

Zur Chemie der höheren Pilze

(XXI. Mitteilung)

Über *Polyporus sulfureus* L. und *Lentinus squamosus* Schroet.

Von

Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

1. *Polyporus sulfureus* L.

Bezüglich dieser Art liegen bereits einige chemische Angaben vor, u. zw. über ein glykosidspaltendes¹ und ein proteolytisches² Ferment, eine Oxydase³ und über Fumarsäure⁴. Das Material wurde im Herbst in der Nähe von Gumpoldskirchen an zwei benachbarten Bäumen, einer Weide und einer Ulme, gesammelt und wog lufttrocken 6 kg.

Aus dem stark eingeeengten Petrolätherauszug schied sich beim Erkalten ein kristallinischer Stoff aus, der, einigemal aus Essigester umkristallisiert, in mikroskopischen, bei 265° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln ausfiel. Der Körper gibt keine Sterinreaktionen, obwohl die Analyse auf einen sterinartigen Stoff hinwies. Seine geringe Menge erlaubte keine nähere Untersuchung.

Analyse: 3·276 mg Substanz gaben 3·253 mg H₂O und 9·583 mg CO₂, somit H = 11·11, C = 79·79%.

Nach Abscheidung dieses Stoffes wurde das Rohfett vollends vom Petroläther befreit. Es zeigte folgende Konstanten: Säurezahl 92·0, Verseifungszahl 173·1, Jodzahl (nach Margosches) 58·4, Unverseifbares 25·16%. Man verseifte es mit alkoholischer Lauge und trennte in bekannter Weise die unverseifbaren Anteile (A) von den verseiften (B).

Die Partie (A) stellte einen orangegelben Kristallbrei dar, den man durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol bald farblos erhalten konnte. Die gereinigte Substanz wurde in einer relativ großen Menge warmen Äthers aufgenommen, aus dem sich beim Erkalten ein Körper in pulveriger Form ausschied. Durch Umfällen aus Alkohol und Essigester, worin er in der Kochhitze gut, in der Kälte aber sehr wenig löslich ist, konnte er leicht gereinigt werden und zeigte dann den F. P. 112—114°. Unter dem Mikroskop erwies er sich aus kugeligen, sphäro-kristallinen Gebilden bestehend und diese charakteristische

¹ Bourquelot, Bull. de la soc. mycologique de France, Bd. X, 1894. ² Derselbe ebenda, Bd. XV, 1899. ³ Derselbe ebenda, Bd. XII, 1893. ⁴ Fehlings Handwörterbuch, Artikel *Boletus*.

Beschaffenheit wies darauf hin, daß ein zerebrinartiger Stoff vorliege, obwohl der F. P. niedriger als sonst gefunden wurde. Doch hat Zellner bei *Polyporus betulinus*⁵ Ähnliches beobachtet. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Richtigkeit unserer Annahme.

4·707 mg Substanz lieferten 0·110 cm³ Stickstoff (743 mm, 26°), daher N = 2·63%.

Die Ätherlösung, aus der sich der zerebrinartige Stoff ausgeschieden hatte, lieferte nach starkem Einengen ein in Nadeln kristallisierendes Produkt, das, aus 80%igem Alkohol umgefällt, eine Schmelzlinie von 146—154° aufwies und durch seine Reaktionen sich als ein Gemisch von Ergosterin und Fungisterin erwies.

Da die direkte Trennung der beiden Körper sehr mühsam ist⁶, versuchten wir, das Verfahren, welches Windaus⁷ zur Trennung von Sitosterin und Stigmasterin angewandt hatte, zu benutzen. Demgemäß wurden die beiden Stoffe mit Essigsäureanhydrid in die Azetylprodukte umgewandelt und diese nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in die Azetylbromide übergeführt. Zu diesem Zweck löste man in möglichst wenig Äther und versetzte die Lösung mit einer 5%igen Brom-Eisessiglösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Die in Lösung gebliebenen Azetylbromide wurden nun in sechs Fraktionen mit 75%igem Alkohol gefällt. Jede Fraktion wurde nun getrocknet und durch Reduktion und darauffolgende Verseifung wieder in die Muttersubstanz zurückgeführt. Das Endprodukt der ersten Fraktion schmolz bei 163—165°, das der letzten bei 146°. Da nach den Angaben der Literatur⁸ das Ergosterin bei 165° und das Fungisterin bei 144° schmilzt, ist es nicht zweifelhaft, daß nach dem Windausschen Verfahren, eine Trennung des Ergosterins vom Fungisterin erreicht werden kann. Die beiden Substanzen wurden schließlich rein erhalten. Von Analysen haben wir angesichts des unzweifelhaften Tatbestandes abgesehen.

Die wässrige Seifenlösung (B) wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Fettsäuren als braune, halb feste Masse abschieden. Die Jodzahl betrug 65. Wir haben nun zur Abkürzung des Verfahrens dieses Säuregemisch direkt der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Hazura⁹ unterworfen. Das Oxydationsprodukt wurde zunächst zur Gewinnung der unveränderten Fettsäuren mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Das darin lösliche Säuregemisch wurde auf der Tonplatte von öligen Anteilen befreit und zeigte nach dem Umfällen aus 60%igem Alkohol eine Schmelzlinie von 59—65°. Durch eine nachfolgende fraktio-

⁵ Monatsh. Chem. 34, 1912, S. 331, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 121, 1912, S. 1337.

⁶ Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 671, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 671. ⁷ Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 3632. ⁸ Meyer-Jacobsen, Org. Chemie II. Bd., 4. Teil, S. 230.

⁹ Monatsh. Chem. 9, 1833, S. 180 und 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 97, 1833, S. 180 und 193.

nierte Fällung der Magnesiumsalze gelang es ohne Schwierigkeit, zu chemischen Individuen zu kommen. Zunächst wurde Stearinsäure mit dem F. P. 68—69° isoliert.

Analyse: 5·531 mg Substanz lieferten 6·266 mg H₂O und 15·403 mg CO₂, somit H = 12·68, C = 75·95%. Ber. für C₁₈H₃₆O₂: H = 12·76, C = 75·98%.

Weiters konnte Palmitinsäure mit dem F. P. 62° rein gewonnen werden.

Analyse: 5·811 mg Substanz gaben 6·697 mg H₂O und 16·0 mg CO₂, daher H = 12·89, C = 75·09%. Berechnet für C₁₆H₃₂O₂: H = 12·59, C = 74·92%.

Die in Petroläther unlöslichen, oxydierten Fettsäuren waren in Äther völlig löslich und erwiesen sich als bloß aus Dioxystearinsäure bestehend, die aus Alkohol umkristallisiert wurde und den F. P. 126° zeigte.

Analyse: 4·622 mg Substanz gaben 4·633 mg H₂O und 11·548 mg CO₂, daher H = 11·22, C = 68·13%. Berechnet für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·47, C = 68·29%.

Tetra- und Hexaoxysäuren konnten nicht festgestellt werden. Das ursprüngliche Säuregemisch bestand somit im wesentlichen aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. In dem sauren wässrigen Filtrat der Fettsäuren fanden sich Cholin und Phosphorsäure.

Der Ätherauszug des Pilzes war gering und bildete eine braune, pulverige Masse, die man zunächst mit Wasser auskochte. Dabei ging ein kristallisierender Stoff in Lösung, der durch Umfällen aus heißem Wasser, unter Tierkohlezusatz, gereinigt wurde. Er war saurer Natur, schmolz in der geschlossenen Kapillare bei 284° und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als Fumarsäure.

Analyse: 4·324 mg Substanz gaben 1·612 mg H₂O und 6·591 mg CO₂, entsprechend H = 4·16, C = 41·57%. Ber. für C₄H₄O₄: H = 3·48, C = 41·37%.

Der in Wasser unlösliche Anteil des Ätherauszuges wurde mit alkoholischem Kali verseift. Der unverseifbare Anteil bestand im wesentlichen aus dem früher erwähnten Ergosterin-Fungisteringemisch, aus dem verseiften Anteil ließen sich durch verdünnte Schwefelsäure Harzsäuren abscheiden, die nach dem Waschen und Trocknen ein bräunliches Pulver darstellten. Doch gelang es nicht, durch Anwendung verschiedener Extraktionsmittel zu kristallinen Substanzen zu gelangen.

Aus dem Alkoholauszug des Pilzes schied sich nach starkem Einengen eine kristallisierte Substanz aus, die durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt wurde. Sie erwies sich als das saure Kaliumsalz der Oxalsäure. Der Stoff enthielt kein Kristallwasser.

Analyse: 0·3585 g der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0·2473 g Kaliumsulfat, entsprechend 30·96% K. Berechnet für KHC₂O₄: K = 30·52%.

Die vom Kaliumoxalat abfiltrierte Lösung wurde mit Bleiazetat von gerbstoffartigen Stoffen befreit, sodann vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und zur Sirupdicke eingengt. Allmählich schied sich eine erhebliche Menge einer kristallisierten Substanz aus, die, einigemal aus

wässrigem Alkohol umgefällt, bei 165° schmolz und leicht als Mannit identifiziert werden konnte.

Analyse: 5·418 mg Substanz gaben 3·920 mg H₂O und 7·869 mg CO₂, daher H = 8·09, C = 39·61%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7·75, C = 39·54%.

Mykose und basische Stoffe konnten aus dem Alkoholauszug nicht isoliert werden. Der Wasserauszug des Pilzes wurde nicht untersucht.

2. *Lentinus squamosus* Schroet. (syn. *L. lepideus* Bull.)

Diese Art war kürzlich hinsichtlich ihrer Harzstoffe untersucht worden¹⁰. Dabei wurden auch einige andere Körper isoliert, worüber kurz berichtet werden soll.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges lieferte beim Einengen eine nicht unerhebliche Kristallisation; dieser Stoff läßt sich durch Umfällen aus 80%igem Weingeist leicht reinigen und zeigte schließlich den F. P. 165°. Eigenschaften und Analyse ließen den Körper als Mannit erkennen.

Analyse: 6·072 mg Substanz gaben 4·341 mg H₂O und 8·702 mg CO₂, somit H = 8·04, C = 39·18%.

4·177 mg Substanz gaben 2·975 mg H₂O und 6·042 mg CO₂, daher H = 7·97, C = 39·45%. Berechnet für C₆H₁₄O₆: H = 7·75, C = 39·54%.

Die dunkel gefärbte Mutterlauge enthielt eine kleine Menge phlobaphenartiger Stoffe, die durch Fällung mit Bleiazetat beseitigt wurden. Das entbleite Filtrat lieferte mit Phenylhydrazin in nennenswerter Menge Phenylglukosazon, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde (F. P. 206°). Außerdem ließ sich in dieser Lösung Cholin (durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und kieselwolframsaurem Natrium) nachweisen.

Der wässrige Auszug des Pilzes ist sehr dunkel gefärbt. Die sauren Bestandteile wurden soweit als möglich mit Bleiazetat gefällt, doch ließen sich aus dieser Bleifällung außer Phosphor- und Schwefelsäure keine definierbaren Substanzen isolieren.

Das Filtrat engte man nach dem Entbleien ein und fällte mit Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure die Polysaccharide. Die amorphe, klumpige Ausscheidung hydrolysierte man durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure und entfernte die letztere durch Schütteln mit Bleihydroxyd und hierauf mit Silberoxyd. Das eingedampfte Filtrat stellte eine sirupöse Masse dar, in der sich bloß Glukose, aber keine Mannose und keine Galaktose nachweisen ließ. Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte bloß Oxalsäure, keine Schleimsäure. Auch Pentosen waren in den Polysacchariden nicht aufzufinden.

¹⁰ Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 146, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 146.