Zeitschr. f. Pilzkunde	39	97 – 102	Oktober 1973

Die scharf schmeckenden Stoffe von Lactarius vellereus Fries

Von P. H. List und H. Hackenberg (1).

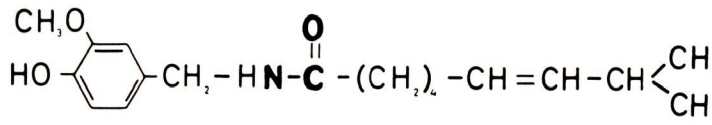
Aus dem Institut für Pharmazeutische Technologie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

„Do you like it hot or not so hot? ", fragt der beflissene chinesische Wirt den Gast, und es erscheint in den meisten Fällen ratsam, mit „Not so hot, please!" zu antworten. Das „hot" bezieht sich nämlich nicht auf die Temperatur, sondern auf den Mehr- oder Mindergehalt an scharfer Würze der bestellten Speisen.

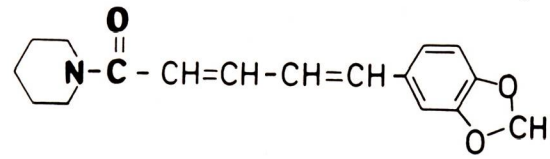
Die Doppelbedeutung des Wortes „hot" weist bereits auf das physiologische Phänomen des „scharfen Geschmackes" hin. Der Geschmack ist ein durch Reizung der Geschmackspapillen der Zunge ausgelöster Komplex subjektiver Empfindungen, an deren Zustandekommen außer dem Geschmackssinn weitere Sinne wie Geruchs-, Tast-, Temperatursinn und Schmerznerven beteiligt sind. Die Grunddimensionen, die sich nicht weiter zerlegen, aber beliebig kombinieren lassen, sind süß, salzig, sauer und bitter. Man nennt sie die vier Geschmacksqualitäten. Zu ihrer Wahrnehmung sind das menschliche Geschmacksorgan, die Zunge, und ein Teil des Rachenraumes mit Geschmackspapillen ausgestattet, die als Rezeptoren für die verschiedenen Reize dienen. Ihre unterschiedliche Lokalisierung auf der Zunge bedingt, daß süß an der Zungenspitze, salzig seitlich im vorderen Zungendrittel, sauer am mittleren Zungenrand und bitter am hinteren Teil der Zunge empfunden wird. Die genannten vier Geschmacksqualitäten können nur mit Hilfe der Geschmackspapillen wahrgenommen werden.

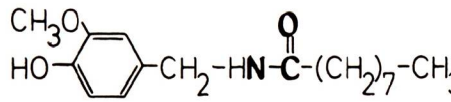
Anders verhält es sich mit dem „scharfen Geschmack". Scharf schmeckende Stoffe sind nichts anderes als schmerzerzeugende Hautreizmittel, deren Wirkung nicht nur auf das

Capsaicin



Piperin





Nonylsäurevanillylamid

Geschmacksorgan beschränkt ist. Deshalb wird auch eine Reihe sonst hauptsächlich als Gewürz verwendeter Stoffe in der Therapie als Rubefaciencia, sog. Hautrötungsmittel eingesetzt. Bekannte Vertreter dieser Reihe sind Capsaicin und Senföl. Während dabei das Capsaicin ein reines Nervenreizmittel darstellt, ist Senföl gleichzeitig ein Kapillar- und Zellgift, das in größeren Konzentrationen auf der Haut zu Blasenbildung und Nekrosen führt.

Die dem Capsaicin in der physiologischen Wirkung entsprechenden Stoffe weisen chemisch oft ein recht einheitliches Bauprinzip auf. Den Verbindungen Capsaicin und Piperin ist die Säureamidstruktur, ein aromatisches und ein langes aliphatisches oder hydroaromatisches Ende gemeinsam. Die Doppelbindungen spielen offenbar keine Rolle, denn das synthetische Nonylsäurevanillylamid ist ebenso scharf wie Capsaicin.

Wegen ihres brennend scharfen Geschmackes erweckten die Pilze *Lactarius piperatus* und *Lactarius vellereus* seit langer Zeit das Interesse der Chemiker und Mykologen. Die ersten Berichte finden sich 1797 in den Annales de chimie. Aus den seither durchgeführten Untersuchungen ergeben sich folgende interessante Daten:

1. Der scharfe Geschmack der genannten Pilze verschwindet beim Kochen und z. T. beim Trocknen.
2. Der scharfe Geschmack des Milchsaftes verschwindet nach wenigen Minuten, wenn der Saft mit Wasser vermischt wird und Luft zutreten kann.
3. Frische, zerriebene oder zerstoßene Pilze verlieren nach kurzer Zeit den scharfen Geschmack vollständig.

Nach eigenen Beobachtungen verlieren

4. frische Pilze den scharfen Geschmack nach Einfrieren und Wiederauftauen, und
5. lassen sich die Pilze nicht ohne Verlust des scharfen Prinzips in Alkohol konservieren.

In der näheren und weiteren Umgebung Marburgs konnte im wesentlichen *Lactarius vellereus* gesammelt werden, so daß die Untersuchungen an diesem Pilz ausgeführt wurden.

Da das Ausgangsmaterial nur in einem relativ kurzen Zeitraum zu beschaffen ist, ergab sich die Frage der sofortigen Verarbeitung oder einer geeigneten Konservierung. Die bei anderen Pilzuntersuchungen übliche Konservierung in Alkohol versagte, da schon nach kurzer Zeit weder die eingelegten Pilze noch der Extrakt scharf schmeckten. Auch die Konservierung bei –20° führte zum vollständigen Verlust der Scharfstoffe beim Wiederauftauen der Pilze.

Durch das Auftreten der Hauptmenge der Scharfstoffe im Milchsaft des Pilzes ergab sich nach zahlreichen Vorversuchen als brauchbarster Weg folgendes Vorgehen. Frisch gesammelte Pilze wurden in einer großen Hafico-Presse ausgepreßt, der Preßsaft unter Benzol aufgefangen und schließlich mit Benzol ausgeschüttelt. Die in der Zentrifuge abgetrennte Benzolphase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zu einer gelben, kristallisierenden Masse eingeengt. Die Hauptmenge bestand aus Stearin- und anderen Fettsäuren, die sich durch präparative DC gut von 2 Scharfstoffen abtrennen ließen.

Auf diese Weise konnten aus 29 kg Frischpilzen kristallin erhalten werden:

737 mg Scharfstoff 1 1365 mg Scharfstoff 2.

Unter Vorwegnahme noch zu beschreibender Ergebnisse werden die Bezeichnungen Velleral für Scharfstoff 1 und iso-Velleral für Scharfstoff 2 gebraucht.

Die physikalischen Untersuchungen und die Elementaranalyse ergaben für Velleral und iso-Velleral die in Tab. 1 aufgeführten Daten.

Die Umsetzung der beiden Verbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergab je ein Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon. Damit sowie auch durch IR- und NMR-Spektren konnten die beiden Sauerstoffe Aldehydgruppen zugeordnet werden. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid wurden aus Velleral das Vellerdiol und aus iso-Velleral das iso-Vellerdiol erhalten.

Da von iso-Velleral die größere Menge vorlag und diese auch besser kristallisierte, wurden Strukturaufklärungen zunächst an iso-Velleral vorgenommen.

Tab. 1

ISOVELLERAL		VELLERAL
	M.G. 232	
$C_{15}H_{20}O_2$		$C_{15}H_{20}O_2$
Fp. 104-105°		Fp. 87,5°
	Fp. Misch. 62°	
$[\alpha]_D^{20} = +274{,}9°$ (c = 0,5; DIOXAN)		$[\alpha]_D^{20} = 0°$ (DIOXAN)
	+ 2,4-Dinitrophenylhydrazin	
$C_{27}H_{28}N_8O_8$		$C_{27}H_{28}N_8O_8$
	Reduktion mit $NaBH_4$	
$C_{15}H_{24}O_2$		$C_{15}H_{24}O_2$
↓ $+H_2/Pt$		↓ H_2/Pt
$C_{15}H_{26}O_2$		$C_{15}H_{26}O_2$ (!)

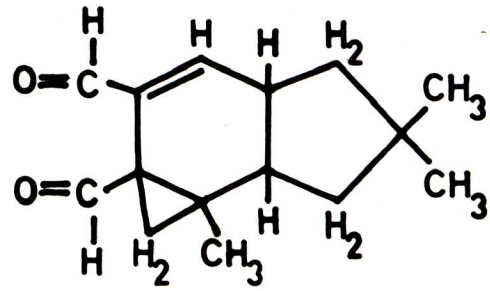
IR- und NMR-Spektren ließen den Schluß zu, daß eine der beiden Aldehydgruppen in Konjugation zu einer Doppelbindung stand, und daß die α-ständigen C-Atome der beiden Aldehydgruppen kein Proton trugen. Dagegen mußte an der einzigen hydrierbaren Doppelbindung des iso-Vellerals ein Proton vorliegen. Zwei eindeutige Signale im NMR-Spektrum des iso-Vellerals wiesen auf das Vorliegen eines Cyclopropanringes hin.*

Beim Versuch der Oxydation von iso-Velleral wurde aus Alkohol eine Verbindung isoliert, die sich als iso-Velleral-bisäthylacetal erwies. Damit war geklärt, warum bei Konservierung der Pilze in Alkohol der scharfe Geschmack in kurzer Zeit verschwand.

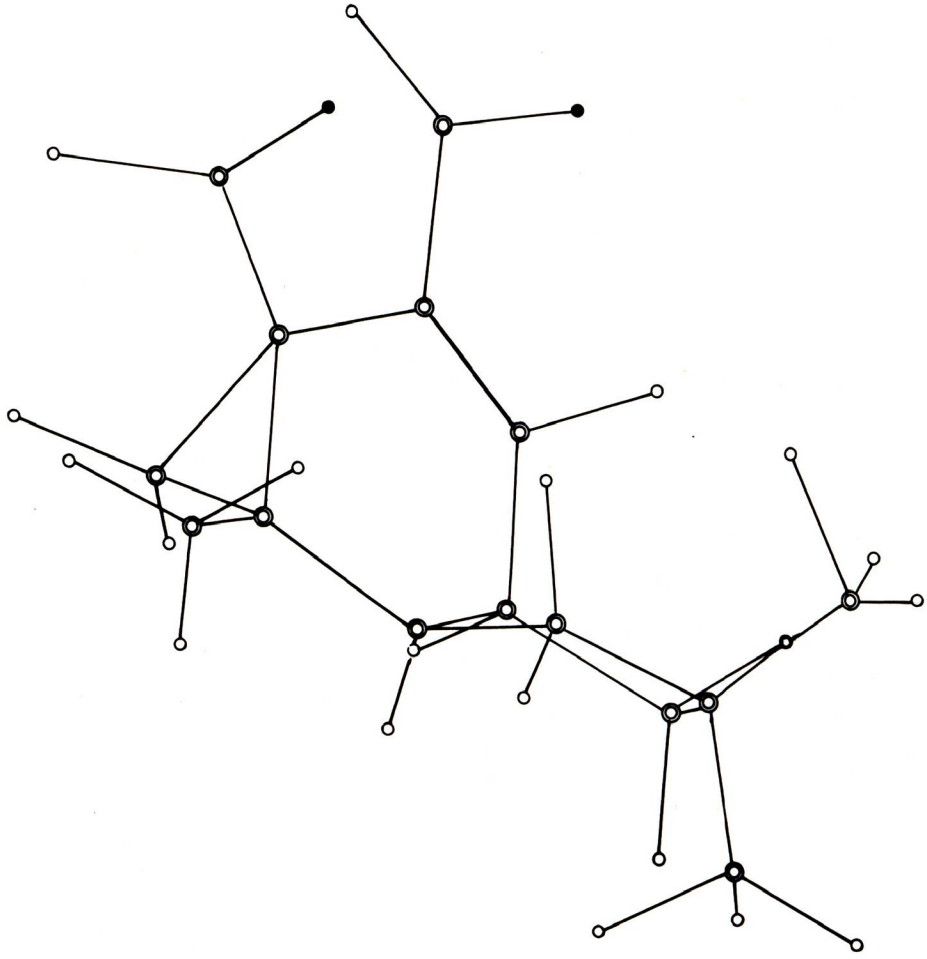
---

* Ausführliche Darstellung und Deutung der Spektren s. l. c. (1).

Unter Berücksichtigung der erhaltenen spektralen Daten und der chemischen Eigenschaften des iso-Vellerals konnte folgende Struktur wahrscheinlich gemacht werden:



Die von B u r z l a f f (2) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigte den Befund.



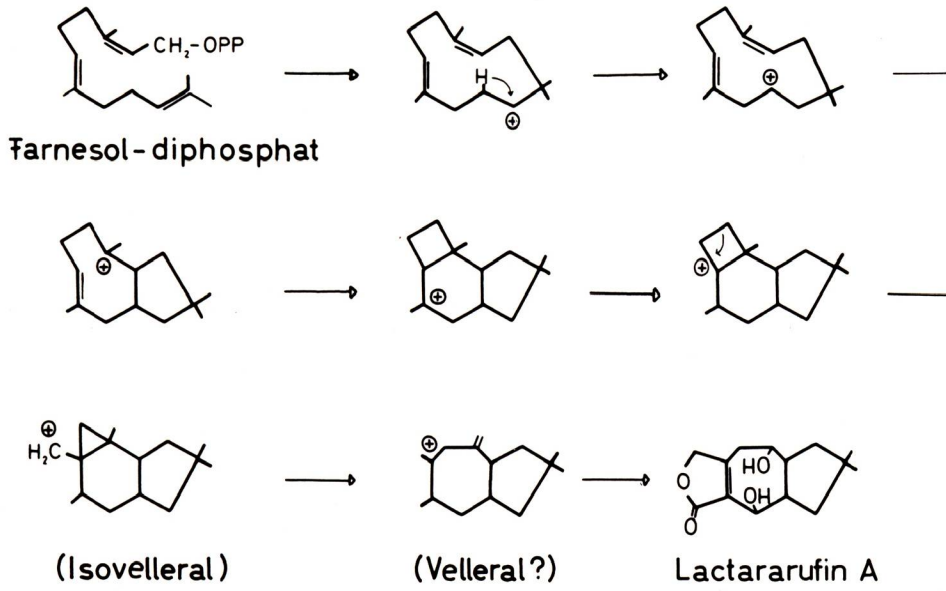
Röntgenstrukturformel des iso-Vellerals nach B u r z l a f f

Magnusson, Thoren und Wickberg (3) haben kürzlich über Untersuchungen an verschiedenen Lactarien berichtet und die gleiche Struktur für iso-Velleral angegeben.

Velleral, dessen Struktur bislang noch nicht vollständig geklärt ist, stellt ein Isomeres des iso-Vellerals dar, das sich im wesentlichen vom letzteren durch Fehlen des Cyclopropanringes und durch Vorhandensein einer weiteren Doppelbindung unterscheidet.

Die beiden scharf schmeckenden Verbindungen sind somit grundverschieden von den Gewürzstoffen Capsaicin und Piperin. Wegen ihrer Unbeständigkeit sind sie jedoch als Gewürze nicht zu verwenden.

Die von Kocŏr (4) in *Lactarius rufus* aufgefundenen Sesquiterpene, v. a. Lactarorufin A, sind biogenetisch ebenso wie iso-Velleral zwanglos von Farnesol-diphosphat abzuleiten.



Möglicher Biosyntheseweg der Sesquiterpene aus Lactarius-Arten nach Kocŏr

Wie Bela Danos zeigen konnte, läßt sich die Farbreaktion der beiden Dialdehyde mit Antimon(V)-chlorid gut zur histologischen Darstellung der Milchröhren in *Lactarius vellereus* heranziehen.

Literatur

1 P. H. LIST u. H. HACKENBERG, Arch Pharm. **302**, 125 (1969)

2 H. BURZLAFF, persönliche Mitteilung

3 G. MAGNUSSON, S. THOREN u. B. WICKBERG, Tetrahedron Letters **12**, 1105 (1972)

4 M. KOCŎR, persönliche Mitteilung

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift für Pilzkunde

Jahr/Year: 1973

Band/Volume: 39_1973

Autor(en)/Author(s): List P.H., Hackenberg Hugo

Artikel/Article: Die scharf schmeckenden Stoffe von Lactarius vellereus Fries 97-102