produisent de l'acide variégatique dans le carpophore.

Ayant étudié des *Boletus* des sous-genres *Gyrodon* (*B. lividus*), *Phylloporus* (*B. rhodoxanthus*), *Xerocomus* (4 espèces) et *Boletus* (9 espèces) GABRIEL a reconnu la présence d'acide variégatique dans le carpophore de toutes les espèces, qu'elles bleuissent ou non à la cassure.

Le genre *Suillus* est par contre manifestement hétérogène à ce point de vue. L'acide variégatique a été mis en évidence dans les carpophores de notre unique espèce du sous-genre *Boletinus* (*S. cavipes*) et dans ceux des espèces étudiées des sections *Bovini* (*S. bovinus* et *variegatus*) et *Piperati* (*S. piperatus*), sections qui ne comprennent que des espèces sans anneau et ne sont donc pas les plus typiques du genre tel que l'a défini son auteur GRAY.

Dans les sections *Granulati* et *Larigni* qui renferment, à côté d'espèces sans anneau, des espèces qui en possèdent un, la présence d'acide variégatique dans le carpophore est inconstante. Parmi les *Granulati*, l'acide variégatique a été facilement mis en évidence chez *S. placidus* par GABRIEL qui n'en a trouvé que des traces chez *S. luteus* et n'a pu en reconnaître chez *S. granulatus*.

Parmi les 4 *Larigni* étudiés, GABRIEL n'a détecté l'acide variégatique que chez *S. aeruginascens* (= *viscidus*) ; elle n'en a pas trouvé chez *S. grevillei* (= *elegans*), *S. flavidus* et *S. tridentinus*.

Le mycélium synthétise l'acide variégatique chez certains *Suillus* (*S. bovinus* et *S. tridentinus*), où il est accompagné d'acide xéromique ; ce dernier est peut-être un constituant constant du mycélium des *Suillus* où BRESINSKY l'a signalé chez les 9 espèces étudiées, réparties dans 4 sections du genre.

d. — Bolets à grévillines.

Dans l'état actuel de nos connaissances, le genre *Suillus* est le seul des genres de *Boletaceae* à renfermer des espèces produisant des grévillines dans le carpophore. Les grévillines n'ont été signalées, à ce jour, que chez certaines espèces des sections *Granulati* (grévilline D, parfois en outre C) et *Larigni* (pas de grévilline D, mais B et C et souvent en outre A) ; il n'a pas été fait mention de grévillines chez des *Bovini* et *Piperati*, sections qui se rapprochent des *Boletus* par l'absence d'anneau.

Si le genre *Suillus* est remarquable par l'inconstance de la présence d'acide variéatique dans le carpophore, il semble donc l'être également par l'inconstance de la présence de grévillines.

La présence de grévillines dans le carpophore n'exclue pas celle de l'acide variéatique, comme le montrent les carpophores de *S. placidus* d'où l'on a extrait à la fois des grévillines, de l'acide variéatique et des traces d'acide xéromique. Dans quelques *Suillus* on a trouvé des grévillines à la fois dans le carpophore et le mycélium ; ainsi chez *S. flavidus* et *S. luteus*, où elles sont accompagnées d'acide xéromique.

e. — Bolets à boviquinones.

Dans l'ensemble des *Boletaceae* porées, les boviquinones n'ont été signalées, à ce jour, que chez deux *Suillus*, *S. bovinus* et *S. tridentinus*, qui appartiennent à deux sections différentes du genre ; ceci parle encore en faveur de l'idée que *Suillus* peut être considéré comme un genre.

4°) Différences et ressemblances chimiques entre les *Boletaceae* lamellées que sont les *Gomphidius* et les *Boletaceae* porées.

a. — Différences.

Très largement répandu dans le carpophore des *Boletus*, et à un moindre degré des *Suillus*, l'acide variéatique n'a jamais été décelé chez les *Gomphidius*. Chez *G. glutinosus* l'acide variéatique est remplacé par un isomère asymétrique — également tétrahydroxylé — l'acide gomphidique.

b. — Ressemblances.

L'acide xéromique, isolé du carpophore de quelques Bolets, a été décelé dans le carpophore de 4 espèces de *Gomphidius*, dont 2 *Chroogomphus* et 2 *Gomphidius* proprement dits.

Lorsqu'il y a de l'acide xéromique dans le carpophore d'un Bolet, il est peut-être toujours accompagné d'acide variéatique, du moins est-ce le cas pour les espèces examinées de ce point de vue (*Boletus erythropus*, *B. chrysenteron*, *B. parasiticus*, *Suillus placidus* et *S. piperatus*). Mais il faut reconnaître que, dans le mycélium de 7 espèces de *Suillus*, on a trouvé de l'acide xéromique non accompagné d'acide variéatique, donc comme dans le carpophore des *Gomphidius*.

L'existence de boviquinones, à la fois chez certains *Gomphidius* (les *Chroogomphus*) et chez 2 *Suillus* (*S. bovinus* et *S. tridentinus*) accentue les ressemblances entre les *Gomphidius* et certaines *Boletaceae* porées.

5°) Différences et ressemblances chimiques entre *Boletaceae* et *Paxillaceae*.

a. — Différences.

L'absence générale d'acide variéatique et d'acide xéromique au niveau du carpophore des *Paxillaceae* constitue une différence fondamentale entre Paxilles et Bolets.

Par ailleurs, et inversement, l'involutine de *Paxillus involutus* n'a pas été retrouvée chez les Bolets.

b. — Ressemblances.

Si on n'a pas trouvé d'acide xéromique dans le carpophore des *Paxillaceae*, on a reconnu sa présence dans le mycélium des 2 espèces de Paxilles du sous-genre *Tapinella* que sont *Paxillus panuoides* et *P. atrotomentosus*. L'acide

variégatique et la variégatorubine, si répandus chez les Bolets, ont même été signalés récemment dans le mycélium de *P. atrotomentosus* *.

L'atromentine est presque caractéristique des *Paxillus* du sous-genre *Tapinella*, car elle n'existe pas chez *Paxillus involutus* et n'a été signalée, au niveau des *Boletaceae*, que chez *Suillus bovinus*. Dans ces 3 espèces elle n'a été détectée que dans le carpophore ; on ne l'a pas trouvée dans le mycélium des *Paxillus* et on n'a pas analysé le mycélium de *S. bovinus*.

Dans le mycélium des *Tapinella* l'atromentine, inexistante, est remplacée par l'acide atromentique, lequel ne se rencontre pas dans le carpophore. Cet acide atromentique apparaît beaucoup plus répandu chez les *Boletaceae* que l'atromentine. En effet si on l'a trouvé dans le mycélium de 3 *Suillus*, on l'a aussi rencontré dans le carpophore de 2 *Gomphidius* et de 2 *Suillus* ; chez les *Boletaceae* l'acide atromentique n'est donc pas limité au mycélium comme il l'est chez les *Tapinella*. Il est remarquable de constater que dans le genre *Gomphidius* les acides tétroniques se trouvent déjà dans le carpophore mais seulement à la base du pied.

L'acide atromentique est souvent accompagné d'acide xéromique, aussi bien dans le mycélium que dans le carpophore ; il est parfois accompagné en outre d'acide variégatique et de variégatorubine, ainsi dans le carpophore de *Suillus piperatus* et de *S. plorans* et dans le mycélium de *Paxillus atrotomentosus*.

CONCLUSIONS

Les récentes acquisitions mycochimiques que nous venons d'évoquer au niveau des Bolétales, bien que peut-être plus particulièrement spectaculaires ici, ne se limitent pas, bien sûr, à ce groupe puisque des progrès parallèles ont été obtenus dans d'autres grands taxons d'Ascomycètes et de Basidiomycètes.

Soulignons tout de suite que c'est grâce à l'apport de techniques hautement perfectionnées que constituent les différentes formes de chromatographie (colonne, papier, couche mince, phase gazeuse et maintenant haute pression) ainsi que les différents types d'analyse spectrométrique (uv-visible, infra-rouge, masse, résonance magnétique nucléaire et diffraction par rayons X) que les progrès sensibles de ces dix dernières années ont été enregistrés.

Notons aussi que les analyses chimiques ont été orientées, guidées, par des préoccupations d'ordre systématique et nul doute, qu'en retour, les données chimiques constituent aujourd'hui et constitueront plus encore demain des éléments décisifs que le Systématicien ne pourra plus ignorer.

Si les Bolétales renferment très certainement encore des pigments non reconnus, il semble bien que ces derniers devront se situer en majorité dans un des groupes chimiques identifiés dans cet ordre : terphénylquinones, acides tétroniques, diphénylcyclopenténones, gréwillines, polyisoprénylquinones.

Parmi tous ces groupes, les terphénylquinones comme l'atromentine, si abondante sous forme de leuco-dérivé dans les carpophores de *P. atrotomentosus* se situent en début de chaîne biosynthétique. Or il est remarquable de constater l'abondance d'atromentine au niveau des Paxilles, genre considéré comme le plus primitif des Bolétales chromosporées.

Contrairement à ce qui se passe pour des familles entières de Champignons

* De même *Hygrophoropsis aurantiaca*, dont la pigmentation (vacuolaire) du carpophore n'est pas encore connue, synthétise-t-il, au niveau du mycélium, les mêmes pigments (acides atromentique, xéromique, variégatique et variégatorubine) que *P. atrotomentosus*.

— comme par exemple au niveau des Ascomycètes où les carpophores des *Aleuriaceae* vivement colorés par des caroténoïdes donnent un mycélium parfaitement blanc — le mycélium de nombreuses Bolétales s'avère capable de synthétiser des pigments. On peut donc comparer la pigmentation des carpophores avec celle des mycéliums correspondants : bien que reliés biogénétiquement les composés élaborés dans l'un et l'autre cas peuvent varier sensiblement, et nous en avons vu plus haut des exemples au niveau des *Paxillus panuoides* et *P. atrotomentosus* comme des *Suillus tridentinus* et *S. grevillei*.

Les résultats obtenus par GAYLORD et coll. (1970-1971) au niveau des *Paxillaceae* puis par BRESINSKY (1974) pour les *Boletaceae* soulignent tout l'intérêt de l'étude des pigments mycéliens : sur 24 cultures d'espèces appartenant aux *Paxillaceae*, *Gomphidiaceae*, *Boletaceae* et *Rhizopogonaceae*, 21 d'entre elles produisent des acides hydroxypulvinique alors qu'aucune des 53 autres espèces choisies en dehors des familles précitées n'est capable d'une telle synthèse.

Si le Mycologue peut encore regretter la relative pauvreté des résultats mycochimiques, on peut cependant espérer que les résultats fondamentaux qui viennent d'être réalisés seront exploités par les Systématiciens, notamment ceux à orientation chimiotaxinomique. En effet, à partir des structures de base et avec l'aide de substances de référence, il est possible de procéder à un travail beaucoup plus fouillé relatif à un grand nombre d'espèces : des résultats nouveaux devraient alors s'accumuler rendant ainsi moins aléatoires les considérations chimiotaxinomiques.

Enfin, les observations cytologiques, rassemblées dans la troisième partie de ce travail sont la base d'une connaissance cytochimique plus précise de l'appareil reproducteur des Bolets.

V. — EN MARGE DES BOLETALES TYPIQUES.

Sous ce titre nous évoquerons brièvement quelques genres d'Homobasidiés sans tubes, chez lesquels ont été détectés certains des principes chimiques définis plus haut chez les Boletales.

Parmi les champignons pourvus de lames et d'un stipe, nous n'avons à citer que le genre *Omphalotus*, dont le type est le Pleurote de l'Olivier ; Dans le mycélium en culture de cette espèce BRESINSKY signale de l'acide atromentique, comme dans *Hygrophoropsis aurantiaca* et dans beaucoup de Bolets, et la Grévilline B, comme dans *B. (Leccinum) aurantiacus*. La présence de ces composés indiquerait-elle une affinité des *Omphalotus* avec les Boletales, par l'intermédiaire des *Hygrophoropsis* par exemple ? Il est encore trop tôt pour se prononcer de façon définitive sur ce point ; on peut toutefois rappeler que, dans les ouvrages de vulgarisation, on a souvent mis en garde les Mycophages contre des confusions possibles entre la Fausse Chanterelle, comestible, et le Pleurote de l'Olivier, toxique.

D'autres champignons dans lesquels ont été détectés des substances identifiées d'abord chez les Bolets ou les Paxilles, s'en écartent beaucoup à première vue par l'absence de stipe, de tubes et de lames.

Tels sont par exemple les *Rhizopogon*, champignons dont les basides tapissent la surface de logettes creusées dans l'intérieur du carpophore et sans communication avec l'extérieur ; les *Rhizopogon* sont donc des Gastéromycètes et non des Hyménomycètes.

Le carpophore des *Rhizopogon*, qui est plus ou moins enfoui (hypogé), est de forme très simple, globuleuse ou irrégulière ; la coupe montre, à l'intérieur

du péricidium, enveloppe continue et d'épaisseur égale, la gleba, région dans laquelle sont creusées les logettes évoquées à l'instant, qui occupe la majeure partie du volume du carpophore et a même forme générale que lui. Les spores rappellent quelque peu celles de plusieurs Bolets à spores lisses par leur forme générale plus ou moins étroitement elliptique et par leur couleur, pâle, mais teintée d'olive ou de vert-jaune. La gleba, d'abord blanche, devient jaune olive ou jaune verdâtre au fur et à mesure que les spores mûrissent.

Il est intéressant de rappeler que THAXTER a récolté une forme anormale d'un Bolet à anneau (*Boletinus decipiens* Peck) qui, au lieu de produire des tubes réguliers à la face inférieure du chapeau, produit des logettes irrégulières en labyrinthe; ces carpophores anormaux, en forme de poire, ne s'ouvrent pas contrairement à ceux de la forme normale; ils sont donc de type Gastéromycète et non de type Hyménomycète comme le sont ceux de la forme normale. La comparaison avec les vrais Gastéromycètes permet de conclure que le chapeau du Bolet correspond au péricidium des Gastéromycètes et que l'ensemble creusé de cavités tapissées par l'hyménium correspond à leur hyménophore. L'une des différences morphologiques essentielles entre un carpophore de *Rhizopogon* et un carpophore anormal du Bolet réside dans le fait que, chez ce dernier, la gleba entoure un axe stérile, correspondant au sommet du stipe. Cette différence s'estompe dans un genre de Gastéromycète voisin des *Rhizopogon*, où la gleba entoure un axe stérile que l'on appelle columelle et qui correspond évidemment au sommet du stipe du Bolet.

Les liens entre *Boletales* et *Rhizopogonaceae* semblent donc relativement étroits, comme l'ont souligné BUCHOLZ, R. HEIM et G. MALENÇON. SINGER fait toutefois remarquer que, dans la forme gastéroïde du Bolet, comme dans sa forme normale et d'ailleurs chez tous les Hyménomycètes, les spores ont une symétrie bilatérale, alors que chez les vrais Gastéromycètes les spores sont à symétrie axiale. Mais cette différence est sans doute liée au fait que chez les Gastéromycètes les spores ne sont pas projetées.

Le chimisme rapproche également les *Rhizopogon* des *Boletales*; on a en effet trouvé dans des cultures de *Rhizopogon* de l'atromentine, de l'acide atromentique et de la variéatorubine.

STEGELICH et coll. (*Z. Naturforsch.* 32 c, 46, 1977) viennent de publier leurs résultats relatifs à l'analyse chimique de *Chamonixia caespitosa* (Gastéromycète), champignon connu pour son virage au bleu après cassure. Outre la gyrocyanine et la gyroporine, substances déjà connues par ailleurs, ces auteurs isolent et caractérisent une nouvelle molécule, la chamonixine (λ max., MeOH: 275 (16000), 252 (23400), 225 (22800) nm; cette substance dissoute dans l'eau du robinet en présence de ferricyanure donne une coloration violette. La chamonixine correspond à la gyrocyanine réduite en 4 (c'est-à-dire au niveau du carbonyle en α de l'OH énolique).

Selon STEGLICH et coll., une telle découverte est un fort argument chimio-taxinomique pour relier *Chamonixia* aux *Bolétales*.

L'acide xéromique a été découvert dans les cultures de *Coniophora puteana*, un champignon morphologiquement encore beaucoup plus éloigné des *Boletales* typiques, puisque, dans le genre *Coniophora*, l'hyménium tapisse une surface unie ou relevée de tubercules irréguliers d'un carpophore entièrement résupiné, en forme de croûte étalée, le plus souvent sur le bois mort. Il est difficile de se prononcer sur la signification systématique de cette découverte. Mais on peut remarquer que, par la coloration de leurs spores, qui sont par exemple jaunes, ocre-olive ou brun olivacé, les *Coniophora* ne sont pas

sans rappeler les Bolets. D'ailleurs la coloration des spores les éloigne de la plupart des Champignons qui ont même allure générale, c'est-à-dire un carpophore résupiné, à hyménium plus ou moins uni. Cette coloration rapproche cependant le genre *Coniophora* du genre *Serpula* (= *Gyrophana*), qui n'en diffère que par le fait que l'hyménium tapisse une surface relevée de plis qui peuvent délimiter des alvéoles largement poriformes.

Département de Biologie Végétale et Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 44.
Université de Lyon I, 43, bd du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne (France).

BIBLIOGRAPHIE

- ASAHINA H. et SHIBATA S. — Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCIV. Mitteil. : über das vorkommen der Thelephorsäure in den Flechten. *Chem. Ber.*, 72, 1 531-1 533, 1939.
- VON ARDENNE R. et STEGLICH W. — 1,2,4 - trihydroxybenzol, ein charakteristischer Inhaltsstoff von Gomphidius (Boletales). *Z. Naturforsch.* 29 c, 446, 1974.
- BEAUMONT P.-C. et EDWARDS R.L. — Constituents of the Higher Fungi. Part XI. Boviquinone -3 (2,5 - Dihydroxy - 3 - farnesyl - 1,4 - benzoquinone), Diboviquinone - 3,4, Methylene diboviquinone - 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)*, 2 582-2 585, 1971.
- BEAUMONT P.-C. et EDWARDS R.L. — Constituents of Higher Fungi. Part IX. Bovinone, 2,5 - Dihydroxy - 3 - geranyl - 1,4 - benzoquinone from *Boletus (Suillus) bovinus* (Linn. ex Fr.) Kuntze. *J. Chem. Soc. (C)*, 2 398-2 403, 1969.
- BEAUMONT P.-C., EDWARDS R.L. et ELSWORTHY G.C. — Constituents of the Higher Fungi. Part VIII. 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)*, 2 968-2 974, 1968.
- BESL H., BRESINSKY A. et KRONAWITTER I. — Notizen über Vorkommen und systematische Bervertung von Pigmenten in Höheren Pilzen. *Zeitschr. F. Pilzkunde*, 41, 81-98, 1975.
- BESL H., BRESINSKY A., STEGLICH W. et ZIFFEL K. — Über Gyrocyanin, das blauende Prinzip des Kornblumenröhrlings (*Gyroporus cyanescens*) und eine oxidative Ringverengung des Atromentins. *Chem. Ber.*, 106, 3 223-3 229, 1973.
- BESL H., MICHLER I., PREUSS R. et STEGLICH W. — Grevillin D, der Hauptfarbstoff von *Suillus granulatus*, *S. luteus* und *S. placidus* (Boletales). *Z. Naturforsch.*, 29 c, 784-786, 1974.
- BESL H., HECHT H. J., LUGER P., PASUPATHY V. et STEGLICH W. — Tridentochinon, ein (13) (3,6) Benzofuranophan aus *Suillus tridentinus* (Boletales). *Chem. Ber.*, 108, 3 675-3 691, 1975.
- BRESINSKY A. — Zur Frage der Taxonomischen relevanz Chemischer Merkmale Bei Höheren Pilzen. *Trav. Myc. déd. à R. KÜHNER. Bull. spec. Soc. Lin. Lyon*, 43, 61-84, 1974.
- BRESINSKY A., BESL H. et STEGLICH W. — Gyroporin und Atromentinsäure aus *Leccinum aurantiacum* Kulturen. *Phytochem.*, 13, 271-272, 1974.
- BRESINSKY A. et REENSCHMID A. — Pigmentmerkmale, Organisationstufen und systematische Gruppen bei Höheren Pilzen. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.*, 84, 313-329, 1971.
- EDWARDS R.L. et ELSWORTHY G.C. — Variegatic Acid, a new Tetronic Acid responsible for the Blueing Reaction in the fungus *Suillus (Boletus) variegatus* (Swartz ex Fr.). *Chem. Com.*, 373-374, 1967.
- EDWARDS R.L. et ELSWORTHY G.C. — Constituents of the higher Fungi. Part V. The phenolic Constituents of *Boletus (Leccinum) scaber* (Bull. ex Fr.) Gray. *J. Chem. Soc. (C)*, 410-411, 1967.
- EDWARDS R.L., ELSWORTHY G.C. et KALE N. — Constituents of the Higher Fungi. Part IV. Involutin, a Diphenylcyclopentenone from *Paxillus involutus* (Oeder ex Fries). *J. Chem. Soc. (C)*, 405-409, 1967.
- EDWARDS R.L. et GILL M. — Constituents of the Higher Fungi. Part XII. Identification of involutin as (-) - cis - 5 - (3,4 - dihydroxyphenyl - 3,4 - dihydroxy - 2 (4 - hydroxyphenyl) - cyclopenten - 2 - enone and Synthesis of (±) - cis - Involutin Trimethyl Ether from Isoxerocomic Acid Derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1 529-1 537, 1973.
- EDWARDS R.L. et GILL M. — Constituents of Higher Fungi. Part XIV. 3', 4' 4 - Trihydroxypulvinone, Thelephoric Acid, and Novel Pyrandione and Furanone Pigments from *Suillus grevillei* (Klotzsch) Sing. (*Boletus elegans*) (Schum. per Fries) *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1 921-1 929, 1973.

- EDWARDS R. L. et GILL M. — Constituents of the Higher Fungi. Part XV. 3 - (3,4 - Dihydroxyphenyl) - 2,7,8 - trihydroxydibenzofuran - 1,4 - dione, a Precursor of Thelephoric Acid from the Fungus *Suillus grevillei* (Klotsch) Sing. (*Boletus elegans*) Schum. per Fries. *J. Chem. Soc. Perkin I.*, 351-354, 1975.
- GABRIEL M. — Contribution à la Chimiotaxinomie des Agaricales. Pigments des Bolets et des Cortinaires. Thèse, Lyon, 70 p., 1965.
- GAYLORD M. C. et BRADY L. R. — Comparison of Pigments in Carpophores and Saprophytic cultures of *Paxillus panuoides* and *Paxillus atrotomentosus*. *J. Pharm. Sci.*, 60, 1503-1508, 1971.
- GAYLORD M. C., BENEDICT R. G., HATFIELD G. M. et BRADY L. R. — Isolation of Diphenyl-Substituted Tetriconic Acids from Cultures of *Paxillus atrotomentosus*. *J. Pharm. Sci.*, 59, 1419-1423, 1970.
- GRIPENBERG J. — Fungus Pigments. XII. The Structure and synthesis of thelephoric Acid. *Tetrahedron*, 10, 135-143, 1960.
- KHANNA J., MALONE M. H., EULER K. L. et BRADY L. R. — Atromentin, Anticoagulant from *Hydnellus diabolus*. *J. Pharm. Sci.*, 54, 1016-1020, 1965.
- KÖGL F. et BECKER H. — Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. VI. Die Konstitution des Atromentins. *Lieb. Ann. Chem.*, 465, 211-242, 1928.
- KÖGL F. et POSTOWSKY J. J. — Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. I. über das Atromentin. *Lieb. Ann. Chem.*, 440, 19-35, 1924.
- KÖGL F., ERXLEBEN H. et JANECKE L. — Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IX. Die Konstitution der Thelephorsäure. *Ann. Chem.*, 482, 105-119, 1930.
- MAASS W. S. G. et NEISH A. C. — Lichen Substances. II. Biosynthesis of Calycin and pulvinic dilactone by the Lichen, *Pseudocyphellaria crocata*. *Canad. J. Bot.*, 45, 59-72, 1967.
- MINAMI K., ASAWA K. et SAWADA M. — The structure of Aminetone. *Tetrahedron Lett.*, 49, 5067-5070, 1968.
- MOSBACH K. — On the biosynthesis of Lichen Substances. Part 2. The pulvinic acid derivative vulpinic acid. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 17, 363-367, 1964.
- SAWADA M. — Distribution of Thelephoric Acid in Fungi. *J. Japan. Forest. Soc.*, 34, 110-113, 1952.
- SAWADA M. — Distribution of Thelephoric Acid in Fungi. *Nipp. Ring. Kaish*, 40, 195-197, 1958.
- STEGLICH W. — The biosynthesis of Fungal Quinones. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.*, 353, 124-125, 1972.
- STEGLICH W. — Pilzfarbstoffe. *Chemie in unserer Zeit.*, 9, 117-123, 1975.
- STEGLICH W., BESL H. et ZIFFEL K. — Pilzpigmente. XIX. Festlegung der Struktur von Pulvinsäuren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. *Z. Naturforsch.*, 29 b, 96-98, 1973.
- STEGLICH W., BESL H. et PROX A. — Zur Struktur der Grevilline, neuartiger pigmente aus dem Galdröhrling, *Suillus grevillei* (Boletaceae) *Tetrahedron Lett.*, 48, 4895-4898, 1972.
- STEGLICH W., ESSER F. et PILS I. — Helveticon, ein Benzochinon-Derivat vom Bovinon-Typ aus *Chroogomphus helveticus* und *Ch. rutilus*. *Z. Naturforsch.*, 26 b, 336-338, 1971.
- STEGLICH W., FURTNER W. et PROX A. — Neue-Pulvinsäure-Derivate aus *Xerocomus chrysenteron* (Bull. ex St Amans) Quel. und Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Anthrachinonpigmenten bei Boletaceen. *Z. Naturforsch.*, 23 b, 1044-1050, 1968.
- STEGLICH W., FURTNER W. et PROX A. — Variegatorubin, ein oxydation produkt der variegatsäure aus *Suillus piperatus* (Bull. ex Fr.) O. Kuntze und anderen Boletaceen. *Z. Naturforsch.*, 25 b, 557-558, 1970.
- STEGLICH W. et PREUSS R. — L-3,4-Dihydroxyphenylalanine from carpophores of *Hygrocybe conica* and *H. ovina*. *Phytochem.*, 14, 1119, 1975.
- SULLIVAN G., BRADY L. R. et TYLER V. E. — Occurrence and Distribution of Terphenylquinones in *Hydnellum* species. *Lloydia*, 30, 84-90, 1967.
- SULLIVAN G. et GUESS W. L. — Atromentin: a smooth muscle stimulant in *Clitocybe subilludens*. *Lloydia*, 32, 72-75, 1969.
- WILHOLM R. J. et MOORE H. W. — Dimethylsulfoxide-Acetic anhydride oxidative Rearrangements of Hydroxyterphenylquinones. A possible Biosynthetic Model. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 6152-6158, 1972.
- THÖRNER W. — Über den im *Agaricus atrotomentosus* vorkommenden chinoartigen Körper. *Ber. Chem. Gesellsch.*, 12, 1960-1965, 1879.
- ZOPF W. — Ueber Pilzfarbstoffe. *Bot. Zeit.*, 5, 68-82, 1889.