

Zur Chemie der höheren Pilze

XXIII. Geaster fimbriatus Fr. und Polystictus velutinus Pers.

Von

OTHMAR RUTHNER und JULIUS ZELLNER

Aus dem Laboratorium der Bundeslehranstalt für chemische Industrie
in Wien

(Eingegangen am 14. März 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1935)

1. Geaster fimbriatus Fr.

Dieser Pilz, der nur selten in größerer Menge erhältlich ist, konnte in den Spätherbsten 1932 und 1933 in einem Föhrengehölz der Lobau bei Wien in der Menge von 300 g (lufttrocken) gesammelt werden. Er befand sich bereits im Stadium der Sporenreife.

Die Art ist bisher nicht chemisch untersucht worden. Die Analyse ergab keine ungewöhnlichen Bestandteile. Das Rohfett (Ätherextrakt) war wie bei Pilzen häufig sehr dunkel gefärbt und reich an freien Fettsäuren. Die Verseifung lieferte an unverseifbaren Stoffen ein *Ergosterin-Fungisterin-Gemisch*, das durch Kristallisationsart, Schmelzpunkt (153°) und Farbenreaktionen sicher zu identifizieren war. Die Menge war verhältnismäßig erheblich. Die *Fettsäuren* zeigten eine tiefbraune Färbung und waren überwiegend flüssig.

Der Alkoholauszug war bis auf einen kleinen Rückstand von braunen, phlobaphenartigen Stoffen in Wasser löslich und enthielt als Hauptbestandteil *Mannit*, der beim Einengen der Lösung in beträchtlicher Menge auskristallisierte und durch Umlösen aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

4·140 mg Substanz gaben 2·924 mg H₂O und 6·029 mg CO₂.

Ber. für C₆H₁₄O₆: H = 7·72, C = 39·56 %.

Gef.: H = 7·90, C = 39·71 %.

Die Mutterlauge enthielt keine sicher nachweisbare Menge von Glukose, ebenso auch kein Cholin, was wohl mit dem vorgeschrittenen Reifezustand des Materials zusammenhing. Hingegen ließ sich noch eine sehr kleine Menge *Harnstoff* durch die empfindliche Xanthhydrolyse¹ nachweisen. Der Niederschlag entstand wohl erst nach

¹ R. Fosse, P. Urée, Paris, les presses Univ. de France 1928.

einiger Zeit; er zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 258° unter Zersetzung.

Der Wasserauszug enthielt hauptsächlich *Polysaccharide*, die durch Alkohol als gallertig-flockige Masse abgeschieden wurden. Außerdem fand sich namentlich in den Sporen ein brauner *Farbstoff* vor, der in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in Laugen löslich war und aus diesen durch Säurezusatz in braunen Flocken gefällt werden konnte.

2. *Polystictus velutinus* Pers.

Das gesamte Material (2 kg lufttrocken) war an einem einzigen Baume, einer abgestorbenen Grauerle, bei Turnau in Steiermark gesammelt worden.

Über diese Art liegt nur eine chemische Angabe von NAUMANN² vor (siehe unten). Der Untersuchungsgang war jener, der sich im Falle des verwandten *Polyporus pinicola*³ bewährt hatte. Das gut zerkleinerte Material, das von lederig-filziger Beschaffenheit und nicht reich an Inhaltsstoffen ist, wird mit 96%igem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich sofort ein graugelber, flockiger Niederschlag ab, den man abfiltriert; nach dem Einengen der Lösung auf das halbe Volumen findet eine weitere ähnliche Ausscheidung statt. Diese beiden Niederschläge werden gemeinsam verarbeitet. Sie stellen ein Gemisch von drei Stoffen dar, die auf folgende Weise getrennt werden: Ein Teil (*a*) ist auch in siedendem Alkohol nur sehr schwer löslich und bleibt daher bei wiederholtem Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol ungelöst zurück; die beiden anderen Stoffe werden so getrennt, daß man das Gemisch in warmem Äther löst und erkalten läßt, die in Äther gelöst bleibende Partie wird nach Beseitigung des Lösungsmittels aus Alkohol umgefällt und das erhaltene Produkt neuerdings der Ätherbehandlung unterzogen, die man nötigenfalls wiederholt, bis der in Äther leicht lösliche Körper unter dem Mikroskop einheitlich kristallisiert erscheint. Man erhält ohne Schwierigkeit den Stoff (*c*), vollkommen weiß und gut kristallisiert. Die andere, in kaltem Äther schwer lösliche Substanz (*b*) wird nach wiederholter Digestion mit kaltem Äther einige Male aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz umgefällt. Sie ist schwer von einer festhaften gelblichen Verunreinigung zu befreien.

Der Körper (*a*) ist bisher noch nicht beobachtet worden.

² Über den Gerbstoff der Pilze, Dissert. Dresden 1895.

³ HARTMANN und ZELLNER, Mh. Chem. 50 (1928) 193, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 669.

Er stellt ein undeutlich kristallisiertes Magnesiumsalz dar; wegen seiner Schwerlöslichkeit zersetzt man das Salz mit warmer, verdünnter Salzsäure, filtriert die unlösliche freie Säure ab, wäscht sie gut mit Wasser und kristallisiert sie aus Alkohol, worin sie ziemlich löslich ist, um. Sie bildet charakteristische Sphaerokristalle, sehr ähnlich denen jener Säure, die ROSENTHAL⁴ seinerzeit durch Hydrolyse des Amanitazerebrins erhalten hatte. Eine gelbliche Färbung läßt sich schwer beseitigen. Das tunlichst gereinigte Produkt schmilzt bei 98°. Es enthält eine kleine Menge Stickstoff. Darin sowie in seinen sonstigen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ähnelt es sehr der ROSENTHALSCHEN Säure.

4·609 mg Substanz gaben 5·151 mg H₂O und 12·532 mg CO₂.

4·387 mg „ „ 4·990 mg H₂O und 11·994 mg CO₂.

Gef.: H 12·41, 12·63, C 74·15, 74·56%.

Der Körper (b) bildet stärkeähnliche Körnchen, die ohne Zersetzung bei 130° schmelzen, quillt in heißem Wasser auf, ohne sich zu lösen, ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze gut, in der Kälte schwer löslich, scheidet sich häufig als Gallerte aus; am günstigsten erweist sich Äthylalkohol, aus dem die Substanz bei langsamem Abkühlen in ganz ähnlichen Gebilden ausfällt, wie sie ZELLNER⁵ beim Amanitazerebrin beobachtet und abgebildet hatte. Der Körper enthält etwas Stickstoff.

4·707 mg Substanz gaben 5·033 mg H₂O und 12·692 mg CO₂.

Gef.: H 11·88, C 73·53%. Eine Spur Asche wurde in Abzug gebracht.

Aus den ganzen Eigenschaften des Stoffes geht hervor, daß er mit den aus anderen Pilzen⁶ gewonnenen zerebrinartigen Stoffen nahe verwandt oder identisch ist.

Die Substanz (c) erwies sich als reines *Ergosterin*: Nadeln aus Äther oder Essigester, Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt in der geschlossenen Kapillare 165°, starke Cholestolreaktion.

3·872 mg Substanz, wasserfrei, gaben 3·849 mg H₂O und 12·022 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₄₄O: H 11·05, C 84·82%.

Gef.: H 11·05, C 84·67%.

Bei weiterem Einengen des oben erwähnten Alkoholauszuges auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens und Stehenlassen in der

⁴ Mh. Chem. 43 (1922) 250; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 132 (1922) 250.

⁵ Mh. Chem. 32 (1911) 133 und 43 (1922) 247, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 119 (1910) 1209 und 131 (1922) 199.

⁶ Mh. Chem. 44 (1923) 15 und 50 (1928) 193, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 132 (1923) 15 und 137 (1928) 669.

Kälte scheidet sich ein weiterer Stoff in nahezu farblosen körnigen Kristallen ab. Zur Reinigung löst man die Rohabscheidung in wenig heißem Wasser, filtriert von unlöslichen Fremdstoffen ab, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol und läßt in der Kälte kristallisieren. Die glasglänzenden, körnigen Kristalle erweisen sich als *Mykose*.

3·820 mg Substanz gaben 2·222 mg H₂O und 5·337 mg CO₂.

Ber. für C₁₂H₂₂O₁₁ + 2 H₂O: H 6·87, C 38·09%.

Gef.: H 6·46, C 38·08%.

Nach Abscheidung der Mykose wird der Alkohol vollends abgedampft und der zurückbleibende Sirup zunächst mit Petroläther und darauf mit Äther ausgezogen.

Der Petrolätherextrakt stellt eine dunkle, halbflüssige Masse dar, die viel freie Fettsäuren enthält. Durch Verseifung dieses Rohfettes erhält man einerseits Ergosterin, das in bekannter Weise mittels Essigesters aus dem unverseifbaren Anteil gewonnen wird, andererseits eine rotgelbe, zähe, amorphe Masse, die wohl die Sterinreaktionen, aber keine Karotinreaktionen zeigte und wahrscheinlich harzartiger Natur ist. Die aus dem Rohfett gewonnenen Fettsäuren sind sehr dunkel gefärbt und vorwiegend flüssig. Die *festen Fettsäuren*, aus Alkohol unter Tierkohlezusatz mehrfach umgelöst, zeigen den Schmelzpunkt 60°; ihre Menge war zu gering, um eine nähere Untersuchung zu gestatten. Die *flüssigen Fettsäuren* bestehen hauptsächlich aus *Ölsäure*, da sie bei der Oxydation nach HAZURA nur Dioxystearinsäure liefern. Letztere ließ sich leicht rein erhalten. Schmelzpunkt 135°.

4·055 mg Substanz gaben 4·051 mg H₂O und 10·111 mg CO₂.

Ber. für C₁₈H₃₆O₄: H 11·39, C 68·35%.

Gef.: H 11·10, C 68·00%.

Der Ätherauszug ist ebenfalls sehr dunkel gefärbt; die Verseifung ergibt Reste von Ergosterin und dunkelbraune zähflüssige Harzsäuren, die weder ihrer Menge noch ihrer Beschaffenheit nach eine weitere Untersuchung lohnen. Der noch übrige Anteil des Alkoholauszuges wird nun in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Durch Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält man einen braunen, amorphen Körper, dessen wässrige Lösung durch Kupferazetat braun, durch Bromwasser gelb gefällt wird, hingegen mit Kaliumbichromat und Kochsalzgelatine keine Niederschläge liefert. Es handelt sich also um einen *gerbstoffartigen Körper*, der aber kein typischer Gerbstoff ist. Eisenchlorid gibt eine tiefbraune Färbung. Der Pilz selbst gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ein mit heißem Wasser

direkt aus dem Pilz hergestellter Auszug färbt sich braun, nicht blau, wie NAUMANN (l. c.) angab. Dies dürfte sich daraus erklären, daß sein Material auf Eiche, das unsrige auf Grauerle wuchs und bekanntlich Pilze selbständig keine tannoiden Stoffe erzeugen, sondern nur (wenn auch chemisch verändert) aus ihrem Substrat herübernehmen können. Der Körper ist ziemlich zersetzlicher Natur und hat die unangenehme Eigenschaft, als Begleitstoff die völlige Reinigung anderer Substanzen sehr zu erschweren.

Im Filtrat des Bleiniederschlages fanden sich *Glukose* (Nachweis durch das Phenylglukosazon) und *Cholin* (Nachweis durch das Platindoppelsalz), aber nur in sehr geringer Menge.

Der Wasserauszug ist etwas reichlicher. Die im Vakuum stark eingeeengte, gelbe Lösung gibt mit Alkohol im Überschuß eine starke Fällung; zur Beseitigung von Mineralstoffen (Mg, Ca) löst man den Niederschlag in wenig heißem Wasser und setzt nach dem Erkalten etwas verdünnte Salzsäure und die 2—3fache Menge Alkohol zu; der körnig-flockige, gut filtrierbare Niederschlag wird mit wässrigem Alkohol säurefrei gewaschen. Trotz wiederholten Umfällens läßt sich die Substanz nicht ungefärbt erhalten, in feuchtem Zustand, namentlich beim Erwärmen, ist sie luftempfindlich und färbt sich dunkel, kann deshalb nur im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Diese Zersetzlichkeit dürfte aber nicht dem Körper als solchem zukommen, sondern von der Anwesenheit des oben erwähnten tannoiden Stoffes herrühren. Die Substanz bildet schließlich ein gelbliches Pulver, das nach völliger Trocknung auch in heißem Wasser nur langsam und unvollständig löslich ist. Es handelt sich um ein *Polysaccharid*, das durch verdünnte Säuren leicht abgebaut wird. Erwärmt man mit 10%iger Schwefelsäure am Wasserbad so lange, bis eine Probe durch Alkohol nicht mehr gefällt wird, so erhält man als Haupthydrolysenprodukt Glukose (Phenylglukosazon vom Schmelzpunkt 205°); Mannose ist nicht nachweisbar, ebensowenig Galaktose, denn die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert keine Schleimsäure, sondern bloß Oxalsäure. Verdünnte Salzsäure spaltet beim Kochen eine sehr kleine, aber sicher nachweisbare Menge von Pentosen ab (Furoreaktionen mit Anilinzetat und Phlorogluzinsalzsäure). Glukosaminchlorhydrat konnte nicht nachgewiesen werden. Die wässrige Lösung des Kohlehydrates wird nicht durch Bleizucker, auch nicht durch Ätzbaryt, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Jodlösung gibt keine Färbung. Dieses Polysaccharid ist der im Pilz am reichlichsten vorhandene Stoff (etwa 1%).

Der Aschengehalt des Pilzes ist sehr gering (1·18% der Trockensubstanz).