

Über eine neue Glukosaminverbindung, zugleich ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chitins.

II. Mitteilung.

Entstehung des Lykoperdins aus Riesenbovista und Erdstern bei der Hydrolyse.

Von

Yashirō Kotake und Yoshita Sera.

(Aus der med.-chem. Abteilung der Med. Akademie zu Osaka).
(Der Redaktion zugegangen am 16. Februar 1914.)

In einer früheren Arbeit haben wir¹⁾ berichtet, daß unter den Zersetzungsprodukten eines Lykoperdons (*Lycoperdon gemmatum* Batsch) eine neue Glukosaminverbindung, Lykoperdin, vorkommt. Seitdem haben wir untersucht, ob es auch aus anderen Pilzarten bei der Hydrolyse gebildet wird. Soweit die Untersuchungen gelangen, konnten wir mit Sicherheit beweisen, daß das Lykoperdin sich auch unter den Spaltungsprodukten des Riesenstäublings und Erdsterns vorfindet.

Lykoperdin aus Riesenbovist (*Lycoperdon Bovista*).

Es wurden 7 Stück Riesenstäublinge, welche fast zur Kopfgröße entwickelt waren (Gesamtgewicht: 167 g) verarbeitet.

Je 70 g Pilzpulver wurden mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu dickem Teig angerieben, dann 850 ccm Wasser hinzugefügt und in einem geräumigen Kolben 6 Stunden lang lebhaft im Sieden erhalten.

Die Isolierung von Lykoperdinsulfat aus dem entstandenen Zersetzungsgemisch geschah wie früher angegeben.

Zunächst haben wir aus dem ganzen Pilzpulver das Sulfat (1,35 g) gewonnen, welches alle Eigenschaften von α -Lykoperdin zeigte; vor allem krystallisierte es in einer

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. 88, S. 56 (1913).

charakteristischen Form und gab eine schöne Biuretreaktion, Reduktionsprobe und Jod-Chlorzinkreaktion. Leider konnten wir die spezifische Drehung deshalb nicht bestimmen, weil seine wässrige Lösung etwas braungelb gefärbt war; in ihr konnten wir aber mit Sicherheit eine Linksdrehung beobachten.

Zur Analyse wurde das Sulfat, wie früher erwähnt, unter absolutem Alkohol und dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0,1582 g Substanz gaben 0,2004 g CO und 0,0890 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für (C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₉) H ₂ SO ₄ :
C = 34,55 %	34,67 %
H = 6,25 %	5,78 %

0,1251 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5,35 ccm n/10-Schwefelsäure.

Gefunden:	Berechnet für (C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₉) H ₂ SO ₄ :
N = 6,00 %	6,22 %

0,2458 g Substanz gaben 0,1272 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für (C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₉) H ₂ SO ₄ :
H ₂ SO ₄ = 21,74 %	21,78 %

0,2700 g des Sulfates wurden mit 5 ccm Salzsäure und 0,5 g Zinnchlorür 2 Stunden lang gekocht, dann mit Wasser verdünnt, vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Der dabei zurückgebliebene krystallinische Rückstand (gereinigt durch Umkrystallisation aus Wasser) war stickstoffhaltig, gab Trommersche Probe schon in der Kälte und Phenylosazonprobe, — das entstandene Osazon krystallisierte in gelben Nadeln und schmolz bei 204—205° C.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das Sulfat α -Lykoperdinsulfat war.

Aus der Mutterlauge vom α -Lykoperdinsulfat wurde mittels Alkohol eine Substanz, welche dem β -Lykoperdin entspricht, zur Auskrystallisation gebracht. Sie krystallisierte in feinen Nadeln und gab Biuret-, Reduktions- und Jod-Chlorzinkprobe. Da wir aber bei der Reinigung einen großen Substanzverlust hatten, so stand uns zuletzt eine nur zu einmaliger Analyse hinreichende Menge Substanz (Sulfat) zur Verfügung.

0.1202 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5,20 ccm n_{10} -Schwefelsäure.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{24}N_2O_9) H_2SO_4$:
N = 6,15 %	6,22 %

Lykoperdin aus Erdstern (*Geaster granulosa*).
(Bearbeitet von M. Nagahashi.)

Der von der äußeren Hülle befreite Erdstern im Gewicht von 240 g wurde, wie oben erwähnt, verarbeitet, und die schließlich gewonnene Sulfatlösung mit Alkohol versetzt, bis deutliche Trübung eintrat, dann auf 60° C. erwärmt — dabei verschwand die Trübung — und an einem kühlen Orte stehen gelassen; es schieden sich feine kugelige Krystalle aus. Sie wurden filtriert, mehrmals mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen und schließlich unter absolutem Alkohol und dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Sie zeigten die Eigenschaften und Reaktionen von Lykoperdin und sind wahrscheinlich ein Gemenge von α - und β -Lykoperdin. Die Stickstoffbestimmung gab folgenden Wert:

0,1235 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5,30 ccm n_{10} -Schwefelsäure.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{24}N_2O_9) H_2SO_4$:
N = 6,25 %	6,22 %

Die äußeren Hüllen, welche sich teils in sternförmigen Lappen ausbreiteten, wurden mit verdünnter Schwefelsäure gespalten; indes konnte das Lykoperdin nicht mit Sicherheit isoliert werden.

Wir haben auch eine Reihe eßbarer und nichteßbarer Pilzarten untersucht. Wenn wir auch dabei das Lykoperdin nicht sicher nachweisen konnten, so erwiesen wir es doch als wahrscheinlich, daß in den Zersetzungsprodukten mancher Pilzarten eine Glukosaminverbindung, welche mit Phosphorwolframsäure fällbar ist, existiert. Jedenfalls erschweren die dabei mehr oder weniger gebildeten Diaminosäuren, Purinbasen, u. a. die Isolierung der Glukosaminverbindung.