

Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.)

von

Dr. **Wilhelm Heinisch** und Dr. **Julius Zellner**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

Die eigentümlichen und bisher nicht aufgeklärten Verschiedenheiten, welche zwischen dem natürlichen und dem künstlichen Muscarin bestehen, haben uns veranlaßt, das Studium des ersteren in Angriff zu nehmen. Da nun aus der einschlägigen Literatur hervorgeht, daß eine wesentliche Schwierigkeit darin liegt, das im Fliegenpilze nur in geringer Menge vorkommende und mühsam isolierbare Muscarin in genügender Menge darzustellen, so haben wir bedeutende Quantitäten des Rohmaterials angekauft und in Arbeit genommen, um eine genauere Untersuchung des Muscarins zu ermöglichen. Bei dieser Gelegenheit gelangten wir natürlich auch in den Besitz größerer Mengen der anderen im Fliegenpilze enthaltenen Stoffe und glaubten auch die Untersuchung dieser in den Kreis unserer Betrachtung ziehen zu sollen, umso mehr als Vorversuche ergeben hatten, daß auf diesem verhältnismäßig wenig erforschten Gebiete der Pilzchemie noch eine Fülle interessanter Tatsachen festzustellen möglich ist.

In der vorliegenden ersten Mitteilung wollen wir über die Untersuchung der mineralischen und der in Petroläther löslichen Bestandteile des Fliegenpilzes berichten. Das Material stammte teils aus Obersteiermark (im Folgenden mit I bezeichnet) teils aus Südböhmens Granitgegend (II). 100 g der Pilze, gesammelt bei regenloser Witterung auf ziemlich

trockenem Waldboden, lieferten nach vollständigem Trocknen der dünn geschnittenen Stücke durch die Sonnenwärme 14 g trockenes Material. Dasselbe nahm jedoch nach längerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur wieder etwas Feuchtigkeit auf, so daß das Gewicht schließlich 14.9 g betrug. Mit solchem luftgetrockneten Material wurde die Untersuchung begonnen.

Es enthält:

	I	II
Feuchtigkeit bei 110° bestimmt	13.89%	15.44%
Daraus berechnet sich ein Wassergehalt		
der ursprünglichen Pilze	87.17%	87.40%

Da vollständige Analysen von Pilzaschen in nicht gar großer Zahl vorliegen,¹ so haben wir die quantitative² Untersuchung der Pilzasche nicht für überflüssig gehalten. Die Asche war in beiden Fällen von graugrüner Farbe und sehr hygroscopisch.

Der Aschengehalt betrug:

	I	II
Von der luftgetrockneten Substanz	6.88%	7.21%
Von der bei 110° getrockneten Substanz	7.98%	8.53%
Von den frischen Pilzen	1.02%	1.05%

100 Teile der Asche enthalten bei:

	I	II
K	44.00	41.10
Na	0.24	0.58
Mg	1.37	1.25
Ca	0.53	0.21
Al	2.46	1.26
Fe	0.12	0.06
Mn	Spur	Spur
PO ₄	23.13	20.77
SO ₄	3.08	2.46

¹ Cailletet, Compt. rend. 82, 1205. — Fritsch, Archiv d. Pharmazie 27, 193. — König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. II. Bd. p. 762.

² Eine qualitative Analyse der Fliegenpilzasche rührt von J. Kaiser (Dissert. Göttingen, 1862) her.

	I	II
Cl.....	6·88	6·41
SiO ₃ (in Na ₂ CO ₃ Lösliches).....	0·88	7·38
Unlösliches. Sand, Glimmer etz. ...	5·87	8·33
CO ₃ , O, Verlust.....	11·44	10·19

Der erhebliche Prozentsatz an unlöslichen Bestandteilen und an Kieselsäure rührt von den während des Wachstumes aus dem Boden emporgehobenen, an dem Pilzkörper klebenden und von ihm eingeschlossenen Bodenpartikelchen her. Li, F, H₃BO₃ konnten in der Asche nicht nachgewiesen werden.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir die Analyse II nach einem von uns teilweise modifizierten Verfahren ausgeführt haben, welches den Analysengang sehr vereinfacht und welches wir für die Analysen solcher Aschen als geeignet betrachten.

Die gewogene Probe wird mit HNO₃ zur Trockne gebracht, vom Unlöslichen und der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert. Hierauf wird im Filtrat die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise mit Ammonmolybdat gefällt; statt der nun folgenden recht umständlichen Abscheidung des Molybdäns haben wir das Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag mit NH₃ behandelt, wobei Fe (OH)₃ und Al (OH)₃ ausfallen, von den Hydroxyden abfiltriert und mit einem beträchtlichen Überschuß von Weinsäure versetzt. Durch Parallelversuche konnten wir uns überzeugen, daß auf diese Weise die Abscheidung von molybdänsaurem Calcium vermieden wird und daß es nun ganz einfach gelingt, das Ca mit NH₃ und (NH₄)₂C₂O₄ sowie im Filtrate das Mg wie gewöhnlich auszufällen.

Was die obigen Analysenergebnisse anbelangt, so bestätigen sie die auch bei anderen Pilzaschen gemachte Erfahrung, daß der Gehalt an Alkalien (in unserem Falle K) und Phosphorsäure sehr hoch, hingegen an Ca auffallend gering ist. Der Chlorgehalt ist bedeutend höher, als er sonst in Pilzen gefunden wurde.

Nach möglichster Zerkleinerung der zähen Pilzstückchen (wobei nach vielen mühsamen Versuchen sich am

besten eine Fleischschneidemaschine bewährte) wurde das Material mit Petroläther vom Siedepunkte 40 bis 70° durch 14 Tage in großen Flaschen digeriert. Der bräunlich gefärbte Auszug wurde filtriert, der Petroläther soweit als möglich am Wasserbade abdestilliert und der Rest des Lösungsmittels im Glycerinbade unter Einleiten von CO₂ bei 130° abgetrieben.

Der so erhaltene Extrakt enthält hauptsächlich Fett neben geringen Mengen brauner, harziger Bestandteile und einem ätherischen Öl von starkem, namentlich beim Erwärmen hervortretenden charakteristischen Geruch, wie er auch kochenden eßbaren Pilzen eigentümlich ist. Dieselben oder sehr ähnliche Riechstoffe sind also wohl in vielen Pilzen enthalten.

Die Menge des Fettes betrug 6% vom lufttrockenen Material oder 0·87% von den frischen Pilzen. Das Öl hat braune Farbe mit ganz schwach grünlicher Fluoreszenz. Es ist dünnflüssig und scheidet nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur einen kristallinischen Bestandteil ab. Quantitative Reaktionen an Pilzfetten sind, soweit uns bekannt, nur am Öle des Mutterkorns von Mjoën ausgeführt worden.¹ Für unsere Versuche haben wir das Öl samt seiner kristallinischen Ausscheidung verwendet. Es erstarrt bei 8 bis 9°. Der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene feste Körper schmilzt bei 42 bis 44°. Oberhalb dieser Temperatur ist das Fett vollkommen klar. Die von uns im Material I bestimmten Konstanten sind folgende:

Spez. Gew. bei 15°	0·9166
Brechungsexponent bei 20°	1·460 bis 1·470
Schmelzpunkt des Fettes	8 bis 9°
Verseifungszahl	227
Säurezahl	177
Jodzahl	82

¹ Archiv d. Pharm., 234, 278. Sonstige Literatur über Pilzfette: A. Zega, Chem. Zeitg., 1900, 285; R. Böhm, Chem. Zentralbl., 1885, 250; A. Zega, Chem. Zeitg., 1902, I, 10; Schrader, Schweiger's Journal, 33, 393; Fritsch, Chem. Zentralbl., 1889, I, 543; König l. c. p. 761.

Hegner'sche Zahl	97·93
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren	10°
Reichert-Meissel'sche Zahl	4·4

Beim Anblick dieser Zahlen fällt sogleich die außerordentlich hohe Säurezahl ins Auge. Aus derselben geht hervor, daß das Öl vorwiegend aus freien Fettsäuren besteht. Ob auch das Öl des frischen Pilzes so reich an freien Fettsäuren ist, oder ob die Abscheidung derselben erst bei längerer Aufbewahrung so wie beim Palmöl vor sich geht, können wir augenblicklich nicht entscheiden. Doch ist auch von einigen anderen Pilzfetten bekannt, daß sie freie Säure enthalten.¹

Da in dem Fette Phosphor nachgewiesen werden konnte — herrührend von einem Gehalte an Lecithin — so wurde zur annähernden Berechnung der Menge desselben eine Phosphorbestimmung ausgeführt.²

3·521 g Fett gaben 0·039 g $Mg_2P_2O_7 = 0·0108$ g P. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel eines Palmitinsäurelecithins $C_{40}H_{82}NPO_9$, ein Lecithingehalt von 7·42%.

Zufolge des hohen Gehaltes an freien Fettsäuren ist das Öl ungemein leicht verseifbar. Die aus der Seife abgetrennten Fettsäuren bilden eine Emulsion, aus welcher sie sich erst nach langem Erhitzen klar abscheiden.

Das Öl zeigt die Elaïdinreaktion in ausgezeichneter Weise.

Farbenreaktionen:

KOH, bräunliche Seife.

HNO_3 konz., keine Reaktion.

Königswasser, konz., hellgelbe Färbung.

Sirupdicke H_3PO_4 , keine Reaktion.

H_2SO_4 , S. G. 1·64, keine Reaktion.

¹ Gérard, Chem. Zentralblatt, 1891, I, 363; Riegel, Jahrbuch d. Pharmazie VII, 225.

² Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, IV., Aufl. 155.

Konz. H_2SO_4 . gibt eine tief rotbraune Färbung, welche mit Wasser in Gelbgrün umschlägt. Diese Reaktion rührt von einem Körper her, welcher im Fett nur in geringer Menge enthalten ist, hingegen im alkoholischen Auszuge sich reichlicher vorfindet und wahrscheinlich mit dem von Tanret im Mutterkorne aufgefundenen Ergosterin¹ identisch ist. Er besitzt nämlich den Fp. 154° und zeigt die Farbenreaktion des Ergosterins mit Schwefelsäure.

Zur weiteren Untersuchung des Fettes wurde zunächst der feste kristallinische Körper abgesaugt, auf Tonplatten getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er zeigte den konstanten Fp. 62° und erwies sich durch Aussehen und Löslichkeit als Palmitinsäure. Die Analyse des Mg-Salzes bestätigte dies.

0·476 g des Mg-Salzes lieferten 0·0355 g MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Mg $(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.....	4·48	4·49

Das abgesaugte flüssige Fett wurde nun mit Kalilauge verseift und die getrocknete Seife mit Äther behandelt, um unverseifbare Bestandteile auszuziehen. Wir haben dieselben teils wegen ihrer geringen Menge, teils wegen ihres wenig einladenden Aussehens nicht näher untersucht. Cholesterin ist nicht vorhanden, wohl aber kleine Mengen des oben erwähnten Körpers vom Fp. 154° . Die Kaliseife wurde hierauf in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Dann wurde das Filtrat von der Kalkseife mit Soda vom Ca befreit, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. In diesem Extrakte konnte nachgewiesen werden: Glyzerin, Cholin (Trimethylaminreaktion, Platindoppelsalz) und Buttersäure. Die niedrigeren Fettsäuren sind in so geringer Menge vorhanden, daß selbst bei der Verarbeitung großer Fettquantitäten nur Spuren davon nachgewiesen werden konnten.

¹ Chem. Zentralblatt, 1889, I, 421.

Die in Wasser unlöslichen Kalksalze wurden mit Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren geschmolzen, gewaschen und in die Bleisalze verwandelt. Dieselben wurden getrocknet und mit Äther extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die in Äther unlöslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Fettsäuren unter Zusatz von Tierkohle einigemale aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Das so erhaltene Produkt erwies sich durch Fp. 62° und sonstige Eigenschaften als Palmitinsäure. 0.415 g Salz lieferten 0.030 g MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Mg $(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.....	4.33	4.49

Daraus ergibt sich, daß von festen Fettsäuren nur Palmitinsäure vorhanden ist.

Die in Äther löslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt und die flüssigen Fettsäuren getrocknet. Sie sind ziemlich dunkel gefärbt. Ihre Untersuchung ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
Säurezahl .	201.3	198.5
Jodzahl...	88.9	90.07

Aus diesen Zahlen erhellt, daß keine Linolensäuren vorhanden sind, was sehr bemerkenswert ist, da die Pflanzenfette außer der Ölsäure fast stets mehrfach ungesättigte Säuren enthalten. Die Ölsäure beträgt etwa 90% vom Gesamtfett.

Das Fliegenpilzfett besteht also der Hauptsache nach aus freier Ölsäure sowie aus freier Palmitinsäure; ferner ist Lecithin vorhanden, kleine Mengen von Buttersäureglycerid, endlich minimale Quantitäten von Ergosterin und anderen unverseifbaren Bestandteilen.

Die Beschaffung und Verarbeitung großer Mengen getrockneter Fliegenpilze ist uns nur durch eine Subvention der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ermöglicht worden, welcher wir deshalb an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Zum Schlusse bitten wir die Fachgenossen, uns die Untersuchung des Ergosterins und Muscarins, welche voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, freundlichst überlassen zu wollen.
