

Über die Pilzsterine.

I. Mitteilung.

Über eine sterinähnliche Substanz aus *Lykoperdon gemmatum*.

Von

Dr. T. Ikeguchi.

(Aus der medizinisch-chemischen Abteilung der med. Akademie zu Osaka.)

(Der Redaktion zugegangen am 6. Juli 1914.)

Es ist zuweilen nicht leicht, ein Sterin aus einem Pilz als einen einheitlichen Körper zu isolieren; so sind die bisherigen Angaben über Pilzsterine in bezug auf die Zusammensetzung und die Reaktionen oft sehr unsicher; sogar die Sterine aus Pilzarten, welche in Japan wachsen oder kultiviert werden, sind bisher nicht näher untersucht.

Da Prof. Kotake gelegentlich in einem Pilz, *Lykoperdon gemmatum*, nebst einem Sterin eine merkwürdige Substanz, welche in den Eigenschaften dem Sterin ähnelt, aber keineswegs zu gewöhnlichem Sterin gehört, fand, und ich später erfuhr, daß in einigen anderen in Japan einheimischen Pilzarten ziemlich bedeutende Mengen Sterine enthalten sind, und da es nicht so schwer ist, sie in reinem Zustand zu isolieren, so unternahm ich unter Leitung von Herrn Prof. Kotake, mich mit ihrer Isolierung und chemischen Untersuchung zu beschäftigen.

Der sterinähnlichen Substanz aus *Lykoperdon* kommt eine Zusammensetzung zu, welche derjenigen des Kampfers gleich ist. Erwägt man, daß das Sterin im allgemeinen Terpencharakter besitzt und vielleicht, wie viele Autoren behaupteten, als kompliziertes Terpen aufzufassen ist, so ist das natürliche Vorkommen einer Substanz, welche gewissermaßen zwischen dem Oxyterpen und Sterin steht, nicht ohne Bedeutung. Im

folgenden möchte ich also über diese Substanz eine kurze Mitteilung machen.

I. Darstellung.

Die getrocknete, fein gepulverte Lykoperdonmasse wurde mit Äther auf der Maschine kräftig geschüttelt. Der durch Filtration getrennte Äther hinterließ bei Destillation nadelförmige Krystalle nebst amorphen öligen Substanzen. Sie wurden mit wenig Äther aufgenommen und filtriert; die Krystalle sind nicht leicht löslich in Äther und blieben hierbei auf dem Papier zurück. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Äther gewaschen, dann wieder mit Alkohol gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Einengen Nadeln, welchen unter dem Mikroskop Pünktchen beigemischt waren. Zur weiteren Reinigung wurden sie in Chloroform gelöst und bis zu einer geringen Menge eingedampft, mit wenig Alkohol und Wasser versetzt und zur Krystallisation gebracht.

II. Eigenschaften, Analysen und Reaktionen.

Die Substanz, die unter dem Mikroskop völlig einheitlich aussah, schmolz bei 283—284° C. Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leichter, in Aceton, Benzol und besonders in Chloroform leicht löslich. Die Lösung zeigte Linksdrehung. 0,5496 g Substanz (krystallwasserfrei) in 15,75 ccm Chloroform gelöst, drehten im 2 dm-Rohr 4,55° nach links

$$[\alpha]_D = -65,20.$$

Die Substanz geht keine Verbindung mit Digitonin ein. Beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid nimmt sie keine Acetylgruppe auf. Die Substanz enthielt Krystallwasser.

0,3796 g Substanz, welche an der Luft zum konstanten Gewicht getrocknet war, verloren bei 105° C. 0,0176 g H₂O.

$$\text{H}_2\text{O} = 4,63\%.$$

Die Substanz gab folgende Analysenzahlen:

1. 0,2156 g Substanz (getrocknet bei 105° C.) gaben 0,6224 g CO₂ und 0,2100 g H₂O.
2. 0,1464 g Substanz (getrocknet bei 105° C.) gaben 0,4222 g CO₂ und 0,1402 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für $(C_{10}H_{16}O)_n$:	
C = 78,73%	= 78,65%	= 78,95%	
H = 10,82%	= 10,64%	= 10,53%	

Die Substanz gab folgende Sterinreaktionen.

1. Bei der Reaktion von Liebermann-Burchard färbte sich die Flüssigkeit erst dunkelgelb, dann blaugrün, schließlich dunkelgrün.

2. Bei der Reaktion von Liebermann trat erst dunkelgelbe und dann dunkelgrüne Färbung mit einer intensiven Fluorescenz ein.

3. Die Reaktion von Salkowski fiel schwach positiv aus.

4. Wurde eine Lösung der Substanz in Eisessig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und ausgekocht, so färbte sich das Gemisch violettrot mit einer schwachen Fluorescenz und zeigte einen Absorptionsstreifen zwischen E und b.

III. Saponinentgiftung.

Ich habe folgenden Versuch nach Hausmann¹⁾ ausgeführt, um festzustellen, ob die Substanz Saponinhämolyse zu hemmen vermag.

5 ccm Saponinlösung (0,1% in physiologischer Kochsalzlösung) wurden mit 5 ccm Chloroform, in dem die Substanz aus Lykoperdon gelöst war, versetzt. Das Gemisch wurde kräftig geschüttelt, 7—8 Stunden bei 40° C. und dann über Nacht bei 30° C. stehen gelassen, schließlich das Chloroform in einer kleinen Saugflasche verjagt.

1 ccm der so bereiteten Flüssigkeit wurde zu 5 ccm 5%iger Kaninchenblutaufschwemmung in physiologischer Kochsalzlösung binzugefügt.

Hierbei trat nach einer Stunde eine schwache, nach 4—5 Stunden komplette Hämolyse ein.

Zur Kontrolle wurden die Hämolyseversuche mit 0,1%iger Saponin-Kochsalz-Lösung angesetzt, einmal mit Zusatz von Cholesterin, einmal ohne Zusatz, und zwar unter ganz den-

¹⁾ Hofmeisters Beiträge, Bd. 6, S. 567.

selben Bedingungen wie oben. Im ersteren Versuch fand gar keine, im letzteren Versuch dagegen sofort komplette Hämolyse statt.

Daraus geht also hervor, daß die erwähnte Substanz gegen die Saponinhämolyse eine höchst schwache Wirkung besitzt. Man könnte auf diese Saponinentgiftung kein großes Gewicht legen.

IV. Brom-Addition.

Manche Sterine besitzen eine doppelte Bindung, und vermögen dementsprechend 2 Atome Brom leicht zu addieren. Ich habe mit der erwähnten Substanz wie folgt einen Bromadditionsversuch ausgeführt, in der Erwartung, dadurch auch das Molekulargewicht derselben ungefähr bestimmen zu können.

0,1530 g Substanz wurden in 2 ccm Chloroform gelöst, dazu Brom-Eisessig-Gemisch nach und nach tropfenweise hinzugefügt, bis die ganze Flüssigkeit dauernd ziemlich intensiv gefärbt war, und dann 2 Stunden stehen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in Äther gelöst. Die Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers einen Rückstand, welcher bisher nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Der Bromgehalt in demselben wurde nach Carius bestimmt.

0,1721 g Substanz gaben 0,1046 g AgBr.

$$\text{Br} = 25,86\%.$$

Wenn man annimmt, daß ein Molekül der Substanz 2 Atome Brom aufnimmt, so entspricht der gefundene Bromwert gerade der Formel

