

# Beiträge zur Chemie der Sclerodermeen

(II. Mitteilung)<sup>1</sup>

von

**Max Bamberger** und **Anton Landsiedl**.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie I. an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

## II. *Scleroderma aurantium* (Vaill., Pers.) Syn. *Scl. vulgare* (Horn).

Die in der Umgebung von Graz gesammelten, völlig ausgereiften und getrockneten Pilze wurden zerteilt und die Peridien sowohl als auch das Hymenium gesondert untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die ersteren fein gepulvert, mit Petroleumäther (Siedepunkt unter 100° C.) warm extrahiert und das Extrakt auf zirka ein Viertel seines ursprünglichen Volumens abdestilliert. Hierbei konnten in ziemlich reichlicher Menge weiße, nadel- und plättchenförmige, mit krümliger Substanz verunreinigte Kristalle erhalten werden, die, wie sich zeigte, der Hauptsache nach ein Gemenge cholesterinartiger Körper waren.

Die Abscheidung der beigemengten nicht kristallinischen Substanzen, insbesondere aber die Trennung der einzelnen Alkohole voneinander, war mit großen Schwierigkeiten verbunden und gelang uns auch nur teilweise, und zwar durch eine mühsame fraktionierte Kristallisation. Wir verfahren dabei wie folgt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 1109.

Die Kristallmasse wurde zuerst aus Aceton, dann aus Chloroform, in welchem dieselbe auch in der Wärme nur ziemlich schwer löslich war, umkristallisiert. Das beim Erkalten der Chloroformlösung zuerst sich ausscheidende Kristallgemenge (A) ergab nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton schöne, glasklare, rektanguläre Kristallplättchen, die bei der Schmelzpunktsbestimmung<sup>1</sup> im Kapillarröhrchen das folgende Verhalten zeigten.

### 1. Bestimmung im offenen Röhrchen.

Die Substanz, bei 163° in den Apparat eingeführt, beginnt bei 176° trübe zu fließen und ist erst bei 183·5° C. vollkommen klar geschmolzen.

### 2. Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen.

Die Substanz, bei 131° eingeführt, beginnt bei 185° merklich zu sintern und schmilzt bei 188° rasch und klar zusammen.

Die Substanz ist in Aceton, auch heißem, ziemlich schwer löslich, leichter löslich in Chloroform und noch leichter in Äther. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer löslich in kaltem. Aus allen diesen Lösungsmitteln in glasklaren, rektangulären dünnen Plättchen kristallisierend, welche den Cholesterinreagentien gegenüber das folgende Verhalten zeigen.

Bei der Liebermann - Burchard'schen Reaktion (Substanz + 3 *cm*<sup>3</sup> Chloroform + 10 Tropfen Essigsäureanhydrid + 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) tritt zuerst Gelb-, dann in wenigen Minuten, unter zunehmender grüner Fluoreszenz, über Gelbbraun und Braun, Rotbraunfärbung ein. Schüttelt man das Gemisch nach zirka 8 bis 10 Minuten langem Stehen mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser, so entsteht eine orangegelbe Emulsion, aus welcher sich die wässrige Lösung,

---

<sup>1</sup> Die Bestimmungen wurden im Landsiedl'schen Schmelzpunktsapparat (Chem. Zeitg. Cöthen 1905, p. 765) vorgenommen und die Wärmezufuhr hiebei so geregelt, daß in der Nähe des Schmelzpunktes die Temperatur in zirka 2 bis 3 Minuten um 1° C. stieg.

nach kurzem Stehen schwach grünlich gefärbt (später rot und gelb werdend) abscheidet, während das Chloroform eine orange-gelbe Emulsion bildet, die unter Farbenänderung über Rosa, Kirschrot und Lila in Blau, sich nur langsam klärt.

Reines animalisches Cholesterin gibt bei dieser Reaktion eine weiße Emulsion, aus welcher sich das Chloroform kaum merklich gelb, die wässrige Lösung aber intensiv gelb gefärbt abscheidet.

Die Liebermann'sche Reaktion (Substanz + 3  $cm^3$  Essigsäureanhydrid + 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) verläuft unter denselben Farbenerscheinungen. Gießt man das Reaktionsgemisch, nachdem es eine dunkelrotbraune Farbe angenommen hat, d. i. nach 8 bis 10 Minuten, vorsichtig, so daß stärkere Erhitzung vermieden wird, in ungefähr das gleiche Volumen Wasser, so erhält man (eventuell erst bei gelindem Anwärmen) eine klare, intensiv smaragdgrüne Lösung, die bei weiterem vorsichtigen Erwärmen sich zu verfärben beginnt und dann bei dem von selbst eintretendem lebhaften Aufkochen eine dunkelblutrote Farbe annimmt, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumnitritlösung in Hellgelb übergeht.

Hat man das ursprüngliche Reaktionsgemisch nicht lange genug stehen lassen, so tritt anstatt der smaragdgrünen Färbung eine mehr blaugrüne und an Stelle der blutroten eine mehr blaurote Färbung ein. Überläßt man die grüne Lösung, ohne weitere Wärmezufuhr, sich selbst, so färbt sich dieselbe über Gelbbraun allmählich hellweinrot. Reines animalisches Cholesterin färbte sich bei der Liebermann'schen Reaktion zuerst bräunlichrot, dann rasch blau, violett und (in zirka einer Viertelstunde) grün. Die dunkelgrüne Lösung nahm, in Wasser gegossen und gelinde erwärmt, erst eine hellgrüne, dann gelbgrüne und schließlich reingelbe Farbe an.

Die Substanz erwies sich als stickstoff-, schwefel- und phosphorfrei.

Die Elementaranalyse derselben lieferte das folgende Ergebnis:

0.2692 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben  
0.7848 g Kohlensäure und 0.2648 g Wasser.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{36}O_2$
C .....	79·50	79·43
H .....	11·02	10·94

Leider verfügten wir über eine zu geringe Substanzmenge, um einen eventuellen Wassergehalt derselben bestimmen zu können.

Die Chloroformmutterlage von *A* (p. 964) ergab noch reichliche Kristallmengen, aus denen wir aber, trotz sorgfältiger fraktionierter Kristallisation aus Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzol sowie Gemischen dieser Lösungsmittel, nur eine einzige Substanz isolieren konnten.

Diese kristallisierte aus Aceton sowie einem Gemisch von zwei Volumen Aceton und einem Volumen absoluten Alkohol in ziemlich dicken, schief sechseckigen Tafeln oder Plättchen und aus Äther in zu Garben vereinigten dünnen Nadeln, welche im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 196 bis 197° klar schmolzen. Dieselben gaben die Liebermann'sche sowie die Liebermann-Burchard'sche Reaktion in derselben Weise wie die oben beschriebene Substanz und auch beim Vermischen der Reaktionsgemische mit Wasser traten ganz die gleichen Erscheinungen auf.

Die Elementaranalyse dieser Substanz ergab das folgende Resultat:

0·2318 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·6736 g Kohlensäure und 0·2234 g Wasser.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{34}O_2$
C .....	79·25	79·16
H .....	10·80	10·78

Es würde sich demnach, wenn man die oben angeführte Formel  $C_{22}H_{36}O_2$  gelten läßt, diese Substanz durch einen Mindergehalt von einer  $CH_2$ -Gruppe von der früheren unterscheiden.

Die weitere Untersuchung der Peridien unseres Pilzes ergab, daß dieselben auffallend große Mengen Mannit enthalten, während wir im Hymenium nur ganz geringe Quantitäten vorfanden. Die im Hymenium in geringer Menge enthaltenen cholesterinartigen Körper zeigen bei der Liebermann-Burchardschen Reaktion ein Verhalten, welches dem des Ergosterines, wie wir es im Boviste fanden, ähnelt, indem dabei zuerst langsam schwache Rosafärbung, dann aber, unter starker Zunahme der Farbenintensität, Verfärbung über Blau in Grün eintritt. Eine weitere Untersuchung dieser Substanzen war uns mangels an Material vorläufig nicht möglich.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet, Herrn Regierungsrat L. Kristof in Graz, der uns das Material zu dieser Untersuchung in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, unseren verbindlichsten Dank abzustatten.

---