

# Ueber die stickstoffhaltigen Stoffe der Pilze.

Vorläufige Mittheilung.

Von

E. Winterstein.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 26. November 1898.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen ist nachgewiesen, dass die chemische Zusammensetzung der Pilze in mehrfacher Beziehung bemerkenswerthe Unterschiede von derjenigen der Phanerogamen zeigt. Ich erinnere zunächst daran, dass nach den von mir ausgeführten Untersuchungen die Membranen der Pilze neben Kohlenhydraten: Paradextran,<sup>1)</sup> Paraisodextran<sup>2)</sup>, Pachymose<sup>3)</sup> eine stickstoffhaltige Substanz einschliessen, welche als Chitin<sup>4)</sup> erkannt wurde, ein Ergebniss, für welches auch die mikroskopische Untersuchung von Wisselingh<sup>5)</sup> eine Bestätigung gebracht hat. Auch die wasserlöslichen stickstofffreien Stoffe sind eingehender untersucht worden. So enthalten die Pilze nach Müntz,<sup>6)</sup> Thörner,<sup>7)</sup> Bourquelot sehr beträchtliche Mengen von Mannit, was auch mit meinen Be-

1) Die unlöslichen Kohlenhydrate der Pilze sind von mir zuerst isolirt und eingehender untersucht. Tanret beschreibt ein aus *Boletus edulis* isolirtes Kohlenhydrat, welches er als Fongose bezeichnet. Dasselbe halte ich mit dem von mir schon früher aus *Boletus edulis* isolirten Paradextran für identisch. Vergl. diese Zeitschrift Bd. XIX, S. 561.

2) Ibid. Bd. XXI, S. 149; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XXVI, S. 3098. Ibid. Bd. XXVIII, S. 774.

3) Die Pachymose ist von Champignon entdeckt worden. Eine eingehende Untersuchung über dieses Kohlenhydrat habe ich in dem Archiv der Pharmacie Bd. 253, S. 398 publicirt. Vergl. auch diese Zeitschrift Bd. XXI, S. 510.

4) Ibid. Bd. XIX, S. 553. Bd. XXI, S. 135—147. Man vergleiche auch E. Gilson, Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons. Revue «La Cellule» T. XI, 1<sup>er</sup> fas.

5) Mikrochemische Untersuchungen über die Zellwände der fungi. Jahrb. wiss. Botanik 1898. Bd. XXXI, S. 619.

6) Compt. rend. 76, S. 648.

7) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XII, S. 1636.

obachtungen übereinstimmt. *Boletus edulis* und eine grosse Anzahl anderer Arten enthalten die von Wiggers<sup>1)</sup> entdeckte Trehalose<sup>2)</sup> (Mycose). Der ätherische Auszug enthält in vielen Fällen neben Fett und Lecithin<sup>3)</sup> nicht unbedeutende Mengen von Cholesterin.<sup>4)</sup> Besonders leicht gelingt es nach meinen Beobachtungen aus dem Rohfett von *Boletus edulis* durch Extraction mit Petroläther ein in Blättchen krystallisirendes Cholesterin zu erhalten.

Ueber die stickstoffhaltigen Stoffe der Pilze liegen nur vereinzelte Untersuchungen vor. Schon vor längerer Zeit habe ich beobachtet, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile mancher Pilze in ihrem Verhalten bemerkenswerthe Abweichungen von demjenigen der Phanerogamen zeigen. Weder aus frischen noch aus getrockneten Pilzen (*Boletus edulis*, *Cantharellus cibarius*, *Agaricus campestris*) vermochte ich Eiweissstoffe dadurch zu isoliren, dass ich die zerkleinerten Objecte mit verdünnter Natronlauge längere Zeit in der Kälte behandelte und die Extracte mit Säuren neutralisirte:<sup>5)</sup> ich erhielt mit Säuren nur schwache Fällungen, wenn die Behandlung mit Natronlauge

1) Ann. chem. Pharm. Bd. I. S. 129.

2) Eine Zusammenstellung der Litteratur über die Trehalose findet sich in meiner Abhandlung. Zur Kenntniss der Trehalose. Diese Zeitschrift Bd. XIX. S. 70.

Eine grössere Anzahl Arbeiten über die Trehalose in den Pilzen verdanken wir E. Bourquelot, durch dessen schöne Untersuchungen auch der Nachweis erbracht wurde, dass in manchen Pilzen ein Ferment «Trehalase» vorkommt, welche die Trehalose in d-Glucose überzuführen vermag. Vergl. hierüber *Les Hydrates de Carbone chez les champignons*. Extrait. Bulletin de la Société Mycologique de France, Bd. V, S. 132. Transformation du Tréhalose en glucose par un ferment soluble: la Tréhalase. *ibid.* Bd. IX, S. 189. Sur la présence et la disparition du Tréhalose. *ibid.* Bd. IX, S. 11.

3) Vergl. Husemann, Pflanzenstoff, Bd. I, S. 282. E. Schulze und S. Frankfurt, Landwirthsch. Versuchsstation Bd. XXXIII, S. 307.

4) E. Gérard. *Comp. rend.* 114, S. 1544; 121, S. 723; 126, S. 909.

5) Zuweilen erhielt ich beim Ansäuern des mit stärkerer Lauge aus dem mit Wasser erschöpften Rückstand gewonnenen Extract eine schwache Fällung, die Quantität derselben aber machte nur einen geringen Bruchtheil derjenigen Menge aus, welche man der Analyse nach erwarten sollte.

nur kurze Zeit gedauert hatte. Diese Ergebnisse waren um so auffallender, als die verschiedenen Pilze nach den Resultaten der Analysen<sup>1)</sup> sehr viel Eiweissstoffe einschliessen mussten. Auch gelang es mir nicht, aus den Extracten, welche durch Behandlung des zerkleinerten Materials mit 10%iger Kochsalzlösung erhalten wurden, nach den bekannten Methoden Eiweissstoffe abzuscheiden.

Im Hinblick auf das erhöhte Interesse, welches die Eiweissstoffe durch die Arbeiten der letzten Jahre darbieten, habe ich die Untersuchungen der stickstoffhaltigen Stoffe der Pilze wieder aufgenommen. Als Material für die zu beschreibenden Versuche verwendete ich hauptsächlich das wiederholt mit Aether und Alkohol extrahirte feine Pulver von *Boletus edulis*<sup>2)</sup> und *Agaricus campestris*. Behandelt man dieses stickstoffreiche Material mit Wasser, so gehen beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Stoffe in Lösung; diese Lösung gibt mit Essigsäure keine Fällung, bei *Agaricus* enthielt sie einen krystallisirbaren Körper: bei *Boletus* einen eigenthümlichen stickstoff- und phosphorhaltigen Körper. Behandelt man den bei Extraction mit Wasser verbliebenen Rückstand mit verdünnter 2—4%iger kalter Natronlauge längere Zeit, so wird ein grosser Theil von stickstoffhaltiger Substanz ausgezogen, diese Lösungen gaben aber beim Ansäuern keine Fällungen. Ein Versuch, aus dem mit Wasser extrahirten Rückstand durch Behandlung mit kalter 1—5%iger Schwefelsäure Eiweisskörper auszuziehen, gab ein negatives Resultat. Es wurde nun constatirt, dass 10—20%ige Salzsäure in der Wärme einen noch grösseren Bruchtheil der stickstoffhaltigen Verbindungen in Lösung bringt, als kalte Lauge: in diesen Lösungen erzeugt Phosphorwolframsäure einen dicken, voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Zersetzen mit Baryt eine hellgelbe Lösung gab, die beim vor-

1) Ueber die quantitative Zusammensetzung der Pilze siehe König, Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel, Bd. I, S. 747. Eine grössere Analysen-Anzahl essbarer Pilze haben neuerdings La Fayette und Mendel ausgeführt, American Journal of Physiology, Vol. I, S. 225. Vergl. auch Stahl-Schröder, Farmazest 1897, S. 5.

2) Der Stickstoffgehalt dieses Rückstandes betrug 6%.

sichtigen Eindunsten eine gelbgefärbte, spröde, in Wasser leicht lösliche Masse hinterliess, welche die Reactionen der Eiweissstoffe zeigte, sie gab mit viel Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung die Biuretreaction, mit Millon'schem Reagens trat beim Kochen eine Rothfärbung der ausgeschiedenen Flocken ein.

Dieses Produkt wurde durch Kochen mit starker Salzsäure und Zinnchlorür nach bekanntem Verfahren zersetzt. In der vom Zinn befreiten Lösung gab Phosphorwolframsäure einen starken, stickstoffreichen Niederschlag: das Filtrat von diesem Niederschlag gab, nachdem es von der überschüssigen Phosphorwolframsäure und Salzsäure mit Baryt und Bleiessig befreit worden war, eine Krystallisation von Leucin, auch Tyrosin wurde durch die Reaction mit Millon'schem Reagens nachgewiesen.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften stickstoffreichen Rückstand von *Boletus edulis* mit kalter gesättigter Barytlösung, so gehen gleichfalls Eiweissstoffe in Lösung: entfernt man den Baryt mit Schwefelsäure und dunstet die neutrale Flüssigkeit ein, so entsteht auf Zusatz von Alkohol eine Fällung, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver gibt, welches die Biuretreaction und die Reaction mit Millon'schem Reagens gibt.

Dass die aus den mit Wasser erschöpften Rückständen durch Baryt ausgezogenen Proteinstoffe nach dem Entfernen des Baryts in wässriger Lösung bleiben und auch nach dem Ausfällen mit Alkohol im Wasser löslich sind, ist eine bemerkenswerthe Erscheinung. In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass aus dem mit kalter verdünnter Natronlauge erhaltenen Extracte durch Säuren Proteinstoffe sich nicht ausfällen liessen, sobald die Einwirkung der Lauge längere Zeit gedauert hatte.

Eine eingehende Bearbeitung dieses Gegenstandes hat Herr E. Hofmann übernommen und hoffen wir, Aufschluss über die verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen einiger Hut-, Schimmel- und Spaltpilze zu erhalten.