

Zur Kenntnis der Pilzharze

Von

Norbert Fröschl und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Harze finden sich in reichlicher Menge zumeist nur in holzbewohnenden Pilzen, besonders in Polyporeen, vor, doch werden sie auch in erdbewohnenden Arten nicht selten angetroffen. In chemischer Hinsicht wurden sie bisher nicht viel beachtet und daher ist die einschlägige Literatur sehr beschränkt; die älteren Arbeiten (bis 1907) finden sich in Zellners Chemie der höheren Pilze zusammengestellt, von späteren Untersuchungen wären zu nennen: die Arbeit von Thoms und Vogel-sang¹ über die Agaricinsäure, die Mitteilungen Zellners über *Hypholoma fasciculare*², *Polyporus betulinus*³, *Hydnum ferrugineum*⁴, *Lenzites sepiaria*⁵, *Panus stypticus*⁶ und *Polyporus hispidus*⁷, endlich die Untersuchungen von Hartmann und Zellner⁸ über *Polyporus pinicola* und von Fröschl und Zellner⁹ über *Calocera viscosa*.

Wir haben in der letzten Zeit einige bisher wenig oder gar nicht bearbeitete Pilzharze einer orientierenden chemischen Untersuchung unterzogen und berichten im folgenden über die bisherigen Ergebnisse.

1. *Lentinus squamosus* Schroet. (syn. *lepideus* Fr.).

Das Pilzmaterial (1200 g lufttrocken) stammte aus Steiermark (Mürz- und Murtal), das Substrat war durchgängig Fichtenholz. Die Harzstoffe finden sich im Petroläther-, Äther- und Alkoholauszug. Der erstere ist seiner Menge nach gering und enthält im verseifbaren Anteil Fettsäuren sowie amorphe Harzsäuren, deren Trennung wegen der geringen Menge nicht versucht wurde; neben diesen findet sich eine braune, phlobaphenartige Substanz in sehr kleiner Quantität vor.

¹ Liebigs Ann. 357, 1907, S. 145.

² Monatsh. Chem. 33, 1912, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 121, 1912.

³ Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 131, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 331.

⁴ Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 615, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 615.

⁵ Monatsh. Chem. 38, 1917, S. 319, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 126, 1917, S. 319.

⁶ Monatsh. Chem. 38, 1917, S. 325, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 126, 1917, S. 325.

⁷ Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 449.

⁸ Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 669.

⁹ Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 202, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 682.

Der Ätherauszug besteht ganz überwiegend aus Harzstoffen. Da die Masse mit indifferenten Lösungsmitteln sich nicht aufarbeiten ließ, wurde sie mit alkoholischem Kali verseift und das in Wasser aufgenommene Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt; dabei ergaben sich 3 Partien: a) ein in Äther löslicher, b) ein verseifter, in Wasser löslicher und c) ein in beiden Flüssigkeiten unlöslicher, gallertiger Anteil. Die Partie a) ergab einen gelben, kristallinen Rückstand, der, wiederholt aus Alkohol und Essigester umgelöst, eine gut kristallisierende Substanz liefert, welche die Sterinreaktionen zeigt und bei 152 bis 154° schmilzt.

Analysis:

5.122 mg Substanz: 5.311 mg H₂O und 15.250 mg CO₂, daher H 11.60
C 81.19%.

Es handelt sich um das bei Pilzen weit verbreitete Ergosterin-Fungisteringemisch; es bildet natürlich keinen Bestandteil der Harze, sondern liegt bloß als Begleitstoff vor.

Die Partie b) wird mit Salzsäure zerlegt; die amorphe, aber gut filtrierbare Abscheidung wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; den bräunlichen Rückstand nimmt man mit Azeton auf, filtriert ungelöste braune Begleitstoffe ab, verdampft das Filtrat und nimmt mit Alkohol-Benzolgemisch auf; man kocht mit Tierkohle, filtriert und engt ein, wobei sich eine weiße, kristallinische Substanz abscheidet. Diese ist aber nicht saurer, sondern neutraler Natur, wurde nur durch die Seife in Lösung gehalten und ist identisch mit dem in der Partie c) gefundenen Körper. Die Hauptmenge des Substanzgemisches sind aber amorphe, saure Körper, die sich durch Äther in zwei Partien trennen lassen; die in Äther löslichen, in kleinerer Menge vorhandenen Säuren sind gelb gefärbt und werden aus alkoholischer Lösung durch Säuren flockig gefällt; die in Äther unlöslichen, in überwiegender Menge vorhandenen Säuren fallen beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung in gallertigem Zustande aus; sie sind mit den aus dem Alkoholextrakt des Pilzes gewonnenen Säuren wahrscheinlich identisch.

Die Partie c) wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sich die braune Farbe wesentlich aufhellt; dann kocht man nochmals anhaltend mit alkoholischer Lauge, um Harzsäuren zu entfernen, verdampft den Alkohol und nimmt mit Wasser auf; die Ausscheidung wird abfiltriert, mit warmem Wasser, verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit reinem Wasser gewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst und anhaltend mit Tierkohle gekocht. Nach Beseitigung der letzteren wird die Lösung eingeengt, worauf sich beim Erkalten eine kristallinische Substanz ausscheidet. Sie wird aus Alkohol umgelöst und bildet äußerst feine, mikroskopische Nadelchen, die sich im Kapillar-

rohr bei 250° bräunen und bei 265° schmelzen. Die Liebermannsche Reaktion ergibt eine olivbraune Färbung. Der Stoff gehört augenscheinlich zur Gruppe der Resinole und soll als *Lent inol* bezeichnet werden.

Analyse:

3·335 mg Substanz: 3·165 mg H₂O und 9·538 mg CO₂, daher H 10·62, C 77·99%.

4·406 mg Substanz: 4·037 mg H₂O und 12·592 mg CO₂, somit H 10·25, C 77·94%.

Das in gebräuchlicher Weise hergestellte Azetylprodukt ist kristallinisch, in Äther, Essigester und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 227—228°. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine gelbe, später gelbrote Färbung.

Analyse:

3·780 mg Substanz: 3·480 mg H₂O und 10·091 mg CO₂, daher H 10·31, C 72·80%.

3·591 mg Substanz: 3·217 mg H₂O und 9·619 mg CO₂, daher H 10·03, C 73·05%.

Diese Analysenwerte würden sich den Formeln C₂₇H₄₄O₃ (H 10·57, C 77·88%) und C₂₇H₄₄O₃(C₂H₂O)₃ (H 9·22, C 73·06%) anschließen.

Der Alkoholextrakt des Pilzes, der die Hauptmenge der Harzstoffe enthält, wird zunächst durch Auskochen mit Wasser von anderen Stoffen befreit. Er bildet eine amorphe Masse, die in heißem Alkohol und Eisessig leicht, in Trichloräthylen schwer, in Petroläther, Äther, Benzol, Essigester und Azeton fast unlöslich ist. Die Harzstoffe fallen aus ihren Lösungen gallertig aus. Durch Chloroform läßt sich daraus eine wenig gefärbte Substanz extrahieren, die zunächst nicht kristallisiert, aber in ein kristallinisches Azetylprodukt übergeführt werden kann, das bei 227 bis 230° schmilzt und mit dem oben beschriebenen Azetylmentinol identisch ist. Die Rückverseifung ergibt Lentinol vom F. P. 265°. Die Hauptmenge des in Alkohol löslichen Rohharzes wurde mit alkoholischem Kali verseift. Der allergrößte Teil geht in wässrige Lösung. Nach Beseitigung kleiner Mengen amorpher unverseifbarer Körper zerlegt man die Harzseife mit verdünnter Säure, wobei sich die Harzsäuren als gallertartig-amorphe Masse ausscheiden, die sich aber durch Filtrieren und Absaugen von der Lösung teilweise trennen läßt. Die Harzsäuren sind in heißem Alkohol, Essigester und Eisessig leicht, in Äther und Benzol wenig löslich. Durch Wiederlösen in Lauge, Fällung mit Salzsäure, Auflösen der gut filtrierbaren Gallerte in Alkohol oder Essigester-Alkoholmischung und Behandlung mit Tierkohle kann die Substanz schließlich als fast farbloses Gel erhalten werden, das auf Glasplatten im Vakuum zu einer harten, glasigen Masse eintrocknet und zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Die

Liebermannsche Reaktion gibt eine rotgelbe Färbung. Die Substanz löst sich in starker wässriger Lauge in der Kälte schwer, leichter in verdünnter beim Erwärmen; ferner in Soda- und Ammoniaklösungen zu schäumenden, opalisierenden Flüssigkeiten. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Bleiazetat, nicht aber durch Barium-, Kalzium- und Magnesiumazetat gefällt. Obwohl die Einheitlichkeit der Substanz nicht feststeht, wurde sie zur Orientierung doch analysiert.

Analysen:

3·871 mg Substanz: 3·042 mg H₂O und 9·820 mg CO₂, daher H 8·79, C 69·18 %.

5·955 mg Substanz: 15·090 mg CO₂, die H-Bestimmung ging verloren; somit C 69·10 %.

Ein etwaiger Aschengehalt der Substanz läßt sich durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure leicht beseitigen.

2. *HypHoloma fasciculare* Huds.

Das Harz dieses Pilzes war schon früher einmal von Zellner (l. c.) isoliert worden. Das Pilzmaterial stammte aus Steiermark und wog lufttrocken 1500 g; das Substrat war durchgängig Fichtenholz, doch ist die Art durchaus nicht an dieses Substrat gebunden.

Das Harz ist in Äther löslich, braungelb, bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber nicht spröde und schmilzt auf dem Wasserbade. Wird es verseift, das Reaktionsprodukt in Wasser aufgenommen und mit viel Äther ausgeschüttelt, so erhält man: a) einen in Äther löslichen, b) einen in Wasser löslichen und c) einen in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Anteil.

Die Partie a) ist ihrer Menge nach gering und stellt eine amorphe, weißliche Substanz dar, die sich aus Essigester umfällen läßt und schließlich ein weißes Pulver vom F. P. 173° bildet. Die Liebermannsche Reaktion ist bräunlich.

Analysen:

6·617 mg Substanz: 5·589 mg H₂O, 16·324 mg CO₂, daher H 9·38, C 67·28 %.

Die im Anteil b) enthaltenen Säuren wurden mittels verdünnter Salzsäure ausgefällt; sie bilden eine amorphe, braune Masse. Behandelt man diese mit Benzol oder Essigester, so gehen bräunliche, salbenartige Harzsäuren in Lösung, die eine braune Cholestolreaktion zeigen; die Hauptmenge der sauren Produkte bleibt aber unlöslich als graubraunes Pulver von phlobaphenartigem Charakter zurück, das keine Cholestolreaktion, hingegen eine Braunfärbung mit Eisenchlorid zeigt. Von wasserlöslichen Säuren ließ sich nur Buttersäure in sehr kleiner Menge (durch den Geruch der Säure und ihres Äthylesters) nachweisen.

Der Anteil c) bildet die Hauptmenge des Harzes; er ist amorph und indifferenten Natur. Dies ist auffallend, weil die Verseifungszahl des Harzes hoch ist (192); möglicherweise findet bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge eine Abspaltung von Karboxylgruppen statt. Die Substanz bildet zunächst eine gelbliche Masse, die in Äther sehr wenig, leichter in Azeton, Benzol und Essigester, am besten in heißem Alkohol und Eisessig löslich ist, auch wenn diese Lösungsmittel 30—40% Wasser enthalten. Heiße Azeton- oder Benzollösungen bilden beim Erkalten durchsichtige Gallerten. Aus wässrigem Alkohol oder Eisessig fallen beim Erkalten gallertige oder faserige, klumpige Massen aus, die sich bis zu einem gewissen Grade absaugen lassen, wodurch bei Wiederholung des Verfahrens eine allmähliche Reinigung erzielt werden kann. Verwendung von Tierkohle ist empfehlenswert. Schließlich bildet der Körper eine farblose Gallerte, die auf Glasplatten im Vakuum glasig eintrocknet und zerrieben ein weißes Pulver bildet. F. P. 148—150°. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine starke, bleibende Rotbraunfärbung.

Analys e:

5·421 mg Substanz: 4·823 mg H₂O und 13·135 mg CO₂, daher H 9·96, C 66·08%.

3·318 mg Substanz: 3·046 mg H₂O und 8·098 mg CO₂, daher H 10·27, C 66·56%.

3. Polyporus confluens Fr.

Das Material war im Waldviertel gesammelt worden, seine Menge betrug 700 g (lufttrocken). Das Substrat waren Fichtenwurzeln. Das Harz, das Zellner schon einmal in Händen gehabt hatte¹⁰, ist in Petroläther vollkommen löslich, tief rotbraun, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weich und in gelinder Wärme schmelzbar. Die Verseifungszahl, nach der bei Fetten üblichen Methode bestimmt, war seinerzeit ziemlich niedrig gefunden worden, doch ergab sich jetzt, daß bei andauerndem Kochen mit starker alkoholischer Lauge der größte Teil des Rohharzes, das natürlich auch Fette enthält, verseifbar ist. Aus dem unverseift gebliebenen Anteil läßt sich, wie bereits früher angegeben, das Egosterin-Fungisteringemisch ohne Schwierigkeit abscheiden (F. P. 150—153°), der Rest sind braune, amorphe Substanzen. Die Harzsäuren, die auch noch Fettsäuren enthalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber nicht spröde, sondern äußerst zäh, intensiv rotgelb gefärbt und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Liebermannsche Reaktion ergab eine olivbraune Färbung. Die Säuren sind in starker Lauge schwer, hingegen in verdünnter beim Erwärmen leicht löslich; Soda und Ammoniak lösen nur teilweise. Weder

¹⁰ Monatsh. Chem. 28, 1907, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907.

durch verschiedene Lösungsmittel noch durch fraktionierte Bleifällung noch durch Veresterung, Azetylierung und durch die Kalischmelze gelang es bisher, zu irgendwelchen charakterisierbaren Substanzen zu gelangen.

4. *Polyporus pinicola* Fr. (syn. *Placodes unguulatus* Schff.).

Dieser Pilz, der ungemein reich an Harzstoffen ist, war Gegenstand einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Untersuchung von Hartmann und Zellner (l. c.), in welcher jedoch auf die Harzsäuren nicht näher eingegangen worden war. Da sich jedoch von diesen eine erhebliche Quantität ergeben hatte und ihre Beschaffenheit die Gewinnung individualisierter Stoffe nicht unmöglich erscheinen ließ, verarbeiteten wir das Material in folgender Weise: die feinpulverige, lichtbräunliche Substanz wurde im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert; der nach einstündiger, rascher Extraktion in Lösung gegangene Anteil wurde beseitigt, da er noch merkliche Mengen von Fettsäuren enthielt; sodann setzte man die Extraktion bis zur Erschöpfung fort, eine Operation, die mehrere Wochen in Anspruch nahm; währenddessen schieden sich im Extrakt fast farblose, harte Krusten ab, die schließlich mit Essigester, in dem sie verhältnismäßig leicht löslich sind, aufgenommen und daraus unter Tierkohlenzusatz umkristallisiert wurden; nach sechsmaligem Umlösen aus Alkohol und zuletzt aus Essigester erhielt man die Substanz rein und von konstanten Schmelzpunkt; sie sintert bei raschem Erhitzen im Kapillarrohr unter schwacher Verfärbung bei 198° und ist bei 208·5° klar geschmolzen. Sie bildet feine, zu Sphäriten vereinigte Nadeln, ist in Petroläther äußerst schwer, leichter in Benzol und Äther, ziemlich gut in Essigester, Holzgeist und Alkohol löslich. Die Liebermannsche Reaktion ergibt zunächst eine Purpurfärbung, die im Verlaufe einiger Stunden über braune und olivfarbige Töne in ein bleibendes Rot übergeht. Die Hesse-Salkowskische Reaktion bleibt aus, die Moleschottsche ergibt nur eine schwache gelbrote Färbung, die Machsche Probe liefert eine deutliche Rotfärbung. Der Säurecharakter der Substanz geht aus ihrer Löslichkeit in wässriger Lauge und in konzentriertem Ammoniak hervor. Sie soll als α -Pinicolsäure bezeichnet werden.

Analyse:

3·398 mg Substanz: 3·280 mg H₂O, 9·760 mg CO₂, somit H 10·80, C 78·33%.

Drehungsvermögen:

0·800 g Substanz, in 100 cm³ Alkohol gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 0·571 Kreisgrade nach rechts, daher $[\alpha]_D^{20} = +35·7^\circ$.

Die mit Petroläther erschöpften Rohharzsäuren wurden nun mit Benzol extrahiert, eine Prozedur, die in einigen Tagen beendet war. Aus dem dunklen Extrakt fiel nach dem Einengen eine

braunschwarze, gallertig-flockige Substanz aus, die sich aber durch Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester (unter Tierkohlezusatz) leicht reinigen ließ und schließlich in Gestalt farbloser, nadelartiger, allerdings nicht gut ausgebildeter Kristalle erhalten wurde. Im Kapillarrohr rasch erhitzt, sintert die Substanz unter Braunfärbung bei 265° und schmilzt bei 271° . In Petroläther ist sie vollkommen unlöslich, in Benzol, Äther, Essigester und Alkohol nur wenig und viel schwerer als die oben beschriebene Säure löslich. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine Grünfärbung, die rasch über schmutzigbraune Töne in ein bleibendes Olivbraun übergeht. Die anderen Farbenreaktionen sind nicht charakteristisch; die Hesse-Salkowskische Reaktion liefert eine hellgelbe, die Moleschottsche eine gelbbraune, die Machsche eine dunkelbraune Färbung. Die Substanz hat sauren Charakter und soll β -Pinicolsäure genannt werden.

Analyse:

3·723 mg Substanz: 3·605 mg H_2O , 10·716 mg CO_2 , daher H 10·83, C 78·50 %.

Drehungsvermögen:

0·592 g Substanz, in 100 cm^3 Alkohol gelöst, drehte im 2-dm-Rohr bei 20° 0·277 Kreisgrade nach rechts, daher $[\alpha]_D^{20} = +23\cdot4^{\circ}$. Die beiden Harzsäuren sind isomer und entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{30}O_2$ (H 10·42, C 78·55 %).

Nach den erwähnten Extraktionen bleibt ungefähr der zehnte Teil der Rohharzsäuren als braune, amorphe Masse ungelöst, aus der sich traktable Körper nicht mehr gewinnen lassen. Bei dem Versuche, durch Destillation im Hochvakuum charakterisierbare Substanzen zu erhalten, trat bei etwa 150° unter Gasentwicklung tiefgreifende Zersetzung ein. Agaracinsäure, deren Anwesenheit wir vermutet hatten, konnte nicht gefunden werden.