

Über einen Farbstoff aus *Lycoperdon gemmatum* Batsch.

Von

Yashirō Kotake und Kōichi Naitō.

(Aus der medizinisch-chemischen Abteilung der med. Akademie zu Osaka.)
(Der Redaktion zugegangen am 2. März 1914.)

Der im hiesigen Laboratorium zum Zweck der Lycoperdindarstellung gesammelte Pilz, *Lycoperdon gemmatum* Batsch, ist intensiv braun gefärbt. Daraus konnten wir einen Farbstoff folgender Weise leicht krystallinisch erhalten:

Das getrocknete Pilzpulver wurde zunächst im Soxhlet'schen Apparat gründlich mit Äther extrahiert und dann mit Alkohol heiß ausgezogen. Das dunkelbraun gefärbte alkoholische Extrakt wurde durch Destillation bis etwa auf den 3. Teil des Volumens konzentriert und nach dem Erkalten etwas Äther hinzugefügt, wobei sich der Farbstoff flockig ausschied. Die Fällung wurde wieder in heißem Alkohol gelöst, mit wenig Wasser versetzt, auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, bis die Oberfläche der Lösung mit einer dünnen Haut bedeckt war, und dann in der Kälte stehen gelassen. Es schied sich eine Fällung aus, welche unter dem Mikroskop aus dunkelbraunen, nadelförmigen Krystallen bestand. Sie wurde abgesaugt und getrocknet.

Der auf solche Weise gewonnene schwarzbraune Farbstoff ist etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge, und aus einer alkalischen Lösung wird er beim Zusatz von Säuren flockig ausgefällt.

Der Farbstoff enthielt immer eine ziemlich bedeutende Menge Asche. Niemals konnten wir durch Wiederholung der Äther- oder Säurefällung den Farbstoff aschefrei gewinnen,

und er war stickstoffhaltig, der Stickstoffgehalt war aber schwankend, somit war der Farbstoff nicht völlig rein.

Der Farbstoff gab beim Kochen mit verdünnten Mineral-säuren einen Zucker. Er ist also höchstwahrscheinlich von glukosidischer Natur. Der vom Zuckerkomplex befreite Farbstoff krystallisierte wieder in feinen Nadeln, welche leicht analysenrein gewonnen wurden. Wir wollen für diesen Farbstoff den Namen «Gemmatein» vorschlagen, und da er vor allem als Spaltprodukt einige Substanzen von allgemeiner, biologischer Bedeutung gab, möchten wir darüber hier eine kurze Mitteilung machen.

Zucker.

10 g des Farbstoffs wurden 3 Stunden lang mit 50 ccm 5%iger Salzsäure im Wasserbade erhitzt. Das Filtrat, welches schwach gelb gefärbt war, zeigte eine Rechtsdrehung und gab die Trommersche Probe. Das daraus dargestellte Phenyl-ozazon krystallisierte in gelben Nadeln und schmelz bei 204° C. Es ist also zweifellos, daß die gebildete reduzierende Substanz d-Glukose ist.

Gemmatein.

Der ungelöst gebliebene Farbstoff wurde noch einmal 3 Stunden lang mit 5 ccm 10%iger Salzsäure im Wasserbade erhitzt und heiß filtriert. Der Farbstoff wurde dann mit Wasser gründlich ausgewaschen, dabei ging ein geringer Teil desselben in Lösung. Er wurde noch feucht in heißem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade vorsichtig bis zu einer geringen Menge eingedampft und in der Kälte stehen gelassen, wobei sich der Farbstoff, das Gemmatein, in feinen dunkelbraunen Nadeln ausschied.

Das Gemmatein ist schwer löslich in Wasser — die Lösung reagiert trotz des gründlichen Auswaschens immer sauer — leichter in heißem Alkohol und unlöslich in Äther. Durch Alkalilauge und Ammoniak wird es sehr leicht gelöst und durch Zusatz der Säuren wieder gefällt. Es ist stickstofffrei. Die Analysen gaben folgende Zahlen.

1. 0,1990 g Substanz, bei 105° C. getrocknet, gaben 0,4520 g CO₂ und 0,0714 g H₂O.

2. 0,1927 g Substanz, bei 105° C. getrocknet, lieferten 0,4392 g CO₂ und 0,0666 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₇ :
1.	2.	
C = 62,00%	C = 62,16%	C = 62,19%
H = 3,99%	H = 3,84%	H = 3,66%

Spaltung des Gemmateins.

1. Mittels Ätzkali.

Der Farbstoff wurde mit dem 10fachen Gewicht Ätzkali und wenig Wasser in einer Retorte bei 180° C. 30 Minuten unter häufigem Umschütteln geschmolzen. Das etwas fäkulent riechende Reaktionsgemisch wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der dabei ausgeschiedene dunkelgefärbte Niederschlag wurde filtriert, wiederholt mit Wasser gewaschen und getrocknet, sodaß wir wieder einen Farbstoff gewannen, welchen wir aber bisher noch nicht krystallinisch erhalten konnten.

Der Farbstoff ist schwer löslich in Wasser, leichter in Aceton und Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak — die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz — und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Nähere Untersuchungen dieses Farbstoffs sind im Gange.

Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand, welcher intensiv gefärbt war, nahm bald eine krystallinische Beschaffenheit an. Er wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit wenig Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es schieden sich dabei farblose nadelförmige Krystalle ab, welche bei 148° C. schmolzen, intensive Millonsche Reaktion und Eisenchloridreaktion zeigten. Sie wurden durch folgende Analyse als p-Oxyphenylelessigsäure erkannt.

0,2266 g Substanz gaben 0,5234 g CO₂ und 0,1130 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₉ H ₈ O ₃ :
C = 62,99%		C = 63,16%
H = 5,54%		H = 5,21%

2. Mittels Wasserstoffsperoxyd.

Ca. 30 g des Farbstoffs wurden mit 750 ccm Wasserstoffsperoxyd (3%) und 1 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt, wobei nur ein Teil des Farbstoffs in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert, vom Niederschlag abfiltriert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Der abgetrennte Äther wurde abfiltriert und der Rückstand in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade bis zu einer geringen Menge eingedampft und in der Kälte stehen gelassen.

Die dabei ausgeschiedene Substanz krystallisierte in kurzen Prismen, schmolz bei 191° C. und gab Millonsche Reaktion, Reduktionsprobe und Eisenchloridreaktion — die letzte Reaktion war noch positiv bei sehr starker Verdünnung. Die wässrige Lösung zeigte beim Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge eine Dunkelfärbung. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2002 g Substanz gaben 0,4685 g CO₂ und 0,0740 g H₂O.

Gefunden:

C = 63,82%

H = 4,11%

Berechnet für C₈H₆O₃:

C = 64,00%

H = 4,00%

Den Eigenschaften und analytischen Daten nach unterliegt es keinem Zweifel, daß die Substanz Homogentisinsäureanhydrid ist.