

## Chemie der Pilze

### 2. Chemische Untersuchungen des Pilzes

#### *Elaphomyces granulatus* Pers.

Von Y. Solberg

#### Einleitung

Der Pyrenomycet *Elaphomyces granulatus* Pers. (Warzige oder Falsche Hirschtrüffel) wächst vorzugsweise in Nadelwald und ist ungenießbar. Sein unterirdischer Fruchtkörper enthält im Reifestadium eine schwarze, pulverförmige Sporenmasse. Die Sporen sind kugelförmig, undurchsichtig und besitzen eine rauhe Oberflächenstruktur. Der Pilz gleicht dem Kartoffelbovist, *Scleroderma aurantium*, ist jedoch kleiner und die die Sporenmasse umgebende Rinde ist deutlich zweischichtig. Die Rinde der als Kleistothezium zu bezeichnenden, geschlossenen Fruchtkörper ist bei dieser Art sehr hart. Der Pilz schmeckt bitter, jedoch sind die Bitterstoffe noch unbekannt.

Unser Laboratorium hat eine chemische Untersuchung der Sporenmasse und der Rinde dieses Pilzes vorgenommen. Ähnlich der Analyse des Pilzes *Ustilago tragopogonis-pratensis* (Solberg 1974) wurden auch hier der Aschengehalt und eine lange Reihe von Elementen in den zwei biologischen Fraktionen bestimmt. Außer Glucosamin ist in der Natur auch Galaktosamin auffindbar. Der Anteil der Aminosäuren im Sporenprotein zeigt eine interessante Erscheinung. Besonderes Interesse knüpft sich an den Nachweis und die Bestimmung von Galaktosamin im Hydrolysat der Rinde. Aus der gleichen Fraktion wurden Mannit und Ergosterin isoliert. In einem Übersichtsartikel über Pilze erwähnte Weete (1973), daß bei den Ascomyceten bisher nur die Steroide der Hefen genauer untersucht worden sind. Ergosterin scheint das dominierende Steroid in dieser Pilzgruppe zu sein.

Aus der Sporenmasse von *E. granulatus* wurde außerdem ein Wachsgemisch isoliert, in dem der Ester mit dem höchsten Molekulargewicht die Zusammensetzung  $C_{64}H_{128}O_2$  hatte. Vor kurzem wurde das gleiche Wachsgemisch von den Flechtenarten *Peltigera canina* und *Omphalodiscus spodochrous* isoliert (Solberg 1975). Bei *E. granulatus* wurde auch ein Gehalt an freien Fettsäuren im Wachsgemisch festgestellt, was bei den isolierten Produkten der Flechtenarten nicht der Fall war.

Durch weitere intensive Extraktion des Sporenmaterials mit Säure, Ammoniak und organischen Lösungsmitteln wurde ein stickstoffhaltiger Melaninfarbstoff isoliert, dem der Name *Elaphomyces*-Melanin gegeben wurde.

Die Melanine stellen im Pflanzenreich braunschwarze bis tiefschwarze organische Farbstoffe von noch ungeklärter Konstitution dar. Die Unlöslichkeit der Melanine in

organischen Lösungsmitteln und in Wasser erschwert die Isolierung dieser Pigmente. Gegen chemische Eingriffe erwiesen sich die Melanine als sehr widerstandsfähig.

Durch alkalische Hydrolyse des *Elaphomyces*-Melanins und anschließende Dünnschichtchromatographie wurden mehrere Spaltprodukte bestimmt. Drei davon sind bisher in der Melanin-Literatur nicht beschrieben.

Bei der Identifizierung der isolierten organischen Verbindungen sind unter anderem Infrarot-, Kernresonanz- und hochauflösende Massenspektroskopie verwendet worden.

## Experimenteller Teil

### Vorbereitung des Pilzmaterials

Der Pilz *Elaphomyces granulatus* Pers. wurde durch Norsk Medicinaldepot, Oslo, aus Deutschland eingeführt. Zunächst wurden die Pilze durch Bürsten von Erdmaterial befreit und anschließend geöffnet. Das getrocknete und gesiebte Sporenmaterial wog 1840 g, bei einem Trockensubstanzgehalt von 96,9 %. Ein Teil der Rinde wurde vom Sporenpulver befreit und danach in einer Mühle gemahlen. Das Analysenmaterial wog 735 g, verunreinigt mit 3–4 % Sporenpulver; die Trockensubstanz betrug 91,6 %.

Das getrocknete und gemahlene Material wurde jeweils mit Petroläther und Aceton in einem Soxhlet-Extraktor 24 Stunden lang erschöpfend ausgezogen. Die Aufarbeitung der Extrakte ist unter dem Abschnitt Ergebnisse und Diskussion beschrieben.

Die Analyse der Elemente und der Aminosäurezusammensetzung wurde im extrahierten Material vorgenommen.

### Analysenmethoden

Die Bestimmung der Elemente, die Hydrolyse des Proteins und die Bestimmung der Aminosäuren wurden schon früher vom Verfasser ausführlich beschrieben (1967, 1969, 1970, 1974). Mit Rücksicht auf die Hydrolysen-Verluste sind die Werte von Threonin und Serin in diesen Untersuchungen durch Hydrolyse in verschiedenen Zeiträumen und bei Extrapolation bis „Nullzeit“ berechnet. Bei einigen der übrigen Aminosäuren wurde der Wert nach einer Hydrolysendauer von 48 oder 72 Std. bestimmt. Die höchsten Werte der Aminozucker der Rinde und der Sporenmasse wurden nach einer Hydrolyse mit 6 N Salzsäure von  $2\frac{1}{2}$  bzw. 4 Std. gefunden (Abb. 1).

Die Retentionszeit im Aminosäureanalysator für authentische Verbindungen wurde bei der Identifikation der beiden Zuckeramine ausgenutzt. Auch das Verhältnis der Flächen unter den 440 nm und 570 nm Absorptionsspitzen (Conkerton 1968 und Solberg 1969) wurde der Bestimmung zugrundegelegt.

Die Aminosäurewerte, die in Tabelle 2 und auch sonst im Text genannt werden, sind alle in Prozent Aminosäure-Stickstoff der gesamten Stickstoffmenge des biologischen Materials ausgedrückt. Die Bestimmungen wurden mindestens dreimal wiederholt und sind als Durchschnittszahlen zusammengestellt.

Die Analyse der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den isolierten organischen Verbindungen und im biologischen Material wurden im Mikroanalytischen Laboratorium, Elbach, BRD, ausgeführt. Aluminium und Silizium wurden an gleicher Stelle analysiert. Alle übrigen Elemente wurden in unserem Labor durch cand. real. A. R. Selmer-Olsen bestimmt.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert worden.

Die Infrarotspektren (IR) wurden in KBr-Platten aufgenommen. Die Kernmagnetischen Resonanz-Spektren, NMR, (60 MHz) von Mannit, Ergosterin und der Wachsmischung sind in Deuteriumoxid bzw. Deuteriochloroform ausgeführt. Die chemische Verschiebung von Protonen-Resonanzen in den Spektren wurde relativ zu einem inneren Standard ( $\delta = 0$ ) gemessen.

Die Massenspektren mit hoher Auflösung (Elektronenstoß) (HrMS) sind mit einer doppelfokussierenden MS-30 Apparatur von Shrader-Analytical, Detroit, Michigan, aufgenommen worden. Die Signalintensitäten sind auf den Base-Peak = 100 % bezogen und in Klammern angegeben. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 220–250°C, bei Direkteinlaß.

Zur Papierchromatographie (PC) wurde Whatman Nr. 4 Papier und als Laufmittel Äthylacetat-Pyridin-Wasser (8+2+1) verwendet bei einer Entwicklungszeit von 17 Stdn. Für die analytischen Dünnschichtchromatogramme (DC) des Ergosterins dienten Merck Kieselgel-Platten, 60 F-254, und drei verschiedene Fließmittel: A) Chloroform-Methanol (95+5), B) Chloroform-Äthylacetat (55+45) und C) Toluol-Essigsäure (85+15). Ergosterin gab nach dem Besprühen der Platten mit Phosphormolybdänsäure in Äthanol einen dunkelblauen Fleck.

Die DC der Spaltprodukte des Melaninfarbstoffes wurden auf denselben Kieselgel-Platten ausgeführt und mit den Fließmitteln: C), D) Hexan-Aceton (5+3) und E) Hexan-Diäthyläther-Ameisensäure (5+4+1) entwickelt. Auch anwendbar waren Cellulose-Platten mit dem Fließmittel Isopropanol-Ammoniak-Wasser (Jangaard 1970). Vorteilhaft erschienen die Sprühreagenzien: 1) Diazotierte Sulfanilsäure (Dittmann 1968), 2) Natriumwolframat (Bhatia 1973), 3) Echtblausalz B (Fluka), 4) Eisen-III-chlorid und 5) 2,6-Dichlorchinonchlorimid.

Jedes Einengen der Lösungen wurde mit einem Rotations-Verdampfer im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30–35°C vorgenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Der Anteil der Elemente

Die chemische Zusammensetzung der Sporenmasse und der Rinde bei *Elaphomyces granulatus* ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Hieraus ergibt sich, daß der Aschegehalt der Sporenmasse weniger als 2% der Trockensubstanz ist. Die Kohlenstoffmenge ist über 10% niedriger als diejenige bei *Ustilago tragopogonis-pratensis*. Der Stickstoffgehalt ist etwa der gleiche wie bei diesem Brandpilz. Ganze 92% dieses Stickstoffgehaltes entfällt auf Aminosäure- und Aminosucker-Stickstoff.

In der Rinde wurde ein bemerkenswert hoher Gehalt von Kalium und Natrium gefunden. Aus der Literatur ist bekannt, daß das Element Kalium im Pilzmaterial oft dominiert, hier aber liegt es extrem hoch. In der gleichen biologischen Fraktion sind auch Schwefel und Magnesium in relativ großen Mengen vorhanden, während der Gehalt des Elements Calcium überraschend niedrig ist. Bor zeigt ebenfalls hohe Werte, während die Molybdän- und Quecksilber-Werte in erwarteter Größenordnung liegen.

### Der Anteil der Aminosäuren

Die Ergebnisse hinsichtlich der einzelnen Aminosäuren und Aminosucker in der Protein-Fraktion sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach 24stündiger Hydrolyse des Sporenmaterials von *E. granulatus* enthielt der Hydrolyserest nur 1,3% der gesamten Stickstoffmenge. Dieser Wert verringerte sich selbst nach einer 72stündigen Hydrolyse

nur unbedeutend. In der Rinde war der entsprechende N-Rest mit 3,26 % vorhanden. Bei *Ustilago tragopogonis-pratensis* lag der N-Gehalt im Hydrolyserückstand nach 24stündiger Hydrolyse der Sporenmasse bei ganzen 29,5 %.

Von besonderem Interesse wird sein, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, daß die vier Aminosäuren Arginin, Asparaginsäure, Glycin und Tyrosin im Sporenprotein dominieren. Die Summe dieser vier Aminosäurewerte macht beinahe 72 % aus. Abgesehen von Lysin, liegen die übrigen Aminosäuren in Mengen von weniger als 1,5 % vor. Der Säureamid-Gehalt der Sporenmasse und der Rinde beträgt 2,44 bzw. 6,48 %.

Noch ein interessantes Resultat wurde aus dem Hydrolysat der Rinde erhalten. Der weniger häufig vorkommende Aminosucker Galaktosamin dominiert mit ganzen 10,1 % N. In Abb. 1 wird gezeigt, wie die zwei Aminosucker Galaktosamin und Glucosamin bei erhöhter Hydrolysedauer zerlegt werden. In der Rinde werden die höchsten Werte dieser Komponenten bei einer Hydrolysedauer von  $2\frac{1}{2}$  Stdn. gefunden. Die beiden Aminosucker machten ganze 16,9 % der gesamten Stickstoffmenge aus. Im Sporenmaterial wurde nur Glucosamin gefunden mit dem optimalen Wert von 5,9 % nach einer Hydrolysedauer von 4 Stdn.

### Extraktion und Aufarbeitung der Pilzextrakte

Das Sporenmaterial wurde mit Petroläther extrahiert. Das Einengen des Extraktes führte zur Ausfällung eines beinahe amorphen Produktes. Die Umkristallisation aus Essigsäure ergab einen schönen, fast farblosen Stoff mit dem Schmelzpunkt bei 79,5°C. Die Elementaranalyse ergab als Resultat

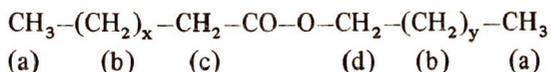
C 78,12 % H 12,36 % O 9,52 %

Er war in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Das Produkt enthielt keine Methoxygruppe und ließ sich nicht hydrieren. Das IR-Spektrum ist in Abb. 2 gezeigt und bestätigt, daß das Produkt von gesättigter Natur ist. Es zeigt keine Hydroxyl-Bande im Bereich  $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  und zeigt im übrigen Banden, die für langkettige, aliphatische Alkylester typisch sind: 1735, 1170 und  $735\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ .

Die asymmetrische Valenzschwingung der endständigen Methylgruppe tritt als eine flache Schulter bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies zeigt wieder, daß das vorliegende Produkt eine langkettige Verbindung oder eine Mischung solcher ist. Daneben findet sich die symmetrische Valenzschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrische Deformationsschwingung der  $\text{CH}_3$ - und die Scherenschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen treten bei  $1460$  bzw.  $1470\text{ cm}^{-1}$  als ein Dublett auf. Die Bande bei  $1413\text{ cm}^{-1}$  gehört zu der zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Es folgt bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  die Absorption der symmetrischen Deformationsschwingung der C- $\text{CH}_3$ -Gruppe. Das starke Band bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  zeigt das Vorhandensein von freier aliphatischer Carbonsäure.

Das IR-Spektrum ist beinahe identisch mit den Spektren, die bei Hannah *et al.* (1969) für Wachsester angegeben wurden und mit Spektren von Bienenwachs, die in unserem Labor angefertigt wurden.

Das Protonen-Resonanzspektrum der isolierten Verbindung zeigte so typische Signale, daß sie langkettigen, aliphatischen Alkylestern zugeordnet werden können:



- a) Unregelmäßiges Triplett,  $\delta$  0,88 ppm  
 b) Breites und intensives Singulett,  $\delta$  1,28 ppm  
 c) und d) Verbreiterte und unaufgelöste Triplets bei  
 $\delta$  2,25 bzw.  $\delta$  4,07 ppm.

Abb. 3 zeigt einen Auszug aus dem niederaufgelösten Massenspektrum. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde beobachtet, daß das Ion bei  $m/e$  381 die Summenformel  $C_{25}H_{49}O_2$  hatte. Die Ionen mit den Massenzahlen 424, 438, 452, 466, 480, 494 und 508 sind Homologe davon und durch die allgemeine Formel  $C_nH_{2n}O_2$  repräsentiert, wobei  $n = 28, 29, 30, 31, 32, 33$  und  $34$  ist. Diese Ionen können entweder Esterfragmente sein oder durch freie Fettsäuren in der isolierten Fraktion verursacht worden sein, wie auch das IR bestätigt. Das höchste Ion, das im Spektrum beobachtet wurde, liegt bei  $m/e$  928 mit der dazugehörigen Summenformel  $C_{64}H_{128}O_2$ . Die Signale mit Massenzahlen 648, 676, 704, 732, 760, 788, 816, 844, 872 und 900 repräsentieren die Molekularionen in einer homologen Serie von Estern.

Fragmente der homologen normalen Alkohole  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  und  $C_{28}$  wurden auch in HrMS beobachtet, ebenso die zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{32}$  und  $C_{16}H_{34}$ .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die isolierte Fraktion der Sporenmasse eine Mischung höherer aliphatischer Ester mit den Alkoholen  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  und  $C_{28}$ , freier Fettsäuren und der beiden genannten Kohlenwasserstoffe darstellt. Der hohe Gehalt an Sauerstoff, der bei der Elementaranalyse gefunden wurde, muß darauf zurückgeführt werden, daß die Ester mit Kristallwasser kristallisieren.

Die Rinde wurde 25 Stdn lang mit Aceton extrahiert. Abkühlen und Stehenlassen des Extraktes führte zur Ausscheidung eines kristallinen Produktes. Die Umkristallisation aus Methanol ergab 0,74 g einer farblosen Verbindung mit dem Schmelzpunkt  $165,7^\circ C$ .

Gefunden	C 39,51	H 7,71	O 52,72
Berechnet auf	C 39,55	H 7,74	O 52,69
$C_6H_{14}O_6$			

Die für die Fraktion ermittelten analytischen Daten stimmen mit den Werten des Mannits überein. Weitere Identifikation erfolgte durch IR und NMR.

Die Lösung wurde nach der Filtration des Mannits im Vakuum eingedampft. Der stark gefärbte und dickflüssige Rückstand wurde mit Chloroform und Äthanol extrahiert und der Rest aus verdünntem Äthanol und Essigsäure umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 79 mg, der Schmelzpunkt lag bei  $108^\circ C$ . Die Verbindung ergab eine positive Liebermann-Burchard-Reaktion (rot-blau-grün). Die DC zeigte nur einen blauen Fleck, der mit Ergosterin identisch war,  $M^+$  396,3357 (berechnet 396,3391).

Gefunden	C 81,14	H 11,32	O 7,55
Berechnet auf	C 81,09	H 11,19	O 7,72
$C_{28}H_{44}O \cdot H_2O$			

Die Ergebnisse für Ergosterin wurden durch die IR- und NMR-Spektren bestätigt.

### Der Melaninfarbstoff

Das Sporenmaterial, das schon mit Petroläther und Aceton extrahiert war, wurde jetzt mit siedender 6 N Salzsäure für 72 Stdn., mit 4 N Ammoniak für 24 Stdn. und konzentrierter Salzsäure für 144 Stdn. behandelt. Zwischen jeder Extraktion wurde das zurückgebliebene Material mit viel warmem und kaltem Wasser, Äthanol, Aceton,

Chloroform und Diäthyläther gewaschen. Vor der Elementaranalyse wurde der Farbstoff über Nacht bei ca. 140°C getrocknet und durch ein Sieb mit einer Maschenöffnung von weniger als 0,1 mm gesiebt.

Das IR-Spektrum zeigte Hydroxyl-, Carbonyl- und Aromaten-Banden bei 3400, 1700 bzw. 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Sonst gibt das Spektrum keine Information über die komplexe Struktur des Farbstoffes.

Der Aschengehalt dieses säure- und alkalibeständigen Farbstoff-Rückstandes (*Elaphomyces*-Melanin) betrug 2,4 % und enthält 0,01 % Eisen. Der Aschengehalt ist der gleiche wie bei dem Melaninfarbstoff von *Ustilago tragopogonis-pratensis*. Die chemische Zusammensetzung (*Elaphomyces*-Melanin 1), im Vergleich mit dem *Ustilago*-Melanin, ist in Tabelle 3 dargestellt. Es zeigt sich, daß die beiden Farbstoffe sich durch hohe Stickstoffgehalte auszeichnen. Gibbs (1974) berichtete, daß „true melanins“ Stickstoff und bisweilen auch Schwefel enthalten.

Bei Oxidation des *Elaphomyces*-Melanins mit 50 % Salpetersäure wurde unter Zufuhr von Wärme Oxalsäure, Pikrinsäure und ein unbekanntes Nitrophenol gebildet. Die Bildung von Oxalsäure und Pikrinsäure unter diesen Bedingungen sind unter anderem von Lund *et al.* (1953) beschrieben worden.

Durch energische Hydrolyse mit Alkali nach der Methode von Nicolaus (1968) sind durch die DC die folgenden Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen worden: I) Brenzcatechin (o-Dihydroxybenzol), II) Resorcin (m-Dihydroxybenzol), III) Protokatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure), IV) Salizylsäure (2-Hydroxybenzoesäure), V) 3-Hydroxybenzoesäure und VI) 4-Hydroxybenzoesäure. Die Phenolderivate II, V und VI sind bisher in der Melanin-Literatur nicht beschrieben worden.

Nicolaus und Piattelli (1965) berichteten, daß unbekannte Verbindungen in der Alkalischmelze des Melanins von *Aspergillus niger* und *Capnodium neri* entdeckt wurden.

Die Verbindung 1,8-Dihydroxynaphthalin war in der Schmelze des *Elaphomyces*-Melanins nicht nachweisbar.

Nicolaus (1968) berichtete, daß ein stickstofffreies Aspergillin durch Kochen mit 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für 20 Stdn. gebildet wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden 5 g *Elaphomyces*-Melanin mit 700 ml Schwefelsäure für 94 Stdn. gekocht, ohne daß der Stickstoffgehalt wesentlich verringert wurde (*Elaphomyces*-Melanin 2, Tabelle 3). Aus obenerwähnten Gründen muß man unbedingt schließen, daß der Stickstoff im *Elaphomyces*- und *Ustilago*-Melanin-Farbstoff nicht eine Verunreinigung sein kann, sondern ein natürlicher Bestandteil des Melanin-Farbstoffes. Indessen ist es nicht wahrscheinlich, daß der Stickstoff von der Anwesenheit eines Proteins im Melanin-Farbstoff-Molekül herrührt.

## Literatur

- BHATIA, I. S., SINGH, J. u. K. L. BAJAJ (1973) – A new chromogenic reagent for the detection of phenolic compounds on thin-layer plates. *J. Chromatog.* 79, 350–352.
- CONKERTON, E. J., COLL, E. E. u. R. L. ORY (1968) – A Computer Program for Identifying Anomalous Peaks in Automatic Amino Acid Analyses. *Analytical Letters* 1 (5), 303–310.
- DITTMANN, J. (1968) – Trennung einiger Phenole und Phenolcarbonsäuren durch Dünnschicht-Chromatographie an Cellulose. *J. Chromatog.* 32, 764–768.
- GIBBS, R. D. (1974) – *Chemotaxonomy of Flowering Plants, Volume II.* McGill-Queen's University Press, London, S. 681–683.
- HANNAH, R. W., SWINEHART, J. S., PERKINS, W. D. u. R. C. GORE (1969) – *Applied Infrared Spectroscopy*, Bodenseewerk Perkin-Elmer, S. 20.
- JANGAARD, N. O. (1970) – Thin-layer chromatography of some plant phenolics. *J. Chromatog.* 50, 146–148.
- LUND, N. A., ROBERTSON, A. u. W. B. WHALLEY (1953) – Asperxanthone and a Preliminary Examination of Aspergillin. *J. Chem. Soc.* 2434–2439.
- NICOLAUS, R. A. u. M. PIATTELLI (1965) – Progress in the Chemistry of Natural Black Pigments. *Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche XXXII, Serie IV*, 83–97.
- NICOLAUS, R. A. (1968) – *Melanins. Chemistry-Biochemistry-Biology.* Hermann, Paris.
- SOLBERG, Y. (1967) – IV. The chemical composition of some Norwegian lichen species. *Ann. Bot. Fenn.* 4, 29–34.
- SOLBERG, Y. (1969) – VII. The chemical investigations of the lichen species *Lecanora (Aspicilia) myrinii* (Fr.) Nyl. *Z. Naturforsch.* 24b, 447–451.
- SOLBERG, Y. (1970) – IX. Quantitative determination of monosaccharides and amino acids in hydrolysates of several Norwegian lichen species. *Lichenologist* 4, 283–288.
- SOLBERG, Y. (1974) – I. Chemische Untersuchungen der Sporenmasse des Pilzes *Ustilago tragopogonis-pratensis* (Pers.) Rouss. *Zeitschr. f. Pilzkunde* 40, 221–228.
- SOLBERG, Y. (1975) – Chemical Investigation of the Lichen Species *Anaptychia fusca*, *Peltigera canina*, and *Omphalodiscus spodochrous*. *Z. Naturforsch.* 30c, 445–450.
- WEETE, J. D. (1973) – Sterols of the Fungi, Distribution and Biosynthesis. *Phytochemistry* 12, 1843–1864.

Tab. 1: Die chemische Zusammensetzung der Sporenmasse und der Rinde von *Elaphomyces granulatus*. Alle Werte sind auf getrocknetes Material bezogen.

		Sporenmasse	Rinde
Kohlenstoff		44,37	45,17
Wasserstoff		6,33	5,85
Stickstoff		3,82	3,65
Sauerstoff	g/100 g	40,95	40,63
Phosphor		0,12	0,20
Schwefel		0,21	0,58
Silicium		0,25	0,42
<hr/>			
Chlorid		14	190
Kalium		85	1040
Natrium		20	460
Calcium		26	3,6
Magnesium	mg/100 g	66	108
Eisen		12	15
Zink		18	17
Mangan		0,6	0,6
Kupfer		5	11
Aluminium		24	—
<hr/>			
Molybdän		0,24	0,16
Bor	mg/1000 g	27	12
Quecksilber		0,11	0,22
<hr/>			
Der Gesamtwert	g/100 g	96,32	98,35
Asche	g/100 g	1,77	4,63

Tab. 2: Der Anteil der einzelnen Aminosäuren und Aminosucker an der Protein-Fraktion der Sporenmasse und der Rinde von *Elaphomyces granulatus*. Die Werte sind als Prozent Aminosäure- bzw. Aminosucker-Stickstoff von der totalen Stickstoffmenge des Pilzes ausgedrückt.

Amino-Verbindung in:	Sporenmasse	Rinde
Lysin	4,90	4,11
Histidin	0,82	2,25
Arginin	13,98	6,45
Asparaginsäure	12,85	8,55
Threonin	0,72	2,37
Serin	0,88	3,48
Glutaminsäure	1,30	4,22
Prolin	1,01	2,68
Glycin	36,94	11,17
Alanin	0,90	3,00
Valin	0,65	2,14
Methioninsulfon	0,08	0,43
Cysteinsäure	0,57	0,94
Isoleucin	0,80	1,70
Leucin	1,02	2,23
Tyrosin	8,09	2,43
Phenylalanin	0,35	1,02
Glucosamin	5,90	6,80
Galaktosamin		10,10
Die totale Menge des Aminosäure- und Aminosucker- Stickstoffes	91,8	76,1

Tab. 3: Die Elementaranalyse des Melanin-Farbstoffes der Sporenmasse von *Elaphomyces granulatus*, im Vergleich mit dem Farbstoff von *Ustilago tragopogonis-pratensis*. Die Werte sind auf aschefreies Material ausgedrückt.

Der Farbstoff	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stick- stoff	Sauer- stoff	Schwefel	Der Gesamt- wert
<i>Elaphomyces</i> -Melanin 1	62,0	2,8	5,6	28,7	0,3	99,4
<i>Elaphomyces</i> -Melanin 2	61,5	3,5	4,3	26,3	0,2	95,8
<i>Ustilago</i> -Melanin	64,6	4,0	5,7	24,1	0,4	98,8

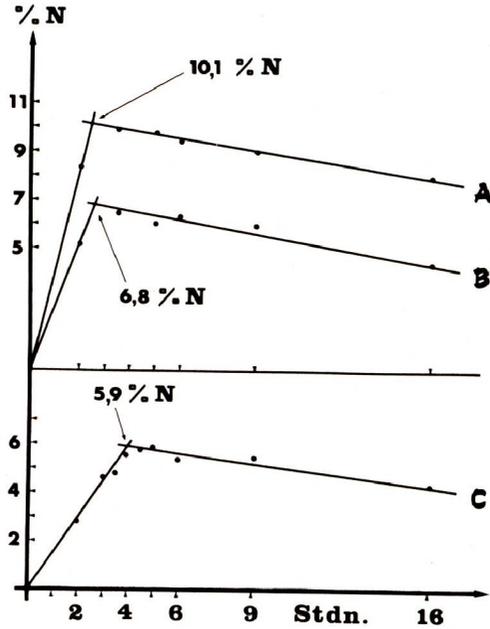


Abb. 1. Die Bestimmung von Galaktosamin (A) bzw. Glucosamin (B, C) der Rinde (oben) und der Sporenmasse (unten) durch Hydrolyse von verschiedener Zeitdauer mit 6 N Salzsäure.

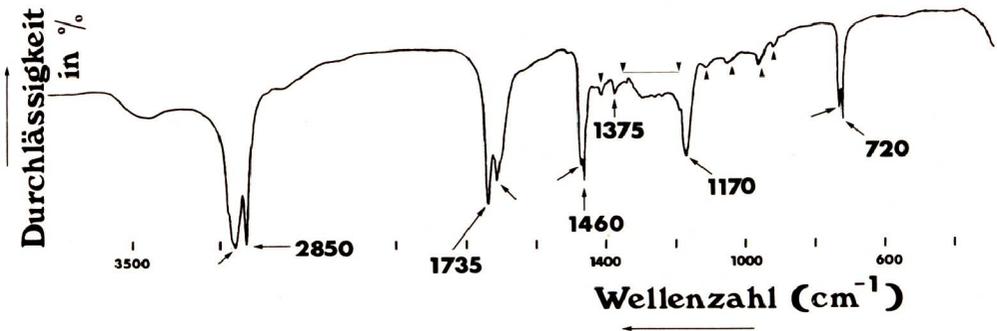


Abb. 2. IR-Spektrum des Wachsgemisches der Sporenmasse.

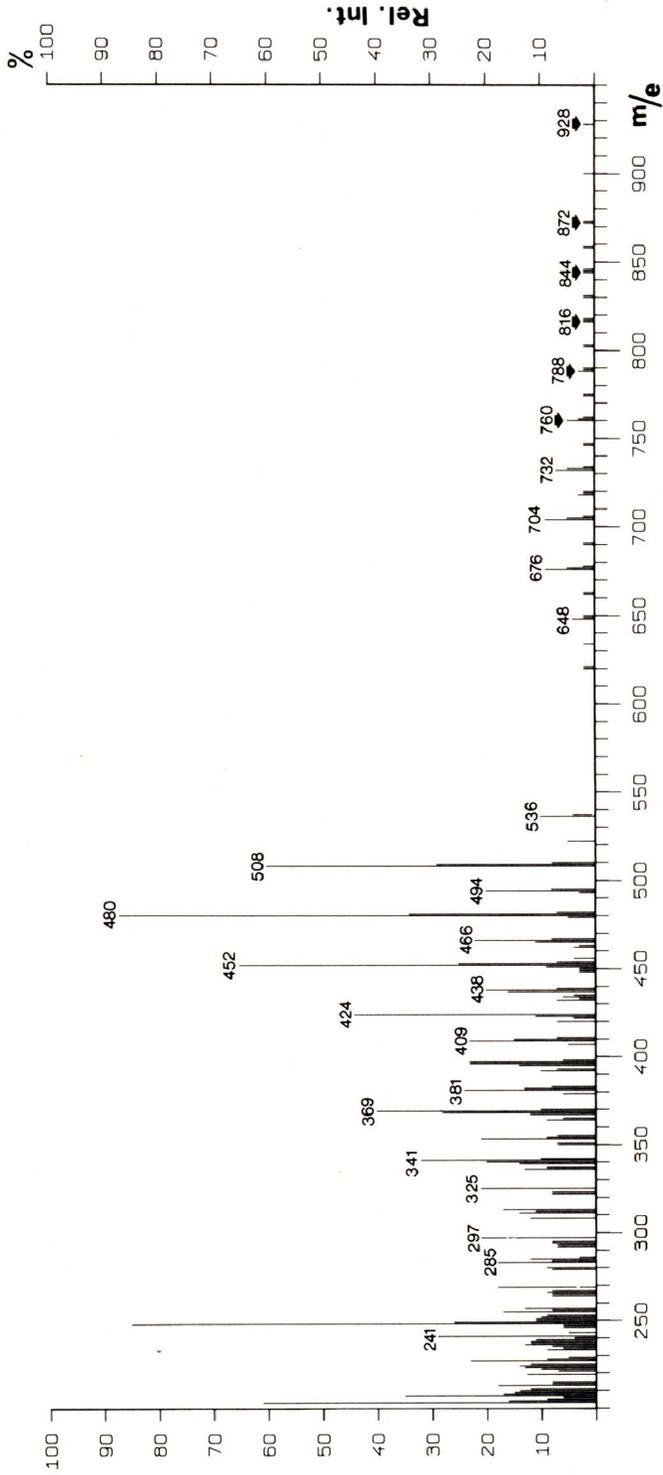


Abb. 3. Das Massenspektrum des Wachsgemisches der Sporenmasse.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift für Pilzkunde](#)

Jahr/Year: 1976

Band/Volume: [42\\_1976](#)

Autor(en)/Author(s): Solberg Yngve

Artikel/Article: [Chemie der Pilze 2. Chemische Untersuchungen des Pilzes \*Elaphomyces granulatus\* Pers. 67-78](#)