

## Zur Chemie der höheren Pilze.

VII. Mitteilung: *Hypholoma fasciculare* Huds.

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen, in der Literatur bisher beschriebenen Körper der Ergosteringruppe habe ich auch eine größere Quantität des sogenannten Schwefelkopfes (*Hypholoma fasciculare* Huds.) in Arbeit genommen und neben den mich zunächst interessierenden Ergosterinen noch eine Reihe anderer Stoffe daraus isoliert, worüber ich in Kürze berichten möchte.

Über die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes liegen in der Literatur bereits mehrfache Angaben vor, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Das Material stammte teils aus den Beskiden, teils aus Obersteiermark und wurde im lufttrockenen Zustand nach gehöriger Verkleinerung verarbeitet. Sein Gewicht betrug 660 g.

Der frische Pilz enthält 89 bis 91% Wasser, das lufttrockene Material 9·25%. Der Aschengehalt betrug 7·26% (auf wasserfreie Substanz berechnet).

Der Petrolätherauszug bildet ein grünlichbraunes Öl, das erst unter 0° erstarrt, aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine reichliche Krystallisation absetzt. Die Ausbeute betrug, auf lufttrockenes Material gerechnet, etwa 2·4%. Das Rohfett ist reich an unverseifbaren Bestandteilen.

	Rohfett	Auf Reinfett berechnet
Säurezahl . . . . .	112·5	150·0
Verseifungszahl.	150·8	201·2
Unverseifbares .	25·0%	—

Der unverseifbare Anteil besteht teilweise aus amorphen, gelben, harzigen Stoffen, teilweise aus einer krystallinischen Abscheidung; die Menge der letzteren beträgt etwa 0·4%, auf lufttrockenen Pilz berechnet, also relativ viel. Zur Isolierung derselben wird das Rohfett zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Petroläthers ausgekocht, wobei die harzigen Substanzen größtenteils ungelöst bleiben. Die Petrolätherauszüge werden konzentriert, die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen, während das Fett aus der Lösung gewonnen werden kann. Betrachtet man die so erhaltene Krystallisation unter dem Mikroskop, so nimmt man neben großen sechsseitigen Krystallen kleine runde Körnchen wahr, geradeso wie ich es beim Fliegenpilz beschrieben habe. Diese Stoffe hat schon Hartsen<sup>1</sup> beobachtet, und zwar nannte er den krystallisierenden Körper Mykoraphin, den in rundlichen Körnern sich ausscheidenden Mykosterin. Die Untersuchung ergibt nun, daß Hartsen's Mykoraphin nichts anderes ist als ein Körper der Ergosterinreihe (oder ein Gemisch solcher Stoffe), während das Mykosterin ein Stoff aus der Gruppe der Cerebrine ist. Jene beiden Hartsen'schen Bezeichnungen sind nunmehr überflüssig. Behandelt man das Stoffgemisch mit kaltem Chloroform, so gehen die Ergosterine in Lösung, während die Hauptmenge des Cerebrins gallertig aufqueilend zurückbleibt und an der Luft hornartig eintrocknet. Man erhält es so leicht frei von Ergosterinen, wie man durch den negativen Ausfall der Liebermann'schen Reaktion konstatieren kann. Aus Alkohol oder Essigester läßt sich der Körper umkrystallisieren und bildet runde Körnchen, welche bei 137° sintern und bei 139 bis 140°

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1873, p. 205.

schmelzen. Kocht man die Substanz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert nach der Neutralisation, so erhält man mit Fehling'scher Lösung eine schwache Reduktion. Der Körper enthält Stickstoff und keinen Phosphor.

Die oben erwähnte Chloroformlösung enthält die ergosterinartigen Stoffe, aber auch noch erhebliche Mengen des Cerebrins, von welchem dieselben durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Alkohol getrennt werden müssen. Auf diese Körper komme ich in einer späteren Abhandlung zurück.

Die Verseifung des eigentlichen Fettes liefert dunkelgefärbte, hauptsächlich flüssige Fettsäuren, während in der Unterlage Phosphorsäure nachweisbar ist, wodurch die Anwesenheit von Lecithin wahrscheinlich wird. Glycerin konnte nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden.

In die Ätherlösung geht reichlich ein intensiv gelbrotes Harz, welchem der Pilz hauptsächlich seine Färbung verdankt. Die Menge des Harzes beträgt etwa 7·5% des lufttrockenen Materials. Es ist anfangs zähflüssig, erhärtet aber allmählich. Zur Charakterisierung desselben seien in der folgenden kleinen Tabelle einige Daten mitgeteilt:

In Alkohol . . . . .	vollständig löslich	In Benzol . . . . .	sehr wenig löslich
In Äther . . . . .	vollständig löslich	In Petroläther . . .	sehr wenig löslich
In Essigester . . . .	vollständig löslich	Säurezahl . . . . .	51·2
In Chloroform . . .	größtenteils, aber nicht vollständig löslich	Verseifungszahl . .	192·2
In Schwefelkohlenstoff . . . .	wenig und unvollständig löslich	Esterzahl . . . . .	141·0
		Spezifisches Gewicht bei 20° . .	1·080

Der Alkoholextrakt wurde wie in früheren Fällen mit Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge (etwa 0·1%) eines amorphen Körpers zurückbleibt, der sich in Alkohol mit rotgelber, in Laugen mit rotbrauner Farbe löst und aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt wird. Die alkoholische

Lösung wird durch Bleizucker gefällt, mit Eisenchlorid entsteht eine olivgrüne Färbung. Beim Erhitzen schmilzt der Körper und zersetzt sich hierauf unter starkem Aufblähen. Es liegt wahrscheinlich ein phlobaphenartiger Stoff vor. An dieser Stelle sei erwähnt, daß Naumann<sup>1</sup> die Anwesenheit eines eisengrünenden Gerbstoffes angibt.

Der wasserlösliche Teil des alkoholischen Auszuges gibt nach genügender Konzentration eine reichliche Krystallabscheidung, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Holzgeist weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 166° bildet. Die wässrige Lösung ist optisch inaktiv. Es liegt Mannit vor. Die Ausbeute betrug 1·5%. Bourquelot<sup>2</sup> hatte im getrockneten Pilz bloß 0·5% Mannit gefunden. In ganz jungen, frisch untersuchten Individuen konstatierte Bourquelot erhebliche Mengen von Mykose (4‰ des Lebendgewichtes). Die Mutterlauge von der Mannitkrystallisation wurde geteilt. In einem Teil wurde mit Phenylhydrazin in bekannter Weise das Glukosazon dargestellt, welches nach öfterem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt (205°) zeigte. Die Menge des Traubenzuckers ist nicht unbedeutend. Bourquelot<sup>3</sup> hatte in vollkommen ausgewachsenen Exemplaren 2·4‰ des Lebendgewichtes an Traubenzucker nachgewiesen.

In einer zweiten, und zwar der Hauptportion wurde, da der Pilz für giftig gilt, die Abscheidung eventuell vorhandener Basen durchgeführt. Zunächst wurde mit Bleizuckerlösung gefällt. Aus dieser Fällung ließen sich keine näher charakterisierbaren Säuren gewinnen. Nun folgte eine Klärung mit Bleiessig, Beseitigung des überschüssigen Bleis mit Schwefelsäure, Ausschütteln der Essigsäure mit Äther und schließlich die Fällung der Basen mit Kaliumquecksilberjodid. Der Niederschlag war gelb, krystallinisch und betrug etwa 0·8% vom Gewicht des lufttrockenen Pilzes. Die Fällung wurde nach dem Schmiedeberg-Harnack'schen Verfahren wiederholt und ergab

---

<sup>1</sup> Dissertation d. Universität Erlangen. Dresden 1895.

<sup>2</sup> Les Hydrates de carbon chez les champignons. Paris 1890, p. 43.

<sup>3</sup> L. c., p. 43.

noch weiters 0·1%. Die vereinigten Niederschläge wurden nach der Schmiedeberg'schen Vorschrift weiter verarbeitet. Leider gibt das etwas umständliche Verfahren keine gute Ausbeute (0·08% Basen). Schließlich ergab sich ein farbloser Sirup, der aus der freien Base und ihrem Carbonat bestand und im Exsikkator allmählich krystallisierte. Ein Teil davon wurde mit Salzsäure versetzt und das ebenfalls krystallisierende Chlorhydrat ins Platindoppelsalz übergeführt, welches in Wasser leicht, in starkem Alkohol fast unlöslich ist und durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol gereinigt wurde.

0·2445 g Substanz ergaben 0·0775 g Pt, das sind 31·69%. Das Cholinplatindoppelsalz enthält 31·63% Pt, das Muskarinplatinchlorid 30·07% Pt.

Eine zweite Partie der erhaltenen Base wurde in Form einer einprozentigen Lösung zu physiologischen Versuchen verwendet. Die charakteristische Wirkung des Muskarins auf das bloßgelegte Froschherz (Verlangsamung des Pulsganges und diastolischer Herzstillstand) trat selbst bei Anwendung relativ großer Substanzmengen durchaus nicht ein. Aus diesem Umstand und obiger Analyse ist zu schließen, daß die isolierte Base Cholin ist.

Der gefundene Cholingehalt ist nicht größer als der mancher notorisch unschädlicher Pilze (*Psalliota campestris*, *Cantharellus cibarius* usw.). Die Giftigkeit des Pilzes beruht also vielleicht auf der Anwesenheit eines durch Kaliumquecksilberjodid nicht fällbaren Stoffes (des Harzes oder eines Toxins) oder aber, was mir fast wahrscheinlicher ist, es war der unangenehme bittere Geschmack des Pilzes Veranlassung, ihn ohne triftigen Grund für giftig zu erklären. Wenigstens sind mir keine einwandfreien toxikologischen Beobachtungen darüber bekannt.

Der wässrige Auszug bietet nichts Bemerkenswertes dar. In dem kalt bereiteten Extrakt finden sich nicht unerhebliche Mengen durch Säure und Erhitzen fällbarer Eiweißkörper. Der Hauptbestandteil des heiß bereiteten Auszuges ist ein gummiartiges Kohlehydrat, welches aus der braunen, grünlich fluoreszierenden Lösung durch viel Alkohol in graugelben Flocken gefällt wird; dieselben trocknen zu einer

dunkelbraunen harten Masse ein. Durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Salzsäure in der Kälte und Fällen mit Alkohol kann man die Substanz ziemlich aschenfrei erhalten. Die wässrige Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber, wenn sie längere Zeit mit Salzsäure gekocht worden war.

Aus dem alkoholischen Filtrat von der Fällung des Kohlehydrates scheidet sich nach einigem Stehen Chlorkalium in geringer Menge aus. Außerdem sind reichliche Mengen von Kalium und Phosphorsäure, wenig Schwefelsäure und Spuren von Kalk in der wässrigen Lösung vorhanden.

Zehnprozentige Lauge bringt große Mengen Substanz unter tiefgreifender Zersetzung und Braunfärbung in Lösung, aus welcher durch verdünnte Säuren ein reichlicher brauner Niederschlag gefällt wird, während gleichzeitig ein eigentümlicher, von flüchtigen Fettsäuren herrührender Geruch auftritt. Die Fällung ist in Wasser wenig, leicht nur in heißer Lauge löslich; diese Lösung fällt Fehling'sches Reagens nicht und reduziert nur sehr schwach; nach dem Kochen mit Salzsäure hingegen tritt starke Reduktionswirkung auf. Der Körper gehört also wohl zu den Kohlehydraten.

Der in sämtlichen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand liefert, nach dem Scholl'schen Verfahren<sup>1</sup> behandelt, eine braungefärbte Masse, aus welcher sich mit konzentrierter Salzsäure leicht Glukosaminchlorhydrat gewinnen läßt.

0·5005 g des aus sehr verdünnter Salzsäure krystallisierten Produktes ergaben 0·3295 g AgCl. Gefunden 16·28% Cl, berechnet 16·47%.

Ich erwähne dies nur zur Bestätigung der Angabe Gilsons,<sup>2</sup> welcher bereits vor mehreren Jahren aus dem *Hypholoma* Mykasin und Glukosamin dargestellt hat.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Bourquelot<sup>3</sup> in dieser Pilzart ein glykosidspaltendes und ein proteolytisches Enzym,

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 1908, p. 1023.

<sup>2</sup> Berl. Berichte, 28, 821 (1895).

<sup>3</sup> Bull. de la société mycologique de France, 10, p. 49 (1894), und 15 (1895).

Zellner eine Maltase<sup>1</sup> und ein diastatisches Enzym<sup>2</sup> gefunden hat.

Somit sind bisher folgende Stoffe nachgewiesen worden:

- |                             |                                      |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1. Cerebrosid,              | 13. Cholin,                          |
| 2. ergosterinartige Stoffe, | 14. gummiartiges Kohlehydrat,        |
| 3. flüssige Fettsäuren,     | 15. in Alkali lösliches Kohlehydrat, |
| 4. feste Fettsäuren,        | 16. chitinhaltige Membransubstanz,   |
| 5. Glycerin,                | 17. Eiweißstoffe,                    |
| 6. Lecithin,                | 18. glykosidspaltendes Ferment,      |
| 7. Harz,                    | 19. proteolytisches Ferment,         |
| 8. Mannit,                  | 20. eine Maltase,                    |
| 9. Mykose,                  | 21. ein diastatisches Ferment.       |
| 10. Glukose,                |                                      |
| 11. Gerbstoff,              |                                      |
| 12. Phlobaphen,             |                                      |

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 1909, p. 442.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 1908, p. 6.