

# Über den Milchsaft von *Lactarius vellereus* Fr.

Von  
**Julius Zellner.**

(Der Redaktion zugegangen am 21. Oktober 1920.)

Bezüglich des Milchsaftes der *Lactarius*-arten liegen bereits einige chemische Angaben vor<sup>1)</sup>. Die Gewinnung des Milchsaftes von *Lactarius vellereus* geschah gleich im Walde, indem der eingerollte Rand des Hutes sowie die Lamellen nahe der Basis ihrer Länge nach abgeschnitten wurden und die austretende Flüssigkeit in einem Wägegläschen gesammelt oder auf reines Filtrierpapier tropfen gelassen wurde, auf dem sie an der Luft rasch und ohne sichtbare Veränderung eintrocknet. Der frische Milchsaft zeigt einen scharfen Geschmack, schwachen Pilzgeruch und schwach saure Reaktion gegen Lakmus. Unter dem Mikroskop erweist er sich als eine Emulsion, deren Tröpfchen meist so klein sind, daß sie die Brownsche Bewegung zeigen, was auch schon Boudier bemerkt hat. Daneben finden sich etwas größere Tröpfchen und hie und da auch kugelförmige Kristallaggregate. Die Menge des Milchsaftes wechselt nach dem Entwicklungsstadium und den Feuchtigkeitsverhältnissen. Junge und namentlich halbentwickelte Exemplare liefern am meisten (bis zu 25 Tropfen), alte Individuen, besonders nach längerer Trockenheit, wenig oder gar nichts.

Die chemische Untersuchung gestaltete sich einfach, da kolloide und zersetzliche Stoffe nicht vorhanden sind. Der auf dem Wasserbad eingetrocknete Milchsaft bzw. das den

<sup>1)</sup> Boudier, Die Pilze, übersetzt von Th. Husemann 1867, S. 77 ff. Chodat und Chuit, Chem. Zentralbl. 1889 Bd. II S. 144 und 467. Bougault und Charaux, ebenda 1911 Bd. II S. 1463 und 1598; 1912 Bd. I S. 23, 214, 732. Zellner, Monatshefte f. Chem. 1920 Bd. 41, S. 443.

eingetrockneten Saft enthaltende Filtrierpapier wurden im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen, der die Hauptmenge der festen Stoffe in Lösung bringt. Nach dem Einengen des Extraktes scheiden sich Kristalle aus, die nur zweimal unter Tierkohlezusatz aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert zu werden brauchen, um rein zu sein. Es liegt freie Stearinsäure vor.

Identifizierung: Perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Kristalle von den Löslichkeitsverhältnissen der höheren Fettsäuren, Schmelzpunkt 69—70°. 0,8653 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6,2 cm<sup>3</sup> Lauge vom Titer 0,02811 g KOH pro cm<sup>3</sup>, Neutralisationswert 201,4, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 197,1. 0,4072 g des in bekannter Weise bereiteten und im Vakuum getrockneten Barytsalzes lieferten 0,1365 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 22,01% BaO (berechnet 21,76%).

Boudier sah die Kristallisation als ein Harz an, Chodat und Chuit hielten sie für die von Thörner<sup>1)</sup> und Bissinger<sup>2)</sup> irrtümlich als eine neue Fettsäure beschriebene Lactarsäure von der vermeintlichen Formel C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, Bougault und Charaux erkannten sie als Stearinsäure, was durch meine Untersuchung bestätigt wird. Die Stearinsäure bildet neben Wasser den Hauptbestandteil des Milchsafte.

In andern Lactariusarten findet sich die von Bougault und Charaux entdeckte Lactarinsäure (eine Ketostearinsäure C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>) vor. Es kann als sicher gelten, daß im Milchsaft der Lactariusarten Stearin- oder Lactarinsäure im freien Zustand emulgiert enthalten sind, wenn auch die Isolierung in vielen Fällen nicht aus dem Milchsaft selbst, sondern aus dem ganzen Pilz erfolgte. In zwei Fällen, bei *L. rufus* und *torminosus*, habe ich mich in letzter Zeit überzeugt, daß ihre Milchsäfte freie Fettsäuren enthalten. Nach den Angaben von Bougault und Charaux wie auch nach einigen eigenen Beobachtungen<sup>3)</sup> verteilen sich die beiden genannten Fettsäuren auf verschiedene Lactariusarten folgendermaßen: Lactarinsäure führende Arten sind *L. uvidus* Fr., *theiogalus* Bull., *lilacinus* Lasch., *subdulcis* Bull. (blasse Varietät), *plumbeus* Bull., *pyrogalus* Bull., *rufus* Scopol., *pallidus* Pers., Stearinsäure enthalten *L. azonites* Bull., *controversus* Pers., *vellereus* Fr., *piperatus* L., *subdulcis* Bull., *torminosus* Schaeff., *scrobiculatus* Scopol., *deliciosus* L.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1879 S. 1635.

<sup>2)</sup> Über Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus*. Dissertation Erlangen 1883.

<sup>3)</sup> Monatshefte Bd. 34, S. 321 (1912); Bd. 36, S. 611 (1915); 1920 Bd. 41, S. 443.

In den Mutterlaugen von der Stearinsäurekristallisation ist ein harzartiger Stoff enthalten, welcher der Hauptsache nach nicht verseifbar ist und daher in der Weise von den Resten der Säure getrennt werden kann, daß man mit alkoholischer Lauge erwärmt und nach dem Verdampfen des Alkohols mit Äther oder Petroläther ausschüttelt. Er bildet eine klebrige, gelbe amorphe Masse, die in Benzin, Äther, Aceton, Trichloräthylen, Alkohol und Benzol löslich ist. Gegen den Luftsauerstoff ist er anscheinend nicht empfindlich, hingegen wird die Lösung in Aceton durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, verdünnte Chromsäure, Wasserstoffperoxyd und besonders Chlor beim Erwärmen rasch dunkel gefärbt. Der Milchsaft einiger anderer *Lactarius*arten färbt sich an der Luft bekanntlich gelb, grünlich, grau oder violett; es ist wahrscheinlich, daß es sich in diesen Fällen auch um Harze handelt, die aber schon durch den Luftsauerstoff oxydiert werden. Das Harz, von Chodat und Chuit Piperon genannt, hat einen widerlichen, brennenden Geschmack, der aber nicht so scharf ist wie der des frischen Pilzsaftes, dessen Schärfe übrigens ziemlich schwankend zu sein scheint. Boudier war der Meinung, daß das im Speichel schwer lösliche Harz deshalb im ursprünglichen Zustande die Geschmacksnerven stärker affiziere, weil es dort in feinsten Verteilung und daher mit größter Oberfläche wirksam sei. Indes schmeckt auch die alkoholische Lösung und die durch Eingießen derselben in Wasser erhaltene Emulsion des Harzes nicht so brennend wie der Pilzsaft selbst, und ich halte es daher nicht für ausgeschlossen, daß der scharfe Geschmack des Milchsaftes noch durch andere, flüchtige Stoffe mitbedingt werde, eine Ansicht, die Boudier bekämpfte. Für Versuche in dieser Richtung stand nicht genug Material zur Verfügung. Das Harz ist neben der Stearinsäure der am reichlichsten vorhandene organische Bestandteil des Milchsaftes. Neutralfette und Körper der ErgosterinGruppe konnten nicht gefunden werden.

In Alkohol sind nur geringe Stoffmengen löslich. Aus dem eingeeigneten Extrakt kristallisiert Mannit aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren rein erhalten wird.

Identifizierung: Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, aus wäßrigem Holzgeist, deren Lösung süß schmeckt und optisch inaktiv ist.

In der Mutterlauge des Mannits läßt sich Traubenzucker nachweisen.

Nachweis: Fehlingsche Probe,  $\alpha$ -Naphtolreaktion von Molisch, Bildung des Glukosazons, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol in gelben, büschelig oder rosettenartig gehäuften Nadeln vom Schmelzpunkt 204° erhalten wurde.

Im heiß bereiteten Wasserauszug finden sich nur sehr geringe Stoffmengen, hauptsächlich ein Kohlehydrat vom Typus des Mycetids<sup>1)</sup>, kleine Quantitäten organischer Säuren, die nicht näher untersucht werden konnten, und anorganische Salze, hauptsächlich Kaliumphosphat.

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand besteht der Hauptsache nach aus Eiweißkörpern. Der frische Milchsafte gerinnt bei kurzem Aufkochen nicht, wohl aber, wenn er zur Trockne eingedampft wird. Mineralsäuren bewirken schon in der Kälte Gerinnung, die beim Erhitzen vollständiger wird.

In quantitativer Beziehung wurde folgendes festgestellt:

Wassergehalt des frischen Milchsafte	80,50%
in Äther lösliche Stoffe (Stearinsäure und Harz)	14,65%
in heißem Wasser lösliche organische Stoffe (Mannit, Traubenzucker, Mycetid usw.)	2,17%
Mineralstoffe (fast ganz in Wasser löslich)	0,44%
in indifferenten Lösungsmitteln und heißem Wasser unlösliche Stoffe (Eiweißkörper)	2,24%

Der Milchsafte von *Lactarius vellereus* stellt also im wesentlichen eine Emulsion eines Stearinsäure-Harzgemisches in einer wäßrigen Lösung von Eiweiß und Kohlehydraten dar.

<sup>1</sup> Boudier l. c. S. 49 und Zellner, Monatshefte Bd. 38, S. 326 (1917).