

Neuere Erkenntnisse in der Pilzchemie [Schluss]

Autor(en): **Hämmerle, Walter**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Zeitschrift für Pilzkunde = Bulletin suisse de mycologie**

Band (Jahr): **19 (1941)**

Heft 4

PDF erstellt am: **21.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-934254>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 111 321.
ABONNEMENTSPREIS: Fr. 6.—, Ausland Fr. 7.50. Für Vereinsmitglieder gratis. Einzelnummer 60 Cts.
INSERTIONSPREISE: 1 Seite Fr. 70.—, 1/2 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.)

(Schluss.)

1877 gewannen *Schmiedeberg* und *Harnack* aus Cholin und Salpetersäure eine Base, welche sie mit Muscarin identisch hielten und der sie die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NCl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ erteilten.

1884 synthetisierte *Berlinerblau* den Betainaldehyd, welcher auf Grund seiner Wirkungen zum mindesten als sehr muscarinähnlich angesehen wurde.

1893 beschrieb *Nothnagel*, « dass sich nach Jahr und Tag aus mehreren Centnern Fliegenpilz 0,5 g Muscarinplatinchlorhydrat isolieren liess ». Er bestätigte die *Harnack'sche* Formel.

1908 arbeitete *Fühner* eine quantitative Methode zur physiologischen Bestimmung des « synthetischen Muscarins » aus.

1914 gelang es *Ewins*, zu beweisen, dass das « synthetische Muscarin » Cholinnitrit $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ist.

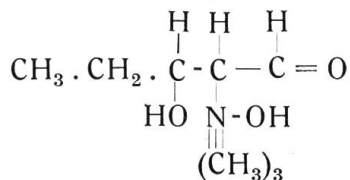
1922 isolierte *King* das Muscarin auf Grund seiner Löslichkeit in absolutem Alkohol und seiner Nichtfällbarkeit mit basischem Bleiacetat durch Fällung mit Quecksilberchlorid. Schliesslich konnten aus 25,5 kg

Pilzen 90 mg Muscarinaurichlorid gewonnen werden. *King* kommt zum Schluss, « dass Muscarin zu den komplizierteren Alkaloidbasen gerechnet werden muss, und dass kein befriedigender Beweis vorliegt, dass es eine quartäre Base ist ». Im gleichen Jahr veröffentlichte *Scelba*, dass angereicherte Muscarinextrakte keine Aldehydreaktionen geben. 1924 kommt *Guth* zum Schluss, dass Muscarin keine Trimethylammoniumbase sei, wahrscheinlich handle es sich um ein Toxin.

Das waren die Hauptergebnisse der Muscarinforschung, als 1929 (publiziert 1931) *Kögl*, *Duisberg* und *Erxleben* sich dem Muscarin zuwandten. Als Test diente ihnen das isolierte Froschherz und sie definierten die Muscarinwirkungseinheit (MWE) als jene Muscarinmenge, die in 1 ccm Ringerlösung gelöst die Hubhöhe des Herzens um $25 \pm 5 \%$ erniedrigt. An einem Abend im Oktober 1929 wurden aus dem Harzwald 1250 kg Fliegenpilze eingeliefert. Mit 10 Hilfskräften*) wurde das

*) Alle standen unter durch Hautresorption zustande gekommener Giftwirkung, die sich in Darmkoliken und Tränen der Augen äusserte.

Material in der gleichen Nacht gesäubert, in kleine Stücke geschnitten und in 25 Glasballons eingelegt und mit Alkohol benetzt und so bei 4° aufbewahrt. Am andern Tag wurde völlig mit Alkohol bedeckt. Trotz dieser Vorsichtsmassnahmen wurde innert 3 Tagen ein grosser Teil des Muscarins zerstört; statt der nach der Testprobe zu erwartenden 17 g konnten nur 3,5 g Muscarin erhalten werden. Die Reindarstellung erforderte eine 5000fache Anreicherung des ersten Extraktes. Durch ein sehr kompliziertes Reinigungsverfahren (Entmischung, Fällung und Adsorption) konnte schliesslich die Base als Reineckat (komplexe Chrom-rhodanid-ammoniakverbindung) abgeschieden werden. In der dritten Fraktion war die Wirksamkeit von 1 g Base 184 000 000 MWE, oder 0,0002 mg/Gramm Frosch bewirkten bei subkutaner Injektion Herzstillstand. Durch Spaltung konnte neben Trimethylamin α - β -Dioxy-n-valeriansäure erhalten werden. Eine Aldehydgruppe, die mit der basischen Gruppe am selben C-Atom liegen musste, konnte ebenfalls einwandfrei nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen führten zu folgender Formulierung:



Reines Muscarin war in alkalischer Lösung (pH 9,8) gegen Lufteinfluss beständig, bei Gegenwart von Säure (pH 4,0) war bald ein Rückgang der Wirksamkeit um 50 % festzustellen.

Die Gifte des Grünen Knollenblätterschwamms (Amanita phalloides).

Die Geschichte ist ebenfalls sehr umfangreich und reicht bis auf das Jahr 1793 zurück. In der Monographie von R. Dujassie de la Rivière, « Le poison des Amanites mortelles », Paris (1933), sind 600 Literaturzitate über diesen Gegenstand enthalten.

1826 glaubte *Letellier*, dass der Giftstoff mit dem des Fliegenpilzes identisch sei.

1866 wurde dies durch *Boudier* eindeutig widerlegt.

1877 wollte *Oré* dem « Phalloidin » Strychnincharakter beilegen oder es sogar mit Strychnin identifizieren.

Es folgen zahlreiche Arbeiten von *Kobert*, *Seibert* und *W. W. Ford* (1906—1913), aber erfolgreich wurde die Forschung erst seit 1932 durch die Untersuchungen von *H. A. Raab* und *J. Renz*.

Diese Forscher schufen auch zuerst eine physiologische Wirkungseinheit; sie definierten sie als Mäuseinheit (ME) entsprechend der Grenzdosis, die eine 16—20 g schwere Maus eben noch tötet. Die Aufarbeitung ging vom Pressaft aus, welcher mit Methanol versetzt und mit Bleiessig gefällt wurde, eine weitere Anreicherung erfolgte durch Aussalzen mit Ammonsulfat und Ausschütteln mit Butanol, schliesslich erfolgte Adsorption des Giftstoffes an Aluminiumoxyd (Chromatographie). Durch sorgfältiges Auswaschen gelang die Trennung in drei Giftstoffe, welche folgende Eigenschaften aufwiesen:

Gift I = Amanitatoxin. Physiologisch langsam wirkend, 1 ME entspricht 15 γ Substanz. Der Körper ist schwefelhaltig und liefert bei der Hydrolyse Aminosäuren. Andere Komponenten konnten nicht gewonnen werden. Es sei in diesem Zusammenhang an das den Zuckerstoffwechsel regulierende Hormon Insulin erinnert, welches einen ähnlichen Aufbau zeigt.

Gift II = Phalloidin. Rasch wirkend als Lebergift, 1 ME = 10 γ . Kristallisiert aus Wasser in Nadeln. F. 280—82°, Molgew. zwischen 555—700. Die Elementaranalyse liefert die Formel C₃₀H₄₃O₉N₇S. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Methanol, Äthylalkohol, Butanol und Pyridin, in andern Lösungsmitteln unlöslich. Reagiert neutral und enthält 2 OH und 3 HN-CO-Gruppen.

Liefert ebenfalls Aminosäuren bei der Hydrolyse. Vielleicht liegt entfernte Ähnlichkeit mit Mutterkornalkaloiden vor.

Gift III, langsam wirkend, im Gegensatz zu Gift I und II fällbar durch Chlorplatinwasserstoffsäure, ebenfalls Aminosäuren enthaltend, weiter noch nicht untersucht.

Die Knollenblätterpilzgifte bauen sich also z. T. aus Aminosäuren, z. T. aus deren Abbauprodukten auf und bilden so einen Übergang von den einfachen Alkaloiden zu den Eiweissgiften, die hauptsächlich aus Aminosäuren bestehen.

III. Chemische Merkmale von Pilzen (Farbreaktionen).

Die augenfälligsten chemischen Reaktionen sind diejenigen, die von einer Farbänderung begleitet werden. Es wäre sehr wertvoll, wenn man solche Reaktionen zur Erkennung giftiger Pilze heranziehen könnte. Tatsächlich sind Versuche, die diesen Zweck verfolgten, schon lange angestellt worden.

Verschiedene dieser Reaktionen versuchen den Champignon eindeutig zu erkennen, so diejenige nach Löwy: Beim Unterschichten des wässerigen Pilzauszugs mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Champignon eine violette Zone, der Knollenblätterschwamm eine gelbe, andere Pilze überhaupt keine Färbung. Setzt man zu dem wässerigen oder alkoholischen Auszug von Champignon erst einige Tropfen konzentrierter Salzsäure und dann vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung tiefblau. Nach Loele behandelt man den Champignon mit einer Lösung von α -Naphthol in alkalischer Lösung. Schon nach kurzer Zeit erscheint eine lebhaft gelbrote Färbung. Andere Pilze, namentlich der Knollenblätterschwamm, geben eine violette Färbung.

In den letzten fünf Jahren haben sich vor allem G. Reif und Mitarbeiter (Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt) mit der Frage der

chemischen Merkmale von Pilzen beschäftigt. Sie studierten zunächst das Verhalten von Pilzauszügen gegen den reaktionsfähigen m-Nitrobenzaldehyd, welcher bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit sekundären Alkoholen, Zuckern, Phenolen, Polyphenolen, Indol, Skatol, Tryptophan und Chinonen starke, charakteristische Färbungen hervorruft. Besonders eingehend wurde das Verhalten der Amanitaarten studiert. Es wurden folgende, kennzeichnende Färbungen beobachtet: Beim grünen Knollenblätterschwamm ein breiter gelber Ring, dagegen das Fehlen eines grünen Ringes, beim Fliegenpilz ein kleiner, gelber und ein schwacher grüner Ring, beim gelblichen Knollenblätterschwamm ein sehr starker grünblauer Ring, beim Pantherpilz (besonders bei den Versuchen ohne Oberhaut des Hutes) ein deutlicher grünblauer Ring, beim Perlpilz (essbar!) eine braungrüne Färbung. Täublinge lieferten braunrote Ringe, der Feldchampignon eine starke dunkelgrünblaue, der Steinpilz starke Braunfärbung, der meist eine sehr schwache Grünfärbung beigemischt war. Beim Grünling trat schliesslich lediglich eine braune Färbung auf.

1935 stiess G. Reif auf eine neuartige Reaktion der Lorchel. Er prüfte die Pilze auf ihr Verhalten gegen das bekannte Mecke'sche Alkaloidreagens, welches selenige Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst enthält. Von allen untersuchten Pilzen (darunter auch die giftigen Amanitaarten) rief einzig die Lorchel (*Helvella esculenta*) die rote Selenabscheidung hervor. Die die Reaktion hervorrufoende Substanz war trocken- und wärmebeständig und auch im wässerigen Auszug lange haltbar. Nach Zusatz von Alkali liess sie sich durch Wasserdampfdestillation und durch Ätherextraktion isolieren. Die Herbstlorchel reagierte schwächer als die Frühjahrslorchel. Das Destillat gab mit Phosphorwolframsäure eine stark violette Färbung und reduzierte Fuchsin-schweflige Säure. Eingehende Untersuchungen ergaben, dass das Reaktionsvermögen der Lorchel mit ihrer Giftig-

keit parallel geht, es geht verloren beim Abkochen mit Wasser, ferner beim Trocknen der Pilze in feuchter Luft und bei Gegenwart von Sauerstoff. Ist der reaktionsfähige Stoff mit Wasser extrahiert worden, so kann ihm in der wässrigen Lösung seine Reaktionsfähigkeit auch durch Einwirkung von Sauerstoff nicht mehr entzogen werden. Es muss also durch den Einfluss des Wassers seine chemische Zusammensetzung eine Veränderung erfahren haben. Leider konnte die Konstitution der die Reaktion und Giftigkeit verursachenden Verbindung bis heute nicht abgeklärt, ja die Substanz nicht einmal rein dargestellt werden. Es drängt sich die Frage auf, ob es sich um die durch Aye beschriebene Stickstoffverbindung handelt, die ja ebenfalls als wasserdampfflüchtig und durch Alkaloidreagenzien fällbar beschrieben worden ist. Jedenfalls ist die Reaktion bedeutungsvoll für die Prüfung der Lorchel auf ihre Giftigkeit, bzw. das Statthaben der für die Entgiftung notwendigen Behandlung (Abkochen mit Wasser oder Trocknen bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff). Ferner kann die Reaktion zur Unterscheidung der Lorchel von

der nahe verwandten Morchel, welche negativ reagiert, herangezogen werden.

IV. Physiologisches.

Es seien nur kurz drei Besonderheiten gestreift. Substratversuche mit *Agaricus* (Champignon) zeigten, dass dieser Pilz für seine Ernährung mit Zucker, Cellulose, Hemicellulosen, Lignin und Protein auskommt. Lignin und Protein waren dabei die Hauptnährquelle. Zusatz von 25 % Weizenstroh zum Kompost ergaben besonders günstige Ausbeuten in der Champignonzucht.

Zink ist in der Pflanzenphysiologie als stoffwechselstimulierendes (Olygodynamie) Element längst bekannt. Es sind solche Wirkungen im ganzen Pflanzenreich beobachtet worden, so erhöhen Zinkspuren z. B. die Zitronensäureausbeute bei *Aspergillus*-Vergärungen. *Mousseron* und *Fauroux* konnten einen Zusammenhang zwischen dem Zinkgehalt höherer Pilze und ihren hämolytischen und nucleolytischen Eigenschaften erkennen. Der nucleolytische Effekt wurde an der aus Nucleoproteiden freigemachten Phosphorsäure gemessen. Einige Ergebnisse seien tabellarisch wiedergegeben:

Pilz	mg Zink pro kg Pilz-trockensubstanz	Nucleolytische Aktivität	Hämolytische Wirksamkeit
<i>Hydnum vitum</i>	69	0,13	—
<i>Boletus edulis</i>	74	0,93	—
<i>Lactarius deliciosus</i>	86	0,4	—
<i>Boletus granulatus</i>	88	0,8	—
<i>Tricholoma sulfureum</i>	124	2,9	+
<i>Amanita muscaria</i>	167	3,1	+
<i>Helvella crispa</i>	262	2,2	+

Für das Zustandekommen der hämolytischen Wirksamkeit ist bemerkenswert, dass in den in dieser Richtung stark wirksamen Schlangengiften ebenfalls erhebliche Zinkmengen gefunden worden sind.

Schon in der Monographie von *Zellner* ist auf den Harnstoffgehalt der Pilze hingewiesen. 1926—1930 hat sich vor allem *N. N. Iwanoff* mit den Harnstoffanhäufungen in Pilzen be-

fasst, welche in manchen Arten bis zur Hälfte des Gesamt-N ausmacht. In Champignon wurden (auf Trockensubstanz bezogen) Werte von 5,5—8,5 % beobachtet. Der Harnstoff wird bei Gegenwart von Sauerstoff direkt aus Ammoniak gebildet. Da sich der Harnstoff zur Zeit der Sporenreife anhäuft und beim Reifeabschluss rasch verschwindet und da er sich ebenfalls bei N-Überschuss und Kohlehydrat-

mangel häuft und bei Gegenwart von Kohlehydraten rasch verbraucht wird, kann man ihn als intermediär gebildete Stickstoffreserve ansprechen, welche in den Pilzen die gleiche Rolle zu spielen scheint wie Asparagin und Glutamin in den Samenpflanzen.

In der kurzen verfügbaren Zeit konnten jedenfalls nur einige Schlaglichter auf die neueren Ergebnisse der Pilzchemie geworfen werden. Sie haben aufgezeigt, wie wünschenswert es wäre, dass *Zellners* schöne Monographie über die Chemie der höheren Pilze bald in neuer Auflage erscheinen würde.

Erinnerungen an seltene Funde.

Von E. J. Imbach, Luzern.

(2. Fortsetzung.)

Boletus duriusculus.

Härtlicher Röhrling.

Schon oft habe ich mir bei diesem Röhrling die Frage gestellt, ob er tatsächlich selten sei, oder gar nur verkannt werde, denn jedes Jahr wird er mir einmal gebracht, doch nie in mehr als einem Exemplar. Ihn selber zu finden und damit auch seinen Standort kennenzulernen, hatte ich noch nicht Gelegenheit. Eines ist sicher, dass ihn der Finder für einen Birkenröhrling hält. In unserer Zeitschrift ist er schon oft behandelt worden, so in den Jahren 1929, 1932, 1935 und 1938, doch scheint seine Zugehörigkeit als Varietät zum Birkenröhrling einerseits oder zur Rotkappe andererseits nicht einwandfrei abgeklärt zu sein.

Auffallend an ihm ist schon sein ganz dunkelbrauner Hut, seine harte Beschaffenheit, vor allem aber die intensiv blaugrüne Basis, ferner noch die immer beobachtete Eigenschaft, dass sich der Stiel von der Basis aus gerne spaltet, oft in drei bis fünf Teile, begleitet von obenerwähntem Blaugrünen, und zwar, ohne dass ein Eingriff dazu Anlass gab.

Es wäre daher sehr zu wünschen, dass in Pilzlerkreisen dieser Spezies die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wird, um ihren Standort, ihre Verbreitung, wie eventuell noch ihre Symbiose restlos abzuklären.

Boletus holopus.

Auch heute noch zählt dieser Pilz zu den interessantesten Funden, die ich in Händen zu haben je Gelegenheit hatte. Er wurde mir am 11. September 1938 von einem Freunde in drei Exemplaren verschiedener Altersstufen nebst andern Pilzen als Beitrag zur Ausstellung eingebracht. Leider konnte nur das Gebiet (Kiemer, Zugersee), nicht aber der genaue Standort ermittelt werden. Ob der eigenartige Röhrling in der Schweiz je schon gefunden wurde? Alle drei Stücke gingen an Herrn Habersaat, welcher sie wieder an Herrn Iseli leitete, der sie wohl auch bestimmte, sicher aber eines der Exemplare in einem prächtigen Aquarell festhielt.

Dieser Röhrling hatte genau die Haltung und das Aussehen einer Rotkappe, mit dem Unterschiede, dass der Hut statt rotbraun getönt, schneeweiss war. Zuerst wurde denn auch tatsächlich die Meinung vertreten, dass es sich vielleicht um sog. Albinos handeln könnte, was mir aber nicht so recht einleuchten wollte. Wie froh bin ich daher heute noch, dass ich damals dieser grossen Seltenheit meine ganze Aufmerksamkeit schenkte, denn dadurch konnte ihr Vorkommen in der Schweiz bestätigt und registriert werden, was um so wichtiger ist, als eventuell Jahre, sogar vielleicht Jahrzehnte vergehen können, bis sie wieder gefunden wird. (Beschreibung in «Konrad et Maublanc».)