

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Dous und Ziegenspeck: Das "Chitin" der Pilze

[urn:nbn:de:bsz:31-221441](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-221441)

Nyctalis asterophora Fr. Stäubender Zwitterling. Auf faulender *Russula nigricans* Bull. Ende Juli, Erlenbruch im Höllgraben bei Scheiblingkirchen (Bu.).

Cantharellus cinereus Pers. Ganzgrauer Leistling. Ende September, Anfang Oktober, gesellig, im Laub-Buschwald. Zillingdorfer Wald bei Lichtenwörth (Bez. Wiener-Neustadt).

Cantharellus umbonatus Wulf. Rötender Afterleistling. 2. Hälfte September, gesellig, zwischen Moosen im Jungwald (Weißföhre, Birke). „Harth“ bei Scheiblingkirchen (Bu.).

Leptoglossum muscigenum Bull. Gezonter Adermoosling. Oktober, November, auf Moosen. Schwarzföhrenaufforstung westlich von Wiener-Neustadt (St.), Trift am Blumberg bei Fischau (Ka.).

Leptoglossum bryophilum Pers. After-Adermoosling. Anfang Oktober, auf Moosen und auf Blättern von *Hieracium pilosella* L. Schwarzföhrenaufforstung westlich von Wiener-Neustadt (St.)

Das „Chitin“ der Pilze.

Von Dous und Ziegenspeck.

Das erste unreine Präparat der Pilzhaut stellte Braconnot her und gab ihm den Namen Fungin. Außer dem Stickstoffgehalt fiel ihm bereits die geringe Neigung in Alkali zu quellen und die Beständigkeit auf. Payen wollte die Abwesenheit von Stickstoff gefunden haben und hielt den Rest nach der Alkalibehandlung wegen Jodreaktionen für Zellulose. Ohne Wesentliches hinzuzufügen schlossen sich ihm Schloßberger, Döpping und Fromberg an. Die Unlöslichkeit in Kupferoxydammon (Schweitzers Reagens) ließ bei Fremy neue Zweifel aufsteigen und veranlaßte ihn zur Prägung seiner Metazellulose. Auch ein so kritischer Kopf wie De Bary ging von ähnlichen Gedanken bei seiner Pilzzellulose aus, die nicht gleich, wohl aber nach Vorkochen mit Alkalien Chlorzinkjodreaktion gibt. Caspary, Coemans und Hoffmann hatten bei Phycomyceten und an bestimmten Stellen auch anderswo, selbst bei Hutpilzen unmittelbar Bläuung mit diesem Reagens gefunden.

Da sich regelmäßig von Richter die „Zellulose“-Reaktion durch Alkali erzwingen ließ, so schlug Tschierch vor, den regelmäßig neben der „Zellulose“ vorkommenden, deren Reaktion „verdeckenden Körper“ Mycin zu nennen.

Da gelang Winterstein der Nachweis, daß die Pilzmembran bei Vollinversion neben „Glykose“ noch einen Aminozucker gibt, das „Glucosamin“. Gilson stellte das gleiche fest und verglich das sich mit Alkali aus Tierchitin ergebende Chitosan mit dem ebenfalls dieselbe Jodreaktion ergebenden, auf gleichem Wege erzielbaren Mucosin.

Damit war die Behandlung der Pilzzellulosen in das Fahrwasser des Chitins gelangt. Es sollte eine Substanz sein, welche ebenso wie das Tierchitin sich aus Aminoglykose aufbaut, ja, meistens war es ihm sehr ähnlich, wenn nicht gar identisch geworden.

Für den Nachweis des Chitins in Pilzen eröffnete sich nun noch der mikrochemische Weg. Tanret, Iwanoff und Wisselingh stellten „Chitosan“ dar durch Alkalischemelze und wiesen durch dessen Jodfarbreaktion das „Chitin“ nach. Ilkewitsch zweifelte das zwar an, aber er hatte wenig Erfolg damit.

Fr. Wettstein hat auf demselben oder doch wesensgleichem Wege die weite Verbreitung des „Chitins“ in allerneuester Zeit im höheren Pilzreiche nachgewiesen, ohne doch strikte die Identität der Körper nachgewiesen zu haben, wie dies der Chemiker fordert. Brunswik will an der Ähnlichkeit der Kristalle des Chitosansulfates die Identität erkannt haben.

Scholl und Zellner wollten aus den Abbauprodukten das gleiche nachgewiesen haben. Eine neue Erkenntnis ist die Möglichkeit, aus Chitosan mit salpetriger Säure Stickstoff zu erhalten, womit die Anwesenheit eines freien oder doch leicht frei zu machenden Aminorestes bewiesen ist.

Proskuriakow glückte es, aus dem Zucker ein Osazon darzustellen, das mit Glukosazon identisch war. Bei Osazonen muß man, wenn sie nicht rein sind, etwas vorsichtig mit dem Schmelzpunkte sein. Leider war es ihm entgangen, daß, wie schon lange bekannt, sich aus Chitosamin gar keine Glukose durch Desamidierung darstellen läßt, sondern ein um ein Wasser ärmerer Zucker die Chitose, deren Dikarbonsäure ist auch nicht Zuckersäure, sondern Isozuckersäure bzw. Norisozuckersäure. Auch die Angabe, daß sich aus Chitosamin direkt Glykosazon darstellen läßt, stimmt nicht; erstens ist das Osazon in Azeton löslich, was Glykosazon nicht soll, zweitens sind die Kristallformen etwas anders.

Hinter diese Kapitel kann man kurz zwei Sätze setzen:

Mikrochemische Jod- und Farbreaktionen kennzeichnen nur einen bestimmten Zustand kolloider Natur, nie eine chemische Verbindung.

Will man die Identität zweier Kohlenhydrate hoher Zusammensetzung nachweisen, so muß vor allen Dingen der Elementarbaustein einem Studium unterworfen werden: Also welche Hexose, Methylpentose, Pentose, Glukuronsäure, Aminoglykose usw. Wenn beides kolloider Zustand, Disaccharide und Monosaccharide identisch sind, dann kann eine Gleichheit vorliegen, muß aber auch noch nicht.

Nach dieser kurzen kritischen Sichtung der Literatur, welche keine Vollständigkeit in dieser vorläufigen Mitteilung geben will, sollen unsere eigenen Versuche geschildert werden, welche danach strebten, dem Kernpunkt dieser so frappanten Konvergenz zwischen Tier- und Pflanzenreich energisch zu Leibe zu rücken. Da es sich immer bei solchen Dingen herausstellt, daß die Konvergenz nur die Lückenhaftig-

keit unserer Kenntnis oder das Bestreben unserer Denkart, alles in Schubladen und Kategorien einzuordnen, ist, so war der Weg nicht ohne Aussicht, wenn auch am Eingang nennenswerte Namen und Ergebnisse standen.

Die bisherigen Darstellungsverfahren greifen sehr stark an. Wir fürchteten uns vor der Denaturierung der Ausgangssubstanz, ein Irrweg, der jedem bekannt ist, der sich mit Polysacchariden beschäftigt hat.

Wir behandelten die getrockneten und geschroteten Materialien, Krabbenschalen und Steinpilze, in einem von uns hierzu gebauten Apparate nach Art eines Soxhlet gründlich bis zur Erschöpfung mit Alkohol und Äther. Leitend war uns der Gedanke, wenn auch bei noch so schonender Behandlung eine Veränderung eingetreten sein sollte, so mußte sie bei so gleicher Behandlung beider Objekte sich ebenso auswirken. In Übertragung der Erfahrung der Nahrungsmittelchemiker bei der Mayerhöferschen Stärkebestimmung in Wurst auf diesen Fall konstruierten wir uns einen kontinuierlich arbeitenden Auskoch- und Extraktionsapparat. Diese in der Technik gebräuchlichen Versuchsanordnungen halfen uns, viel Zeit und Arbeit sparen, ihre Schilderung soll unterschlagen werden, weil sie zu weit ginge. Das Auskochen mit 5 % iger alkoholischer Kalilauge beseitigt prompt Harze, Fette und praktisch völlig die Eiweißstoffe. Das Auskochen mit 5 % iger alkoholischer Salzsäure und Wasser brachte ungeheure Massen von ausziehbaren Stoffen heraus. Da nun noch Glykogen und vielleicht auch wie Hemizellulosen leichter hydrolysierbare Substanzen herausgenommen werden sollten, so invertierten wir $\frac{1}{4}$ Stunde mit 0,5 % iger wässriger Salzsäure, nachdem wir nach und nach Alkali und Ammonsubstanzen neutralisiert hatten. Gründliches Waschen mit kochend heißem Wasser vervollständigte die Reinigung. Um das Eintrocknen zu erleichtern, verdrängten wir das Wasser und etwa noch lösliche Substanzen mit Alkohol und Äther.

Das so gewonnene, praktisch reine Material wurde nun abgestufter Hydrolyse unterworfen. Es leitete uns wie bei allen diesen Versuchen der Gedanke, Crustaceenchitin und Pilzchitin ganz gleich nebeneinander zu behandeln. Hierzu waren wir gezwungen, die Pulver zu beuteln. Die Bestimmung der Reduktionskraft der Invertase nahmen wir vor und nach Vollinversion nach der „Zollvorschrift“ vor, ebenso wurde der in Lösung gegangene Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt (s. Tabelle S. 295 oben).

Bei der Hydrolyse mit 1 % iger Schwefelsäure erhielten wir (§) beim Mycetin der Pilzzellulose eine Gallerte, welche sehr kennzeichnend war.

Wenn auch nach diesen Ergebnissen bereits eine Gleichheit von Tier- und Pflanzenstoff Zweifeln ausgesetzt sein mußte, so bleibt doch immer noch der schwer auf diesem Wege abschneidbare Ausweg, es könnte außer dem leichter abbaubaren ebenfalls N-haltigen Mycetin, wie wir mit Ilkewitsch die Pilzwand nennen wollen, noch ein äußerst schwer angreifbares „Chitin“ da sein.

Ergebnisse

angewendet	N-% in der Substanz		N-% vom Gehalte der Ausgangssubstanz		mg Cu auf 0,1 g Substanz vor nach Zollinversion			
	Chitin	Mycetin	Chitin	Mycetin	Ch.		M.	
					Ch.	M.	Ch.	M.
Exsikkatortrocken	6,05%	2,09%						
Hydrolyse								
mit 1% H ₂ SO ₄	0,16	§	2,77%	§	1,4			
„ 5% H ₂ SO ₄	0,37	0,52	6,18	25,1%	1,9	22,4	2,4	22,3
„ 10% H ₂ SO ₄	0,48	0,71	7,95	34,1	3,0	24,3	3,0	34,0

Um die Sache an der Wurzel anzupacken, stellten wir uns den Aminozucker durch Inversion mit rauchender Salzsäure in der Kälte und Vollenden in der Wärme her. Die in solchen Fällen immer erscheinende Kohle beseitigten wir durch Abfiltrieren nach weitgehendem Verdünnen. Ein Auskochen mit Tierkohle erzeugte eine starke Reinigung. Durch Fällen der in dem abgedampften Sirup eingeeengten Aminozucker mit Alkohol und Äther konnten schon ziemlich reine Stoffe erhalten werden. Das umständliche Dialyseverfahren gab uns keine besseren Ergebnisse. Auflösen, Reinigen mit Tierkohle und fraktioniertes Fällen mit Alkohol und Äther gab uns einen in jedem Falle unter sich einheitlichen Körper. Die beiden Fälle untereinander waren das offenkundig nicht. Zu unseren weiteren Untersuchungen gingen wir von diesen gut kristallisierenden Hydrochloriden aus. Das tierische nennen wir Chitosaminhydrochlorid, das pflanzliche Mycetosaminhydrochlorid. Der Name Glykosamin ist nicht passend, da sich ja aus dem Chitosamin weder Zuckersäure noch Glykosazon erhalten lassen, sondern Chitosazon und Isozuckersäure.

Das Mycetosaminhydrochlorid besaß andere Kristalle als das entsprechende Chitosaminsalz. Es war zudem nicht in seiner eigenen konzentrierten Lösung, wohl aber leicht in der ebenfalls gesättigten des Chitosaminhydrochlorid löslich. Das Umgekehrte gilt für das Chitosaminhydrochlorid, es löste sich im Pflanzen- nicht im Tierkörper.

Durch sehr vorsichtige Desamidierung erhielten wir aus beiden Aminen die zugehörigen Monosaccharide.

Das Ergebnis der Untersuchung der Körper und ihrer Derivate ist in der Tabelle beigegeben.

Daraus folgt:

Chitin aus Crustaceen baut sich auf einer Dehydrohexose (der Chitose) auf, Mycetin aus Pilzen baut sich auf einer Methylpentose auf. Diese ließ sich nicht mit Rhamnose und Fucose identifizieren. Nennen wir sie, solange sie nicht durch die Chemie festgelegt ist, Mycetose. Beide Zucker bilden Aminokörper. Neben diesem Mycetosamin ist noch ein anderer Zucker am Aufbau des Mycetins der Pilze beteiligt,

der nicht näher untersucht wurde. Aus Chitin wie aus Mycetin läßt sich Stickstoff mit Salpetriger Säure entbinden, ein Zeichen dafür, daß die Aminogruppen entweder frei sind oder leicht in Freiheit gesetzt werden. Eine lactimartige Bindung wie etwa in Eiweißsubstanzen scheint nicht da zu sein. Die eingehende Arbeit wird in Mez'Archiv erscheinen. Sie wurde im botanischen Institut der Albertusuniversität Königsberg angefertigt.

Bezeichnung der Reaktion	Womit?	Auf was?	Ch.	M.
Rosenthaler	Substanz	Methylpentosen	—	+
Bayer-Rosenthaler	Destillat	Pentosen u. Methylp.	—	—
Schiffsche Reaktion	„	Methylpentosen	—	?
Bials-Orcinreaktion	Invertat	Pentosen u. Methylp.	—	+
Wheeler-Tollens Phloroglucin	„	Pentosen u. Glucurons.	—	—
Bials-Orcin	Aminozucker	Pentosen u. Methylp.	—	—
Wheeler-Tollens Phloroglucin	„	Pentosen u. Glukorons.	—	—
Bials-Orcin	Monosaccharid	Pentosen u. Methylp.	—	? Bräu- nung
Wheeler-Tollens	„	wie oben	—	—
Rosenthaler	„	Methylpentosen		+
Selivanoff	„	Ketosen?		+
Bromkadmiumdoppel- salze der Säuren nach Bertrand	„	Xylose andere Salze		— +
Gärversuch	„	Hexosen		—
Löslichkeit in konzen- triertem Chito- saminchlorhydrat	Hydrochlorid d.Aminozuckers	Verschiedenheit	—	+
Phenylosazonprobe in dünner Lösung in Azeton leicht lös- liches Phenylosazon	„		+	—
Schleimsäure	Monosaccharid	Galaktose	—	—
Saures zuckersaures Kali a D	„	Glukose	—	—
Spezifische Drehung	Hydrochlorid d. Aminozuckers		+ 87,4°	+ 70,2°

Forschungs- und Erfahrungsaustausch.

Camrophyllus marzuolus (Fr.), März-ellerling.

Auf einen Frühjahrspilz, den Frühlingsellerling, möchte ich im folgenden hinweisen, den *Ricken* in seinem Vademekum kurz, aber