Zeitschrift: Schweizerische Zeitschrift für Pilzkunde = Bulletin suisse de mycologie
Herausgeber: Verband Schweizerischer Vereine für Pilzkunde
Band: 19 (1941)
Heft: 3

Artikel: Neuere Erkenntnisse in der Pilzchemie
Autor: Hämmerle, Walter
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-934247

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

XIX. Jahrg. Bern-Bümpliz, den 15. März 1941 Heft Nr. 3

SCHWEIZERISCHE
ZEITSCHRIFT FÜR PILZKUNDE

Offizielles Organ des Verbandes Schweizerischer Vereine für Pilzkunde und der Vereinigung der amtlichen Pilzkontrollorgane der Schweiz (abgekürzt: Vapko)

Erscheint am 15. jedes Monats. — Jährlich 12 Nummern.

REDAKTION der schweizerischen Zeitschrift für Pilzkunde: Solothurn, Herrenweg 11.
VERLAG: Buchdruckerei Benteli A.-G., Bern-Bümpliz; Telephon 4.61.91; Postcheck III 321.
ABONNEMENTSPREIS: Fr. 6.–, Ausland Fr. 7.50. Für Vereinsmitglieder gratis. Einzelnummer 60 Cts.
INSERTIONSPREISE: 1 Seite Fr. 70.–, ½ S. Fr. 38.–, 1/4 S. Fr. 20.–, 1/8 S. Fr. 11.–, 1/16 S. Fr. 6.–.

Neuere Erkenntnisse in der Pilzchemie.

Von Dr. Walter Hämmerle.

(Referat, gehalten anlässlich der XV. Versammlung der VAPKO am 3. November 1940 in Olten.)

I. Literatur.

Wer zum erstenmal an diesen Gegenstand herantritt, wird sich nach einem Sammelwerk umsehen; er wird dabei die Entdeckung machen, dass seit der Monographie von *J. Zellner*, «Chemie der höheren Pilze» (1907) keine zusammenfassende Arbeit mehr erschienen ist. Das ausgezeichnete Werk von *Wehmer* « Die Pflanzenstoffe » (1929—34) umfasst leider nur die Phanerogamen. Im Handbuch der Pflanzenanalyse von *Klein* (1931—33), in *Czapek*, «Biochemie der Pflanzen» (1926) und in *Trier*, « Chemie der Pflanzenstoffe » (1924) sind die Angaben über Pilzbestandteile weit verstreut, abgesehen davon, dass auch diese Werke teilweise veraltet sind. Im neuen Handbuch der Lebensmittelchemie beschreibt *Windhausen* im 5. Band (1938) auf 14 Seiten die Pilze und Schwämme; diese Angaben beschränken sich aber auf lebensmittelchemische Fragen. Angaben über die Pilzgifte sind in *Winterstein-Trier*, « Alkaloide » (1931), und vor allem in *Guggenheim*, « Biogene Amine » (1924), zu finden. Im übrigen ist man auf die Zeitschriften angewiesen, wo das Chemische Zentralblatt und die Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel als Sammelorgane im Vordergrund stehen. Nicht zuletzt sei auf das ausgezeichnete Jahrbuch « Annual Review of Biochemistry » verwiesen, welches seit 1932 erscheint und in den Bänden 1, 2 und 5 von *N. N. Iwanoff* verfasste Sammelreferate mit eingehenden Literaturhinweisen über die Biochemie der höheren Pilze enthält.

II. Zusammensetzungsverhältnisse der Pilze.

A. Allgemeines.

Die Pilze sind chlorophyllfreie Organismen, die verhältnismässig reich an Stickstoffsubstanzen sind und in manchen Inhaltstoffen von denen der Phanerogamenpflanzen abweichen. Zunächst seien einige den Lebensmittelchemiker interessierende Sammelanalysen bekannt-

Seltene Pilze senden wir an Hans Kern, Thalwil, Zürich.

gegeben. Seit den Angaben im Standardwerk von *J. König*, « Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel », wo Rohprotein, Reinprotein, Rohfett, Stickstoffreie Extraktstoffe und Asche, eventuell noch Rohfaser den ganzen Analysenbereich umfassen, sind besonders in bezug auf die Stickstoffsubstanzen bedeutende Erweiterungen erfolgt.

	Champignon frisch	Eierpilz frisch	Steinpilz trocken
Wasser	89,7 %	91,4 %	12,8 %
Stickstoffsubstanzen	4,88 %	2,64 %	36,6 %
Fett	0,2 %	0,43 %	2,7 %
Kohlehydrate	3,57 %	3,81 %	34,5 %
Rohfaser	0,83 %	0,96 %	6,87 %
Asche	0,82 %	0,74 %	6,45 %
Stickstoffsubstanzen (ausnützbar)	3,27 %	1,77 %	24,56 %
Fett (ausnützbar)	0,12 %	0,26 %	1,62 %
Kohlehydrate (ausnützbar)	2,39 %	2,55 %	23,12 %

Im allgemeinen betragen die Schwankungen

in frischen Pilzen:

für Stickstoffsubstanzen .. 0,96— 7,57 %
» Fett ..... 0,12— 0,76 %
» Kohlehydrate ..... 2,5 —10,4 %

in trockenen Pilzen:

für Stickstoffsubstanzen .. 19 —41 %
» Fett ..... 1,6 — 2,7 %*)
» Kohlehydrate ..... 25 —47 %

Besondere Beachtung ist den für die Ernährung wichtigen Stickstoffverbindungen geschenkt worden. Vom Gesamtstickstoffgehalt entfallen im Durchschnitt auf Protein (Eiweiss) 64,75 %, Basen 14,79 %, Aminosäuren 18,12 % und Ammoniak 2,34 %. Die allgemeine Verteilung des N-Gehaltes der Pilze ist folgende:

Protein-N ..... 62,88 %
Aminosäure-N ..... 6,1 —13,8 %
Säureamid-N ..... 11,7 —12,57 %
Ammoniak-N ..... 0,18— 2,34 %

Betreffend der Verdaulichkeit der Stickstoffverbindungen seien für Eierschwamm (Cantharellus cibarius) und Steinpilz (Boletus edulis) folgende Werte angegeben, welche sich auf Trockensubstanz beziehen:

	Eierschwamm	Steinpilz
Gesamt-Stickstoff	2,69 %	3,87 %
Proteinstickstoff	2,29 %	2,73 %
Extraktiv-Stickstoff	0,40 %	1,14 %
Durch Pankreas verdaulicher N	0,08 %	0,16 %
Durch Magensaft verdaulicher N	0,71 %	1,94 %
Unverdaulicher Protein-N	1,46 %	0,65 %
Verdaulicher Protein-N total (in % des Gesamt-N)	29,3 %	54,5 %
Unverdaulicher Protein-N (in % des Gesamt-N)	54,6 %	16,9 %

Die Schwankungen des verdaulichen Protein-Stickstoffs erstrecken sich von 27,7 bis 54,5 %. Unter Berücksichtigung aller verdaulichen Inhaltstoffe können jedenfalls die Pilze den Gemüsen an nutzbaren Nahrungsstoffen gleichgesetzt werden.

*) Ein russisches Zitat gibt für trockene Boletus scaber 9,7 % Fett an.

B. Spezielle Bestandteile.

I. Kohlehydrate und Gerüstsubstanz.

Charakteristisch für die Pilze ist das Fehlen der Stärke. Als besondere Kohlehydrate finden sich Mannit und Trehalose. Beide stehen in genetischem Zusammenhang, d. h. der Mannit bildet sich aus Trehalose; so wurden z. B. neben 0,5—10 % Trehalose die entsprechenden, von 9,6—1 % abnehmenden Mannitwerte festgestellt. 2—3 Stunden nach dem Pflücken der Pilze wird die Trehalose durch das Ferment Trehalase zu Glykose hydrolysiert.

Im Gegensatz zu den höheren Pflanzen besteht die Gerüstsubstanz der Pilze nicht aus Cellulose, sondern aus Chitin, der Gerüstsubstanz vieler Tiere. Das aus Boletusarten isolierte Chitin erwies sich als identisch mit solchem aus Krebsschalen. Chitin ist in konzentrierter Salzsäure löslich und wird dann zum Aminozucker, Glukosamin, hydrolysiert. Daneben finden sich Essigsäurereste (Acetylgruppen). Der Stickstoffgehalt beträgt 6,1 %, an Glukosamin wurden 85,5 %, an Acetylgruppen 22,5 % gefunden.

2. Fette, Lezithin, Sterine.

Die Pilzfette sind noch wenig untersucht. Charakteristisch ist das Vorherrschen der freien Fettsäuren, so enthielt z. B. Steinpilzfett 56 % freie Fettsäuren und 44 % Neutralfett. Aus Fliegenpilzöl wurden Öl- und Palmitinsäure neben etwas Buttersäureglycerid isoliert.

Der Lecithingehalt der Trockensubstanz schwankt zwischen 0,08 und 1,64 %.

Unter den vielen in Pilzen aufgefundenen Sterinen findet sich Ergosterin (Provitamin D) überwiegend. Sein Gehalt schwankt zwischen 0,1 und 0,4 % der Trockensubstanz. Im Gegensatz zu Cholesterin und Sitosterin zeigen die Pilzsterine die umgekehrte Salkowski-Reaktion (Schwefelsäureschicht rot, Chloroform völlig farblos). Die vielen übrigen in Pilzen gefundenen Sterine sind noch nicht näher charakterisiert worden.

3. Ätherische Öle (Riechstoffe).

Aye hat sich 1931 erstmals mit diesem Gegenstand näher befasst. Durch Wasserdampfdestillation konnte er aus Anisriechling (Trametes suaveolens) ein intensiv riechendes Öl gewinnen, welches bei der Verseifung Anissäure (Methyläther der p-Oxybenzoesäure) lieferte; wahrscheinlich liegt ursprünglich Anissäuremethylester vor. Andere auf gleichem Substrat gewachsene Pilze enthielten keine Anissäureester, so dass das Synthesevermögen für die genannte Art spezifisch ist. Auch aus Champignon und Steinpilz wurden aromatisch riechende, braun gefärbte Öle gewonnen, die noch nicht näher beschrieben worden sind. Die Ausbeute betrug beim Champignon 0,012 g Öl/kg, bei Boletus (getrocknet) 0,35 g/kg.

4. Stickstoffverbindungen.

Ausser den wichtigen Eiweisstoffen, den Aminosäuren, den Amiden und dem Chitin sind in Pilzen viele Amine aufgefunden worden, so Phenylaethylamin, Cholin (sehr verbreitet), Putreszin, — auch die später zu behandelnden Pilzgifte gehören zu dieser Klasse. *Aye* gewann aus den giftigen Lorcheln eine wasserdampfflüchtige, durch Alkaloidreagenzien fällbare, sauerstoffreie Stickstoffverbindung, die vielleicht Träger der zeitweiligen Giftigkeit ist; damit wäre widerlegt, dass die giftigen Eigenschaften der Lorchel der N-freien Helvellasäure ($C_{12}H_{20}O_7$) zukommen. Besonders bemerkenswert ist das durch *Marcel Mirande* entdeckte Auftreten von Blausäure bei Marasmius oreades (Suppenpilz). Der Pilz weist an den Lamellen blausäureabspaltende Organe auf. Die Ausscheidung findet auch noch nach dem Trocknen des Pilzes statt.

5. Mineralstoffe.

Menge und Zusammensetzung der Mineralstoffe wechseln mit der Herkunft, d. h. mit dem verfügbaren Substrat. Der Gehalt nimmt während des Wachstums zu. Der mineralstoffreichste Teil ist die Hutoberhaut. Wie in andern Pflanzenaschen wiegt Kaliumoxyd vor

(im Mittel 48,35 % K_2O). Fast in allen Pilzen konnte Mangan festgestellt werden (0,018 bis 0,088 % Mn_2O_3), der Eisengehalt beträgt meist etwa das Zehnfache des Mangangehaltes.

6. Farbstoffe.

Von den zahlreichen Farbstoffen der höheren Pilze ist bis heute nur ein kleiner Bruchteil chemisch identifiziert. Die meisten älteren Arbeiten beschränken sich auf kurze Beschreibungen und die Angabe einiger weniger chemischer oder physikalischer Konstanten. Erst den neueren Arbeiten von *Kögl* ist es zu verdanken, dass einige Pilzfarbstoffe in der Konstitution sichergestellt werden konnten. Diese wenigen Befunde können zur Abklärung verwandtschaftlicher Beziehungen noch nicht herangezogen werden, wie es bei den Blütenpflanzen in vielen Fällen mit Erfolg geschehen ist. Die Farbstoffe des blutroten Hautkopfs (Dermocybe sanguinea) und der bläuenden Boleten sind Derivate des Anthrachinons, die Farbstoffe des Polyporus nidulans Pers., des Samtfuss (Paxillus atrotomentosus Batsch) und des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.) wurden als Abkömmlinge des 2,5-Diphenylchinons erkannt. Es ist bemerkenswert, dass Verbindungen dieser Gruppe im übrigen Pflanzenreich noch nicht aufgefunden worden sind. Aus Telephorsäure (in Hydnumarten vorkommend) wurde beim Abbau Phenanthren erhalten. Während zahlreiche natürliche Anthrachinonfarbstoffe bekannt geworden sind, hat man bisher in der Natur keine Phenanthrenfarbstoffe angetroffen. Im Echten Reizker wurde neben dem rotvioletten Lactaroviolin Lactarazulen, ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{18}$ aufgefunden, eine ähnliche Verbindung, wie sie im Kamillenöl auftritt. Die Identität der beiden Farbstoffe ist noch nicht sichergestellt.

Beschreibung einiger Farbstoffe:

Muscarufin, aus Fliegenpilz. *Kögl* verarbeitete die Häute von etwa 300 kg Fliegenpilzen, die kalt mit Alkohol extrahiert wurden. Aus den rötlichbraunen Lösungen liess sich der Farbstoff ziemlich vollständig mit Silbernitrat ausfällen. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit salzsäurehaltigem Methanol, nachfolgende Chloroformextraktion und Umfällen mit Aceton liessen sich schliesslich 0,8 g grünstichige Kristalle erhalten. Umkristallisieren aus Alkohol führte zum reinen Farbstoff, der rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275° bildet und eine phenolische Hydroxyl-, drei Carboxylgruppen sowie zwei Chinonsauerstoffatome enthält. Zinkstaubdestillation gibt p-Diphenylbenzol.

Boletol, aus verschiedenen Boletusarten. Diese sind an den Stielen bzw. Röhrenmündungen rot gefärbt; sehr charakteristisch ist die rasch eintretende Blaufärbung des gelblichen Fleisches an frischen Bruch- oder Schnittstellen. *Kögl* hat sich auch um die Isolierung und Konstitutionsermittlung dieses Farbstoffes verdient gemacht. Boletol kristallisiert aus Äther in feinen roten Nadeln, die bei 275—280° verkohlen. Mit wässerigen Lösungen von Boletol wird bei Gegenwart von Oxydase (z. B. Pressaft von Kartoffeln) sofort Blaufärbung erhalten. Sie beruht auf der Umwandlung der kaum gefärbten Purpurin-α-carbonsäure in die chinoide Form, eine Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Telephorsäure, aus Hydnumarten, ebenfalls durch *Kögl* aufgeklärt und bereits 1889 von *Zopf* aus Telephoraspezies isoliert. Die Säure kristallisiert aus Pyridin in flachen, linealförmigen Prismen mit mattschwarzer Oberfläche (wie Kaliumpermanganat), sie bildet ein orangegelbes Triacetat. Der Farbstoff enthält ein chinoides System, drei phenolische Hydroxyle und zwei Carboxylgruppen. Als Kern liegt Phenanthren vor. Aus Telephora palmata Scop. liessen sich auf Trockensubstanz bezogen 0,5 % Farbstoff gewinnen.

7. Vitamine.

Zum Teil sind in der Literatur recht widersprechende Angaben zu finden. Besonders war man bis vor kurzem der Meinung, dass Vita-

min C in höheren Pilzen ganz fehle. Die bisher bekannt gewordenen Gehalte sind folgende:

Vitamin A: Eierschwämme haben einen erheblichen Gehalt (quantitative Angaben fehlen), bei Maronenröhrling, Steinpilz und Grünling ist der Gehalt sehr gering. Bei Pfifferling ist die durch Sterilisation eintretende Einbusse an Vitamin A gering.

Vitamin B_2: scheint in allen wichtigen Speisepilzen in geringen Mengen vorhanden zu sein.

Vitamin C: Lund gibt für Pfifferling 7,6 bis 14, für Semmelstoppelpilz 5, für Schafeuter 6 und für Steinpilz 2,5 mg% Gehalt an, bei der Konservierung gehen 50—70 % des Vitamins verloren. Die Gehalte des Pfifferlings sind erheblich, wenn man vergleichsweise die Werte für Kartoffeln mit 9—15, für Bohnen mit 5, Erbsen mit 13, Birnen, Brombeeren, Heidelbeeren und Äpfel mit 4—14 mg% in Erinnerung ruft, welch letztere Beeren und Gemüse durchwegs als wichtige Vitamin-C-Quellen in der Volksernährung gelten.

Vitamin D: kommt verhältnismässig reichlich in Morcheln vor, fehlt meist in Champignon. Die Gehalte betragen, in internationalen Einheiten per Gramm Pilz ausgedrückt, bei Boletus edulis 0,83, bei Cantharellus cibarius 0,83, bei Helvella esculenta 1,25 und bei Agaricus (Psalliota campestris) im Gegensatz zu andern Angaben 0,21—0,63. Diese Gehalte sind niedrig, es ist aber zu ergänzen, dass die Pilze durch ihren hohen Ergosteringehalt viel Provitamin D enthalten, welches durch Bestrahlung in D-Vitamin-wirksame Körper umgewandelt werden kann. Durch Konservierung leidet das Vitamin nicht.

8. Fermente.

In höheren Pilzen sind Maltase, Trehalase, Glykogenase, Amylase, Proteinase und Katalase aufgefunden worden. Ferner lässt sich in fast allen Pilzen die Harnstoff spaltende Urease nachweisen; wo sie nur in geringen Mengen vorhanden ist, finden sich wechselnde Mengen Harnstoff im Thallus. Schon *Zellner* hat glykosidspaltende Fermente in Pilzen aufgefunden. Aus getrocknetem Boletus edulis konnte eine wachstumsfördernde Substanz isoliert werden, welche in der Wirkung auf die Haferkoleoptile dem Rhizopin ähnelt. Sie ist löslich in 90 %igem Alkohol, gegen Luftsauerstoff unbeständig und wird durch Wasserstoffperoxyd zerstört. In andern Pilzen waren bisher solche Wirkstoffe nicht nachweisbar, wenn man von Aspergillusarten, die Heteroauxin enthalten, absieht.

9. Giftstoffe.

Sie haben schon sehr frühzeitig die Aufmerksamkeit der Pflanzenchemiker und Physiologen auf sich gezogen. Die Giftwirkung vieler Pilze ist heute noch nicht restlos abgeklärt. Bei vielen Pilzen ist sie ein relativer Begriff, sie hängt ab von der Zubereitung und vom Zustand der Pilze (Frische), auch ist die Empfindlichkeit gegen manche Pilzgifte sehr verschieden. Hier seien nur die Giftstoffe der gefürchtetsten beiden Pilze, des Fliegenpilzes und des Grünen Knollenblätterschwammes, welche zudem am eingehendsten untersucht worden sind, behandelt.

Das Fliegenpilzgift **Muscarin**. Seine Geschichte liest sich fast wie ein Roman.

1811 vertrat *Schrader* die Ansicht, das Gift liege in der rotfärbenden Substanz des Pilzes.

1813 glaubte *Vauquelin* das Gift liege in der fettigen Substanz.

1869 führten *Schmiedeberg* und *Koppe* die erste eingehende Untersuchung durch. Sie fällten mit Kaliumwismutjodid und erhielten annähernd reines Muscarin. Als Test diente ihnen das Verhalten des Froschherzens, wobei sie auch den Antagonismus zu Atropin beobachteten.

1875 trennte *Harnack* das Muscarin vom begleitenden Cholin über die Goldsalze.

(Fortsetzung folgt.)