

Zur Chemie der höheren Pilze

(XXII. Mitteilung)

Über *Ganoderma lucidum* Leiß, *Hydnum imbricatum* L. und *Cantharellus clavatus* Pers.

Von

LEOPOLD LUKACS und JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

I. *Ganoderma lucidum* Leiß.

Das Material (1 kg lufttrocken) war uns von Herrn Prof. S. R. Bose (Carmichael medical college, Calcutta) zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm besten Dank sagen. Der Pilz kommt übrigens auch in Europa vor und ist durch einen gelbis rotbraunen, lackartigen Überzug des Hutes und Stieles gekennzeichnet. Chemische Daten über diese Art sind uns nicht bekannt geworden.

Die ledrig-holzige Substanz des Pilzes ist arm an löslichen Extraktstoffen, dieselbe Materialmenge ergab hintereinander 4·03% Ätherextrakt, 3·06% Alkoholextrakt und 5·47% Wasserextrakt.

Der Ätherextrakt, eine braune, teilweise kristallinische Masse bildend, wurde verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung enthielt neben gelben, amorphen Substanzen einen kristallisierenden Körper, der nach öfterem Umlösen aus Alkohol und Essigester annähernd rein erhalten und als *Ergosterin* erkannt wurde (Fp. 163—165°; starke Liebermannsche Reaktion).

Analyse:

5·323 mg Substanz gaben 5·571 mg H₂O und 15·720 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₄₂O+H₂O: H 11·00, C 81·00%.

Gef.: H 11·71, C 80·54%.

Die wässrige Seifenlösung gab bei der Zerlegung mit verdünnter Mineralsäure eine reichliche, braune Ausscheidung von organischen Säuren. Nach dem Waschen und Trocknen extrahierte man diese mit Petroläther, der kleine Mengen von *Fettsäuren* aufnahm; die letzteren zeigten nach der Reinigung eine Schmelzlinie von 65—70°; der in Petroläther unlösliche Anteil

bestand aus amorphen, rotgelben *Harzsäuren* von ähnlicher Beschaffenheit wie die aus dem Alkoholauszug gewonnenen (s. unten).

Der Alkoholauszug, eine braune, etwas schmierige Masse darstellend, wurde mit warmem Wasser behandelt, das nur wenig Substanz aufnahm. Nach starkem Einengen und längerem Stehen schied sich eine sehr kleine Menge einer kristallinischen Substanz aus, die sich nach der Reinigung als *Mannit* erwies (Nadeln aus heißem Alkohol vom Fp. 166°).

Analyse:

6·196 mg Substanz gaben 4·371 mg H₂O und 9·038 mg CO₂.

Ber. für: C₆H₁₄O₆: H 7·69, C 39·56%.

Gef.: H 7·89, C 39·78%.

Die braunen Mutterlaugen des Mannits enthielten keine Gerbstoffe. Die Hauptmenge des Alkoholauszuges war aber im Wasser unlöslich und bestand aus *harzartigen Stoffen*. Man nahm diese Masse in kaltem Azeton auf, wobei eine kleine Menge einer pulverigen, braunen, amorphen Substanz vom Habitus eines *Phlobaphens* ungelöst blieb. Der Rückstand der Azetonlösung ist ein tiefbraunes, sprödes *Harz* von eigentümlichem, an Naphthalin erinnernden Geruch, das schon auf dem Wasserbade schmilzt. Das Harz ist in wässriger Lauge vollkommen löslich, aus der braunroten Lösung werden durch verdünnte Salzsäure die Harzsäuren in gelbbraunen Flocken gefällt. Die rotbraune, alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief grünbraune Färbung, mit alkoholischem Blei- und Kupferazetat Trübungen bzw. unvollständige Fällungen. Das Harz löst sich leicht in Essigsäureanhydrid mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in Dunkelbraun und tiefes Olivgrün übergeht. Die Azetylierung liefert kein kristallinisches Produkt, ebensowenig die (bei 180—200°) durchgeführte Kalischmelze. Bei dieser entsteht in kleiner Menge ein in Äther und Wasser löslicher Stoff vom Charakter eines mehrwertigen Phenols, der mit Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung liefert und durch Bleizucker gefällt wird, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Auch die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Nitrierung führte nur zu amorphen Produkten.

Dieses Harz bildet den charakteristischen, lackartigen Überzug des Hutes und Stieles. Seine Menge beträgt etwa 1·5% der Trockensubstanz.

Von bloß in Wasser löslichen Stoffen fanden sich sehr leicht lösliche, durch Zusatz von viel Alkohol fällbare *Polysaccharide*, die sich als klumpige, zerfließliche Massen abscheiden. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure entstehen Pentosen (Furolreaktionen) und Hexosen (Phenylglukosazon vom Fp. 206°).

Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Material bildet eine braune, torfartige Masse, die sich in verdünnter, wässriger Lauge schon in der Kälte größtenteils löst. Wird diese Lösung mit verdünnten Mineralsäuren übersättigt, so fallen tiefbraune, flockige Massen aus, die zu harten, krümeligen Stücken eintrocknen. Sie ähneln manchen Humussäuren. Ihre relative Menge ist sehr bedeutend. Eine nähere Untersuchung dieser Stoffe, die auch aus anderen Polyporeen (z. B. *Polyporus fomentarius*, *igniarius*, *hispidus*) erhalten werden können, erschien vorläufig aussichtslos.

Der Mineralstoffgehalt des Pilzes betrug 5·57% der Trockensubstanz.

II. *Hydnum imbricatum* L.

(Bearbeitet von LEOPOLD LUKACS.)

Bezüglich der chemischen Bestandteile dieses Pilzes liegen in der Literatur nur sehr spärliche Angaben vor, und zwar von NAUMANN¹ bezüglich des Gerbstoffgehaltes und von MÖRNER² und UFFELMANN³ bezüglich der Proteinstoffe.

Das Material stammte aus Turnau (Obersteiermark) und wog lufttrocken 750 g. Da die Untersuchung mit Ausnahme eines Farbstoffes keine spezifischen Stoffe zutage förderte, sollen im folgenden nur kurz die Ergebnisse angeführt werden.

1. Petrolätherextrakt. Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge fand sich im unverseifbaren Anteil *Ergosterin* (F. P. 164—166°) und in dessen Mutterlaugen ein niedriger schmelzendes Sterin (Fungisterin?). Der verseifbare Anteil lieferte: a) feste Fettsäuren von der Schmelzlinie 58—63° und dem Neutralisationswert 189·4, hauptsächlich aus Stearinsäure bestehend, b) relativ reichlich flüssige Fettsäuren, die bei der Oxydation nach HAZURA ein nahezu einheitliches Produkt lieferten. Der F. P. desselben lag nach der Reinigung bei 131—134°.

¹ Über den Gerbstoff der Pilze, Dissertation, Dresden 1895.

² Chem. Centr. 1886, S. 809.

³ Chem. Centr. 1887, S. 370.

Analyse:

3·965 mg Substanz gaben 4·092 mg H₂O und 9·897 mg CO₂.

Ber. für C₁₈H₃₆O₄: H 11·47, C 68·35%.

Gef.: H 11·58, C 68·25%.

Es lag somit Dioxystearinsäure vor, demgemäß bestanden die nativen, ungesättigten Säuren im wesentlichen aus *Ölsäure*.

Das nach der oben erwähnten Verseifung aufgefangene alkoholische Destillat zeigte einen widerlichen Geruch und alkalische Reaktion; man übersättigte mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und nahm den weißen, salzartigen Rückstand mit 90%igem Alkohol auf. Die Lösung lieferte nach dem Eindunsten ein Platindoppelsalz, das gelbe Blättchen vom F. P. 240° bildete.

Analyse:

5·633 mg Substanz gaben 2·105 mg Platin, somit Pt 37·36%.

Ber. für (C₃H₁₀N)₂PtCl₆: Pt 36·93%.

Es handelte sich also um das Platindoppelsalz des *Trimethylamins*.

2. Alkoholextrakt. Hauptbestandteil ist *Mannit*, der nach dem Einengen der Lösung massenhaft auskristallisierte. Dreimaliges Umkristallisieren aus wässrigem Azeton oder Alkohol genügte zur Reinigung. F. P. 166°.

Analyse:

3·362 mg Substanz gaben 2·322 mg H₂O und 4·877 mg CO₂.

Ber. für C₆H₁₄O₆: H 7·69, C 39·56%.

Gef.: H 7·72, C 39·56%.

Die Mutterlauge der Rohabscheidung des Mannits gab beim Verdünnen mit Wasser einen braunen, flockigen Niederschlag von den Eigenschaften eines *Phlobaphens*. Nach Beseitigung desselben wurde die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der so erhaltene Niederschlag lieferte nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff einen braunen, amorphen *Farbstoff*. Dieser ist in den dunkel gefärbten Schuppen der Hutoberfläche lokalisiert; er wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingeengt; ein Teil dieser Lösung wurde auf Traubenzucker geprüft, der aber nicht nachweisbar war; ein anderer Teil wurde mit Kieselwolframsäure gefällt und der entstandene Niederschlag mit Ätzbaryt zerlegt und in bekannter Weise weiterverarbeitet. Schließlich stellte man ein Golddoppelsalz her, das nach dreimaligem Umlösen aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser bei 250° schmolz.

Analyse:

0·1194 g Substanz gaben 0·0536 g Gold.
 Ber. für $C_5H_{14}ON \cdot AuCl_4$: Au 44·49%.
 Gef.: Au 44·89%.

Es handelt sich daher um das Golddoppelsalz des *Cholins*.

3. Wasserauszug. Dieser enthielt Polysaccharide, die bei der Hydrolyse mit Salzsäure wohl Pentosen, aber keine der verbreiteten Hexosen (Glukose, Fruktose, Galaktose) lieferten.

3. *Cantharellus clavatus* Pers.

Bezüglich dieses Pilzes sind uns keine chemischen Angaben bekannt geworden; es ist dies einigermaßen auffallend, als die Art keinesfalls selten ist und über den nahverwandten *C. cibarius* Fr. eine ziemlich ausgiebige Literatur vorliegt.

Das Material stammte aus der Umgebung von Turnau (Obersteiermark) und wog lufttrocken 800 g. Das Untersuchungsergebnis ist in aller Kürze folgendes:

1. Petrolätherauszug. Er bildete eine dunkelbraune, halbflüssige Masse von charakteristischem Pilzgeruche (ätherisches Öl, das anscheinend bei fleischigen Pilzen weit verbreitet ist). Von unverseifbaren Stoffen wurde *Ergosterin* in annähernd reinem Zustand isoliert (Sinterung bei 154°, F. P. 163°); daneben ist noch ein zweites Sterin (Fungisterin) vorhanden. Zerebrosidartige Stoffe waren nicht nachweisbar. Von verseifbaren Stoffen konnten isoliert werden: *feste Fettsäuren* in relativ geringer Menge, Schmelzlinie 68—71°, vorwiegend aus Stearinsäure bestehend, daneben ist eine Fettsäure von höherem Schmelzpunkt vorhanden; ferner *flüssige Fettsäuren* in verhältnismäßig größerer Menge, ganz überwiegend aus *Ölsäure* bestehend; die Oxydation nach HAZURA lieferte ausschließlich Dioxystearinsäure, die leicht rein erhalten werden konnte (F. P. 133—134°).

Analyse:

3·005 mg Substanz gaben 3·110 mg H_2O und 7·513 mg CO_2 .
 Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: H 11·45, C 68·35%.
 Gef.: H 11·50, C 68·18%.

2. Alkoholauszug. Beim Einengen schied sich eine sehr reichliche Kristallisation aus, die durch Umkristallisieren aus wässrigem Methyl- oder Äthylalkohol leicht rein erhalten werden konnte (Nadeln, F. P. 166°). Es lag *Mannit* vor.

Analyse:

3·543 mg Substanz gaben 2·519 mg H₂O und 5·133 mg CO₂.

Ber. für C₆H₁₄O₆: H 7·69, C 39·56%.

Gef.: H 7·87, C 39·51%.

Die vom Mannit abgesaugte Flüssigkeit, die ziemlich dunkel gefärbt ist, wurde mit basischem Bleiazetat versetzt, das färbende Substanzen fällt. Der Pilz enthält zwei *Farbstoffe*, einen blaßpurpurvioletten und einen grünlichgelben, die in einem genetischen Zusammenhang zu stehen scheinen; sie sind schwer zu fassen, ihre Menge ist gering, sie sind leicht veränderlich und anscheinend nicht kristallisiert. Sie konnten daher nicht näher untersucht werden. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingengt; es enthielt geringe Mengen von *Glukose* (Rechtsdrehung, Reduktion der Fehlingschen Lösung, Phenylglukosazon vom F. P. 203°); Mykose war nicht nachweisbar, hingegen basische Stoffe, die durch Fällung mit kieselwolframsaurem Natrium in schwach salzsaurer Lösung isoliert wurden. Dieses Reagens ist günstiger als das früher häufig verwendete Kaliumquecksilberjodid, weil die Abscheidung der Basen weit einfacher und daher weniger verlustreich ist. Das schließlich dargestellte Golddoppelsalz war tief gelb gefärbt und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus wenig sehr verdünnter, siedender Salzsäure bei 250°.

Analyse:

0·1522 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0·0670 g Gold.

Ber. für C₅H₁₄ON·AuCl₄: Au 44·49%.

Gef.: Au 44·02%.

Die zugrunde liegende Base war somit *Cholin*.

3. Der Wasserauszug enthielt *Polysaccharide*, die durch Fällen mit Alkohol und Dialyse nach Möglichkeit von Begleitstoffen befreit wurden. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure lieferten sie wenig Pentosen und Glukose, keine Mannose und Galaktose.