

Über das Vorkommen einiger organischen Basen im Steinpilze (*Boletus edulis* Bull.).

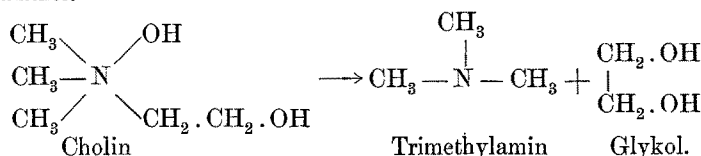
Von

Dr. K. Yoshimura.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

[Eingegangen am 31. Mai 1910.]

Nach den Untersuchungen von E. Schulze¹⁾ und anderen Autoren enthalten eßbare Pilze Cholin, welches ein Spaltungsprodukt des Lecithins ist, als regelmäßigen Bestandteil. Bei meiner Untersuchung des Steinpilzes habe ich Cholin nicht vorgefunden, sondern statt dessen Trimethylamin isoliert, welches wahrscheinlich von zersetztem Cholin herstammte.



Die Probe, welche zu meiner Untersuchung diente, enthielt in der Trockensubstanz:

Rohasche	7,443 %
Gesamt-Stickstoff	5,674 „
Protein-Stickstoff	3,674 „
Ammoniak-Stickstoff	0,133 „
Sonstigen Nichtprotein-Stickstoff	1,867 „
Davon war { durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	0,839 %
Stickstoff in anderer Form	1,028 „
Gesamt-Phosphorsäure	1,308 „
Davon war { Phosphorsäure als Lecithin	0,019 „
In Wasser lösliche Phosphorsäure	1,088 „
In 1/5 N.-Salzsäure lösliche Phosphorsäure	Spur
Unlösliche Phosphorsäure	0,201 „
Von 100 Teilen Gesamt-Stickstoff waren demnach vorhanden als:	
Protein-Stickstoff	64,75 „
Ammoniak-Stickstoff	2,34 „
Sonstiger Nichtprotein-Stickstoff	32,91 „
Davon war { durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	14,79 „
Stickstoff in anderer Form	18,12 „

Experimenteller Teil.

1 kg lufttrockener Steinpilze des Handels wurden möglichst fein zerkleinert und sodann mit heißem Wasser wiederholt extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Bleiessig in schwachem Überschuß versetzt. Das Filtrat vom Bleiessig-Niederschlag wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade etwas eingeeengt, dann mit Schwefelsäure so stark angesäuert, daß der Gehalt an letzterer bis auf ungefähr 5% gestiegen war, und nun mit einer konzentrierten Lösung von

¹⁾ Landw. Versuchsstationen 1896, 46, 23.

Phosphorwolframsäure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach 24-stündigem Stehen mit Hilfe einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt und mit 5 %iger Schwefelsäure gut ausgewaschen, dann in bekannter Weise mittels Bariumhydroxyd zersetzt. Die dabei gewonnene, vom Ammoniak befreite Basenlösung wurde mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat in mäßigem Überschuß versetzt, wobei ein gelb-brauner Niederschlag in reichlicher Menge entstand.

I. Die durch Silbernitrat fällbaren Basen (Purinbasen).

Der Silbernitrat-Niederschlag wurde mit einem Überschuß von Ammoniak 24 Stunden digeriert, um die Silbernitratsalze der Basen in ihre Silbersalze überzuführen. Die Silbersalze wurden mit warmer verdünnter Salzsäure zerlegt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde stark eingengt, mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, wobei nichts ausgeschieden wurde. Guanin war somit nicht vorhanden. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wiederholt zur Trockne verdampft und zuletzt mit Alkohol verrieben. Der dabei ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit wenig Wasser gelöst, dann mit einer konzentrierten Lösung von Natriumpikrat versetzt, wobei gelbe Nadeln von Adeninpikrat ausgeschieden wurden, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und heißem Alkohol etwas leichter löslich waren.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, bräunte sich die Substanz bei über 250° und schmolz bei etwa 280° (unkorr.). Für die Analyse wurde sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2410 g Substanz ergaben 0,07355 g Stickstoff

Demnach:

	Gefunden	Berechnet für Adeninpikrat ($C_5H_5N_5 \cdot C_6H_5N_3O_7$)
Stickstoff	30,52 %	30,82 %

Das Filtrat vom Adeninpikrat, welches wohl noch andere Purinbasen (Xanthin, Hypoxanthin etc.) enthalten haben wird, ging bei der weiteren Untersuchung durch einen Unfall leider verloren.

II. Durch Silbernitrat und Baryt fällbare Basen (Histidin und Trimethylamin).

Zur Mutterlauge vom Silbernitrat-Niederschlag wurden Silbernitrat und Baryt im mäßigen Überschuß zugesetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag in reichlicher Menge entstand. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit sehr verdünntem Barytwasser, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde, nachdem es im Wasserbade eingengt worden war, mittels Baryts von der Schwefelsäure befreit, in das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet und die Flüssigkeit sodann im Vakuum auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nachdem die Flüssigkeit durch Filtration von dem während des Eindunstens ausgeschiedenen Bariumcarbonat befreit worden war, wurde sie mit Kohlensäure gesättigt und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid gefällt und der dabei entstandene weiße Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und im Vakuum-Exsiccator stehen gelassen, wobei sich prismatische Krystalle in kleiner Menge ausschieden, welche die von Pauly¹⁾ für Histidin angegebene Reaktion lieferten und bei 225—230° (unkorr.) schmolzen. Die Ausbeute betrug 0,2 g.

¹⁾ Hoppe-Seyler's Zeitschr. physiol. Chem. 1904, 42, 508.

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumpikrat versetzt, wobei sich gelbe Prismen ausschieden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolzen sie bei etwa 85° (unkorr.).

0,2650 g im Vakuum-Exsiccator getrockneter Substanz ergaben 0,15790 g Pikrinsäure.

Demnach:

	Gefunden	Berechnet für Histidinpikrat ($C_6H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$)
Pikrinsäure	59,58 %	59,62 %.

Das Filtrat vom oben erwähnten Quecksilberchlorid-Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und im Vakuum etwas eingedampft, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Dieser Niederschlag wurde mit Baryt zerlegt und die erhaltene Basenlösung mit Salpetersäure neutralisiert, im Vakuum eingengt und im Vakuum-Exsiccator stehen gelassen; da sich hierbei nichts ausschied, versuchte ich aus einem kleinen Teil derselben das Kupfersalz des Arginins zu erhalten, aber es gelang nicht; Arginin ist im Steinpilze also wohl nicht vorhanden.

Der Hauptteil der Flüssigkeit wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit einer gesättigten Lösung von Natriumpikrat versetzt, wobei sich gelbe Prismen ausschieden, deren Schmelzpunkt $210\text{--}216^{\circ}$ (unkorr.) war. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Aus dem Pikrat wurde das Chlorid hergestellt und dieses in wenig Wasser gelöst, eine wässrige Lösung von Platinchlorid zugesetzt und langsam eingedunstet. Es schieden sich dabei reguläre orangefarbene Krystalle aus, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren und bei $240\text{--}245^{\circ}$ (unkorr.) schmolzen.

0,5020 g Pikrat ergaben 0,39820 g Pikrinsäure.

Demnach:

	Gefunden	Berechnet für Trimethylaminpikrat [$N \cdot (CH_3)_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$]
Pikrinsäure	79,32 %	79,51 %.

0,2295 g Platindoppelsalz ergaben 0,08380 g Platin.

Demnach:

	Gefunden	Berechnet für Trimethylaminplatinchlorid [$N(CH_3)_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$]
Platin	36,51 %	36,90 %.

III. Durch Silbernitrat und Baryt nicht fällbare Basen.

Die Mutterlauge vom Silbernitrat- und Baryt-Niederschlag wurde nach dem Entfernen des Silbers durch Salzsäure und des Baryts durch Schwefelsäure mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt und dieser Niederschlag durch Baryt zerlegt. Die Basenlösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und nach dem Schulze- und Winterstein'schen Verfahren¹⁾ zur Isolierung von Cholin, Betain, Trigonellin etc. weiter behandelt, aber es wurden keine sicheren Ergebnisse erzielt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus 1 kg lufttrockener Steinpilze wurden gewonnen:

Adenin	0,12 g
Histidin	0,14 „
Trimethylamin	0,15 „
Arginin	nicht vorhanden
Cholin	„ „

¹⁾ Abderhalden: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. 2, 522.