

Zur Chemie der höheren Pilze.

X. Mitteilung: Über *Armillaria mellea* Vahl., *Lactarius piperatus* L., *Pholiota squarrosa* Müll. und *Polyporus betulinus* Fr.

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1912.)

In den folgenden Zeilen möchte ich in Kürze über die Resultate berichten, welche sich bei der chemischen Analyse einiger (teils saprophytischer, teils parasitischer) Pilzarten ergeben haben. Zweck der Untersuchung war der, weitere Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage zu gewinnen, inwieweit die verschiedenen Gattungen und Arten der höheren Pilze bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung übereinstimmen und in welchen Punkten sie differieren, und damit weiteres Material herbeizuschaffen für die Bearbeitung der allgemeineren Aufgabe, den Zusammenhang zwischen systematischer Stellung und chemischer Zusammensetzung der Pflanzen aufzuklären.

I. *Armillaria mellea* Vahl.

Der Pilz lebt teils saprophytisch, teils parasitisch. Das Material stammte aus der Umgebung von Wien (Marktware), die Menge desselben betrug (lufttrocken) 750 g. Über die chemische Zusammensetzung liegen bereits einige Angaben vor.¹ Die chemische Untersuchung ergab keine Resultate, welche vom Typus der chemischen Beschaffenheit der Pilze wesentlich abweichen würden.

¹ Siehe Zellner, Chemie der höheren Pilze. 1907.

Der Petrolätherextrakt bildet ein dunkelbraunes, ziemlich dickflüssiges Öl, das nach einigem Stehen einen krystallinischen Niederschlag abscheidet. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, dürfte aber immerhin einige Prozente des lufttrockenen Materiales ausmachen. Das Rohfett ergab folgende Zahlen (Mittel aus je zwei Bestimmungen):

Säurezahl	89·1,
Verseifungszahl	179·6,
Jodzahl	94·2,
Unverseifbares	4·5 ⁰ / ₁₀₀ .

Das Fett enthielt merkliche Mengen Lecithin.

6·4035 g Fett wurden verseift und die getrocknete Seife mit Soda und Salpeter verschmolzen. Es wurden erhalten: 0·1135 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Phosphorgehalt von 0·49⁰/₁₀₀.

Das Unverseifbare besteht teils aus einer gelben, harzigen Masse, teils aus Ergosterinen (siehe unten).

Die sehr dunklen Fettsäuren sind der Hauptsache nach flüssig. Durch Aufstreichen auf Tonplatten wurde der flüssige Anteil beseitigt, der feste hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Da diese Krystallisation noch eine schwache Ergosterinreaktion gab, wurde sie in wässriger Lauge gelöst, wobei die Ergosterine ungelöst blieben, und nach dem Filtrieren wieder mit verdünnter Säure gefällt; die gut gewaschene Fällung, aus Alkohol umkrystallisiert, sintert, im Kapillarrohr erhitzt, bei 56°, schmilzt bei 62° und zeigt die Säurezahl 210. Es liegt wohl ein Gemisch von Fettsäuren vor, doch dürfte Palmitinsäure überwiegen.

Der Ätherauszug ist gelb gefärbt und größtenteils krystallisiert. Durch Umlösen aus Essigester läßt er sich in einen hellgelben, amorphen Anteil und in eine weiße, krystallisierte Substanz zerlegen. Die letztere sintert bei 150° und schmilzt bei 155°. Sie gibt die charakteristischen Ergosterinreaktionen. 0·1600 g, in 10 cm^3 $CHCl_3$ gelöst, drehen die Ebene des polarisierten Lichtes im 1 dm Rohr 5·3° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -114·8$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylprodukt, welches aus Alkohol-Benzol in glänzenden Blättchen krystalli-

siert, bei 163° sintert und bei 169° schmilzt. Die Substanz ist also ein ähnliches Gemisch von Ergosterinen, wie sie beim Mutterkorn, Fliegenpilz usw. konstatiert wurden. Cerebrin wurde nicht gefunden.

Der Alkoholauszug erstarrt nach Beseitigung des Lösungsmittels krystallinisch. Die Ausscheidung ist Mannit, welcher sehr reichlich vorhanden ist (etwa 10% des lufttrockenen Materials). Eigentümlicherweise zeigt dieser Mannit nach der Reinigung einen merklich zu hohen Schmelzpunkt (169 bis 170°), woran oftmaliges Umlösen aus Wasser oder wässrigem Alkohol sowie die fraktionierte Krystallisation nicht viel ändern. Da an der Natur des Körpers nach seinem ganzen sonstigen Verhalten nicht gezweifelt werden kann, handelt es sich um eine schwer zu beseitigende Verunreinigung (vielleicht Mykose). Dieselbe konnte zwar von Bourquelot in der vorliegenden Spezies nicht aufgefunden werden, doch ist ihr Vorhandensein in kleiner Menge nicht ganz ausgeschlossen.

Nach dem Absaugen des Mannits wurde die Mutterlauge mit basischem Bleiacetat gereinigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und geteilt. Der eine Teil wurde mit Calciumcarbonat versetzt und eingedampft, sodann nach der Filtration mit Phenylhydrazin das Glukosazon dargestellt, das nach öfterem Krystallisieren den richtigen Schmelzpunkt (205°) zeigte. Der andere, größere Teil wurde zur Beseitigung der Essigsäure mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Jodquecksilberjodkalium und etwas Schwefelsäure versetzt. Es fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher höchstwahrscheinlich von Cholin herrührt, wegen seiner geringen Menge aber nicht weiter aufgearbeitet werden konnte.

II. *Lactarius piperatus* L.

Der Pilz lebt saprophytisch. Das Material stammte aus Mürzzuschlag (Steiermark) und wog im lufttrockenen Zustand (mit 7·65% Wassergehalt) 1670 g. Diese Spezies ist schon öfters Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Auf einige Literaturangaben komme ich weiter unten zu sprechen. Die chemische Zusammensetzung zeigt einige Besonderheiten.

Der Petrolätherauszug ist gelblich und fest, seine Menge beträchtlich (5·9% der Trockensubstanz). Das Rohfett zeigt folgende Zahlen:

Säurezahl 121·3,
 Verseifungszahl 200·2.

Das Fett wurde verseift und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich dreierlei Substanzen ergaben:

1. In Äther lösliche Körper; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine salbenartige Masse, welche durch Behandlung mittels siedenden Essigesters in zwei Anteile gespalten wird. Der eine ist ein krystallisierender Körper, welcher nach zweimaliger Krystallisation aus heißem Essigester in farblosen Nadeln erhalten wird. Er gehört der Ergosterin-Gruppe an, sintert bei 138°, schmilzt größtenteils bei 146°; die Schmelze klärt sich erst völlig bei 150°. Der Körper ist gewiß nicht einheitlich. Er soll nach Gerard's¹ Angabe mit dem Mutterkornergosterin Tanret's identisch sein. Seither hat sich das letztere aber als Gemisch herausgestellt² und es könnte also von Identität nur insofern die Rede sein, als es sich hier möglicherweise um ein Gemisch derselben zwei Körper handelt wie dort. Cerebrin war nicht nachweisbar. Der in Essigester leichter lösliche Körper ist amorph, harzartig, von gelber Farbe. Er ist in ansehnlicher Menge vorhanden und dürfte aus dem Milchsafte des Pilzes stammen. Gegen Alkali ist er seiner Darstellungsweise gemäß indifferent, in Alkohol löslich. Diese Lösung wird durch Blei- und Kupferacetat nur wenig gefällt und durch Eisenchlorid dunkeloliv gefärbt.

2. Findet sich ein in Äther und Wasser unlöslicher Stoff vor, welcher sich beim Ausschütteln an der Trennungsfläche der beiden Lösungsmittel ausscheidet und nach dem Filtrieren und Waschen glänzende Häutchen bildet. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester) ist er sehr wenig löslich, hingegen löst er sich in

¹ Chem. Zentralbl. 1891, I, p. 363.

² Tanret, Chem. Zentralbl. 1908, II, p. 716 und 1933.

Eisessig, aber, wie es scheint, unter chemischer Veränderung. Im Capillarrohr erhitzt, färbt er sich bei etwa 150° dunkel und verkohlt allmählich. Die Menge desselben war so gering, daß sein chemischer Charakter nicht festgestellt werden konnte. Vielleicht handelt es sich um einen Körper der Purinreihe.

3. Die wässrige Seifenlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; in der wässrigen Unterlage läßt sich reichlich Phosphorsäure sowie Cholin nachweisen, herührend von verseiftem Lecithin. Der braun gefärbte Fettsäurekuchen ist bei Zimmertemperatur ziemlich fest, enthält aber trotzdem nicht unbedeutende Mengen flüssiger Fettsäuren. Die abgepreßten festen Fettsäuren müssen oftmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, um sie rein weiß zu erhalten; sie bilden die Hauptmenge des Fettes, und zwar finden sie sich größtenteils im freien Zustand im Pilze vor, wie die hohe Säurezahl des Fettes beweist. Bezüglich dieser Fettsäuren liegen in der Literatur mehrfache und einander widersprechende Angaben vor. Bissinger¹ gab an, daß im wesentlichen nur eine Fettsäure von der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ vorhanden sei. Chodat und Chuit² bestätigten diese Angabe und untersuchten die von ihnen Lactarsäure genannte Substanz eingehender; Gerard³ hingegen fand nur Stearinsäure und neuestens erklärten Bougault und Charaux⁴ mit Bestimmtheit, daß die sogenannte Lactarsäure nichts anderes als Stearinsäure sei. Demgemäß hielt ich eine neuerliche Untersuchung nicht für überflüssig.

Die gereinigten Fettsäuren, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, wurden zunächst einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterzogen. Die erhaltenen Fraktionen zeigten Schmelzlinien, welche bei 63° begannen und bis 105° anstiegen. Da sich zeigte, daß noch kleine Mengen ergosterinartiger Stoffe anwesend waren, wurden die Fettsäuren neuerdings verseift, die Seife am Wasserbade getrocknet

¹ Über die Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* etc. Dissertation, Erlangen 1883.

² Chem. Zentralbl. 1889, II, p. 144 und 467.

³ Chem. Zentralbl. 1891, I, p. 363.

⁴ Chem. Zentralbl. 1912, I, p. 732.

und mit Äther ausgekocht, wobei geringe Mengen von Substanz in Lösung gingen, wieder in Wasser gelöst und mit Säure zerlegt. Die abgeschiedenen Fettsäuren, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten eine Schmelzlinie von 69 bis 75°. Um nun festzustellen, ob ein Gemisch vorliege, wurde die fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 25 g Fettsäuren in etwa 750 cm³ heißem Alkohol gelöst, die Lösung auf 30 bis 40° abgekühlt und nachdem die Säurezahl (194) festgestellt war, mit einer titrierten Lösung von Magnesiumacetat in der Weise gefällt, daß zehn annähernd gleiche Fraktionen erhalten wurden. Die Magnesiumsalze wurden mit verdünnter Säure zerlegt. Die erste Fraktion der Fettsäuren schmolz bei 74 bis 75°, die acht folgenden Fraktionen bei 72 bis 73°, die zehnte bei 69 bis 71°. Die letztere war aus dem im Alkohol gelöst gebliebenen Teil der Magnesiumsalze gewonnen worden, war etwas gelblich gefärbt und enthielt geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren. Da die Reihe der Schmelzpunkte nicht auf das Vorhandensein eines Gemisches hindeutete, wurden die Fraktionen mit Ausnahme der ersten und letzten wieder vereinigt und neuerdings mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Schließlich lag der Schmelzpunkt des Produktes bei 71 bis 72° und änderte sich nicht weiter. Reine Stearinsäure soll bei 69 bis 70° schmelzen. Zum Vergleich verwandte ich ein schön krystallisiertes Stearinsäurepräparat aus Sheabutter. Auch dessen Schmelzpunkt lag etwas höher (71 bis 73°). Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte ergab sich zu 71 bis 73°. Die Analyse meiner Substanz ergab folgende Zahlen:

1·0798 g verbrauchten 7·7 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02777 g KOH) zur Neutralisation, daher Säurezahl 198·02.

1·2495 g wurden durch 8·85 cm³ obiger Lauge neutralisiert, daher Säurezahl 196·70.

Gefunden im Mittel

197·31

Berechnet für Stearinsäure

197·18

Das Magnesiumsalz bildet ein weißes, körniges Pulver. Das sorgfältig mit Alkohol gewaschene und bei 80° getrocknete Produkt wurde analysiert.

0·995 g gaben beim Glühen 0·0695 g MgO, entsprechend 6·98%
 1·101 g lieferten beim Glühen 0·0760 g MgO, also 6·90%.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für Stearinsäure
MgO.....	6·94%	6·78%

Aus den 25 g Substanz, welche für die Fraktionierung in Arbeit genommen worden waren, wurden schließlich 19 g der reinen Säure erhalten. Es geht aus diesen Daten mit Bestimmtheit hervor, daß die feste Fettsäure im wesentlichen Stearinsäure ist und daß somit die Angabe von Gerard sowie von Bougault und Charaux zu Recht besteht. Bissinger's Ansicht, daß hier eine Säure der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ vorliege, ist unrichtig; eine solche Säure müßte die Säurezahl 231·4 und ihr Magnesiumsalz einen Gehalt von 7·90 g MgO aufweisen, Zahlen, welche von den oben gefundenen sehr erheblich abwichen.

Bissinger, dessen Arbeit die Ursache war, daß sich Chodat und Chuit eingehend mit der vermeintlichen »Lactarsäure« befaßten, ließ sich von der Meinung beeinflussen, daß die von Thörner¹ in *Rossula integra* gefundene Säure von der angeblichen Formel $C_{15}H_{30}O_2$ (welche wahrscheinlich auch nichts anderes als Stearinsäure ist) mit der von ihm gefundenen Fettsäure identisch sei, und fand bei der Fraktionierung Magnesiumgehalte, welche zum Teil auf diese Formel stimmen, jedoch von 6·2 bis 9·7% variieren. Wenn man bedenkt, daß Bissinger eine geteilte Fällung (10 Fraktionen) bloß mit 3 g Substanz, eine zweite (7 Fraktionen) mit 2½ g vornahm und damit 22, beziehungsweise 11 Magnesia- und Barytbestimmungen ausführte, so wird man auf diese analytischen Daten kein großes Gewicht legen dürfen. Auffallend und nicht ganz erklärlich ist mir, daß Bissinger schon nach den ersten Krystallisationen den Schmelzpunkt 69 bis 70° fand, ein Umstand, der ihn übrigens um so dringender auf die Mutmaßung, daß hier Stearinsäure vorliegt, hätte bringen müssen. Ich habe mit weit größeren Mengen Substanz gearbeitet und eine weit gründlichere Reinigung der Säure vorgenommen, ohne den

¹ Berliner Berichte, 1879, p. 1635.

richtigen Schmelzpunkt der Stearinsäure, 69 bis 70°, völlig erreicht zu haben. Bissinger und ebenso Chodat und Chuit haben die Isolierung der Säure in sehr einfacher Weise vorgenommen, der zufolge z. B. die Ergosterine, deren Menge zwar nicht groß ist, aber durchaus keine quantité négligeable darstellt, mit in die Fettsäureabscheidung gelangen mußten, was eine Erhöhung des Schmelzpunktes, beziehungsweise Verlängerung der Schmelzlinie bedingen würde. Andererseits fand Bissinger in der alkoholischen Mutterlauge von der Krystallisation der Säure einen schon bei 36 bis 37° schmelzenden Körper alkoholischer Natur. Ich kann demgemäß in dem Umstand, daß seine Säure bei 69 bis 70° schmolz, keine Bürgschaft für die größere Reinheit seines Präparates erblicken, sondern vermute, daß Beimengungen der genannten Stoffe oder auch von flüssigen Fettsäuren, deren letzte Reste sich nach meinen Erfahrungen nur schwierig beseitigen lassen, auf den Schmelzpunkt seiner Substanz von Einfluß gewesen sind. Was mein Präparat betrifft, so vermute ich, daß es eine hartnäckig anhaftende, analytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigung enthält, welche den bekanntlich leicht zu alterierenden Schmelzpunkt der Stearinsäure hinaufrückt. Das gleiche gilt von dem Präparat aus Sheabutter.

Der Ätherauszug beträgt etwa 1·2% vom getrockneten Material und enthielt ein gelbes Harz, dessen alkoholische Lösung durch Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat grünlich gefällt und durch Eisenchlorid olivbraun gefärbt wird.

Der Alkoholauszug bietet nichts Bemerkenswertes dar. Die Kohlehydrate sind schon von Bourquelot¹ eingehend untersucht worden. Da ich getrocknetes Material verarbeitete, so fand ich nur Mannit (15% vom Trockengewicht). Das Produkt zeigt trotz oftmaligen Umkrystallisierens einen etwas erhöhten Schmelzpunkt, der auf Spuren von Inosit zurückzuführen sein dürfte. In den Mutterlauen wurde Glukose und Cholin in der oben erwähnten Weise nachgewiesen. Die Menge des letzteren ist gering.

¹ Bulletin de la société Mycologique de France, V, p. 132 (1890).

III. *Pholiota squarrosa* Müll.

Der Pilz ist möglicherweise ein Wurzelschmarotzer. Das Material stammte aus dem Wienerwalde (Hadersfeld), es waren junge und ausgewachsene Fruchtkörper, welche demselben Mycel angehörten und im lufttrockenen Zustand 380 g wogen. Die chemische Analyse ergab keine auffallenden Resultate.

Der Petrolätherauszug stellt ein tiefgelbbraun gefärbtes, dickes, salbenartiges Fett dar, dessen Menge etwa 3·8% des lufttrockenen Materials ausmacht. Das Rohfett ergab folgende Zahlen (Mittel von je zwei Bestimmungen):

Säurezahl.....	51·8,
Verseifungszahl.....	168·3,
Unverseifbares	12·9%.

Das Fett ist stark phosphorhaltig (Lecithin). Das Unverseifbare, mit Äther ausgeschüttelt, besteht wieder aus einer krystallinischen Ausscheidung und einem harzigen Körper. Der erstere Stoff läßt sich durch oftmaliges Krystallisieren aus Essigester von seinem gefärbten Begleiter trennen. Schließlich aus Alkohol krystallisiert, wird die den Ergosterinen angehörige Substanz in schönen Blättchen erhalten, welche bei 154° sintern und bei 159° schmelzen. Ausbeute 0·3%. Offenbar hat man es auch hier wieder mit einem Gemisch zu tun. Cerebrin war nicht nachweisbar. Der amorphe, intensiv gelbe Körper scheint harziger Natur zu sein und bedingt zum Teil die lebhaftere Farbe des Pilzes. Er ist in Alkohol löslich; die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker hell ockerfarben, Kupferacetat braun gefällt, alkoholische Lauge fällt harzig, wobei sich die Lösung dunkler färbt, auf Wasserzusatz verschwindet die Fällung. Mit etwas Säure versetzt, hellt sich die Lösung wieder auf. Auch wässerige Lauge löst das Harz auf.

Der Ätherauszug enthält ebenfalls die soeben beschriebenen Stoffe.

Der alkoholische Auszug wird durch Behandlung mit warmem Wasser in zwei Anteile zerlegt. Der in Wasser unlösliche wird abfiltriert, gut gewaschen, dann in Alkohol gelöst und eingedampft. Er bildet ein amorphes, rotbraunes Pulver,

welches eine intensiv gelbe Lösung in Alkohol liefert. Diese Lösung wird durch Kupferacetat braun, durch neutrales und basisches Bleiacetat rotbraun, durch alkoholische Lauge in dunklen, harzigen Tropfen gefällt, Eisenchlorid gibt eine tief-olivengraue, alkoholisches Magnesiumacetat eine rote Färbung. Auch in wässrigen Laugen und Ammoniak löst sich der Körper (mit rotgelber Farbe) und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Säuren gefällt. Von dem oben erwähnten, in den Reaktionen ihm sehr ähnlichen harzigen Stoff unterscheidet er sich durch seine pulverige Beschaffenheit und seine Unlöslichkeit in Äther. Es handelt sich wohl um ein Phlobaphen. Der in Wasser lösliche Teil wird eingedampft und krystallisiert zum großen Teil. Die Ausscheidung wird abgesaugt und aus heißem wässrigem Alkohol krystallisiert. Sie sieht wie Mannit aus, hat aber einen höheren Schmelzpunkt (170°). Man löst in siedendem 90prozentigem Alkohol und saugt sofort nach dem Erkalten ab.

Es resultieren Nadeln, welche, nochmals in gleicher Weise umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 166° zeigen. Die Substanz schmeckt süß und ist optisch inaktiv. Es liegt also Mannit vor. Die Mutterlauge wird mit soviel Wasser versetzt, daß der Alkohol 75 bis 80prozentig wird, und einige Tage stehen gelassen, worauf sich körnige Krystalle abscheiden, welche nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so glasglänzende Krystalle, welche optisch aktiv sind und bei 100° schmelzen.

Analyse:

0·2514 g gaben bei der Verbrennung 0·3523 g CO_2 und 0·1629 g H_2O , das sind 38·22% C und 7·20% H. Die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 38·09% C und 6·87% H.

0·3050 g verloren bei 130° 0·0296 g $\text{H}_2\text{O} = 9·70\%$, berechnet 9·52%.

Der Körper ist somit Mykose. Ausbeute etwa 1% des lufttrockenen Materials. Es liegt also hier wieder einer jener Fälle vor, in denen die Mykose beim Trocknen des Pilzes nicht oder nur unvollständig abgebaut wird.

Das Filtrat von der Mykose wird verdünnt, mit Bleiessig gereinigt, entbleit und in einem Teil der Traubenzucker

durch das Glukosazon, in dem anderen größeren das Cholin durch Kaliumquecksilberjodid nachgewiesen. Die Menge des Cholins ist hier etwas größer wie in den früheren Fällen, so daß trotz der geringen Menge des Ausgangsmaterials die Substanz als solche dargestellt werden konnte.

IV. *Polyporus betulinus* Fr.

Der Pilz lebt parasitisch auf Birken. Der Fundort war derselbe wie bei der vorigen Art, die Menge des Materials betrug lufttrocken 1050 g. Die chemische Zusammensetzung weist einige Besonderheiten auf.

Der Petrolätherauszug beträgt etwa 3·5% des lufttrockenen Pilzes, ist durchscheinend gelbbraunlich, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest mit einer gallertig-amorphen und einer krystallinischen Ausscheidung. Das Rohfett ergab folgende Werte (Mittel aus zwei Bestimmungen):

Säurezahl	96·3,
Verseifungszahl	155·0,
Jodzahl	98·6,
Unverseifbares	17·5%.

Der unverseifbare Anteil ist von ziemlich komplexer Beschaffenheit. Nach dem Auflösen in siedendem Essigester scheidet sich zunächst ein krystallinischer Niederschlag aus, während amorphe Substanzen in Lösung bleiben. Der Niederschlag läßt sich durch fortgesetzte Krystallisation weiter zerlegen. Der im kalten Lösungsmittel schwerer lösliche Anteil bildet schließlich Nadeln (aus Alkohol Blättchen), welche die Ergosterinreaktion geben und eine Schmelzlinie von 139 bis 144° zeigen. 0·3850 g, in 11 *cm*³ Chloroform gelöst, drehen im 1 *dm* Rohre die Polarisationssebene um 9·85° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -97·6^\circ$. Es liegt augenscheinlich ein Gemisch ergosterinartiger Stoffe vor. In den Mutterlaugen findet sich in kleiner Menge ein Körper vor, welcher kleine weiße Körnchen bildet. Dieselben wurden auf mechanischem Wege von dem krystallisierten Stoff getrennt und für sich aus Essigester umkrystallisiert. Der Stoff bildet mikroskopische Sphärokrystalle, welche den seinerzeit beim Fliegenpilz gefundenen gleichen.

Der Schmelzpunkt lag bei 115° , doch ist es fraglich, ob die Substanz rein war, da mit sehr kleinen Mengen gearbeitet werden mußte; doch liegt zweifellos ein Cerebrin vor. In den ersten Mutterlaugen von der Krystallisation der ergosterinartigen Stoffe findet sich ein gelbbraunes Harz und weiters ein gallertiger Körper vor, dessen Hauptmenge im Ätherauszug enthalten ist (siehe daselbst). Ein fünfter Körper wurde bei der Aufarbeitung der Fettsäuren gefunden. Die letzteren sind sehr dunkel gefärbt und vorwiegend flüssig. Die flüssigen Fettsäuren wurden nicht weiter untersucht, die festen hingegen durch Krystallisation gereinigt; sie enthalten einen Stoff, welcher nicht säureartiger Natur ist und wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther beim Ausschütteln der Seife nicht in jenes Lösungsmittel übergeht; er läßt sich von den Fettsäuren durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther und Chloroform trennen; er scheint den Ergosterinen nahezustehen, bildet ein weißes Pulver, welches mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine violette, bald ins Braune übergehende Färbung, mit Chloroform und Schwefelsäure eine schwach rötliche Färbung liefert. Schmelzpunkt gegen 260° unter Zersetzung.

Der Ätherauszug erstarrt nach Beseitigung des Lösungsmittels breiig. Zunächst wurde versucht, durch Filtration an der Pumpe den festen und den zähflüssigen Anteil voneinander zu trennen. Es gelang auch, einige Gramme des letzteren abzusaugen; die Substanz ist harzartiger Natur und erstarrt allmählich zu einer gelbbraunen festen Masse. Das Harz ist in Alkohol, Äther und Essigester vollständig löslich, ebenso nach längerem Kochen in wässriger Lauge. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat grün gefällt. Lauge färbt dunkler, beim Ansäuern erfolgt Aufhellung.

Säurezahl 114·0,

Verseifungszahl 178·4 (bei einstündiger Kochdauer).

Da eine Trennung des Harzes von dem zweiten Bestandteil durch Filtration bei Verarbeitung größerer Mengen nicht ausführbar war, weil sich die Filter verstopfen, wurde mit Rücksicht darauf, daß sich der gallertig ausgeschiedene Stoff gegen

Alkali als indifferent erwies, der Ätherauszug mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedunstet und die Masse mit Äther ausgeschüttelt, wobei der angeführte Stoff in das Ausschüttelungsmittel übergeht, während die Harzseife in Wasser gelöst bleibt. Die letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich die Harzsäuren körnig abscheiden. Gut gewaschen und im indifferenten Gasstrom getrocknet, stellen sie ein blaßgelbliches Pulver dar. Mit Essigsäureanhydrid und nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine Rotbraunfärbung, die rasch in Grün übergeht.

Der in Äther lösliche Stoff wird nach Beseitigung des Äthers in heißem, etwas Alkali enthaltenden Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und abgesaugt. Diese Prozedur nimmt lange Zeit in Anspruch. Man saugt scharf ab, wäscht zur Beseitigung der Harzseife gut mit Wasser nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute 13 g.

Zur Reinigung habe ich die Substanz nochmals in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und neuerdings mit Wasser gefällt. Ganz weiß konnte der Körper nicht erhalten werden. Er bildet in trockenem Zustand hornartige Stückchen, zerrieben ein blaßgelbliches Pulver und ist völlig amorph. Aus Äther und Alkohol scheidet er sich gallertig ab; fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so entsteht ein weißer, schleimiger Niederschlag. Chloroform und Schwefelsäure erzeugen eine Rotbraunfärbung; in Essigsäureanhydridlösung entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung, welche rasch in Rotbraun übergeht. Wird die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, so entsteht eine rotgelbe Färbung. Diese Reaktionen würden für einen Körper aus der Gruppe der Ergosterine oder der Harzalkohole sprechen. Zu den ersteren dürfte der Stoff nicht gehören, da er amorph ist und erst gegen 250° unter Zersetzung schmilzt. Konzentrierte Salpetersäure wirkt ein unter Bildung eines gelben (Nitro-?) Produktes, welches aus Alkohol oder Aceton sich in amorphen Flocken ausscheidet. Eisenchlorid gibt keine Farbenreaktion. Mit Jodwasserstoff nach Zeisel behandelt, liefert die Substanz keine greifbare Menge Jodsilber. Hingegen wirkt Essigsäure-

anhydrid ein. Das Reaktionsprodukt ist amorph und trocknet über Kalk zu einer harten, glasigen Masse ein. Es läßt sich durch alkoholisches Kali leicht wieder verseifen. Der Körper, welcher stickstofffrei ist, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2542 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2367 g H₂O und 0·6878 g CO₂, daher H = 10·34 0/0, C = 73·79 0/0.
- II. 0·2018 g Substanz gaben 0·1821 g H₂O und 0·5457 g CO₂, entsprechend 10·02 0/0 H und 73·75 0/0 C.
- III. 0·2048 g Substanz gaben 0·1846 g H₂O und 0·5551 g CO₂, das sind 10·01 0/0 H und 73·92 0/0 C.

Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Formel (C₆H₁₀O)_x oder besser auf die Formel C₃₁H₅₀O₅.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für (C ₆ H ₁₀ O) _x	Berechnet für C ₃₁ H ₅₀ O ₅
H.....	10·12 0/0	10·20 0/0	9·96 0/0
C.....	73·81	73·46	74·10.

Ich möchte für diesen Körper mit Rücksicht auf seine Herkunft und seine zweifellos alkoholische Natur den Namen Polyporol vorschlagen.

Der Alkoholauszug wird nach Beseitigung des Lösungsmittels mit Wasser aufgenommen, wobei eine kleine Menge einer phlobaphenartigen Substanz ungelöst bleibt. Dieselbe ist in Alkohol löslich, diese Lösung wird durch Kupferacetat bräunlichgrün, durch Bleiessig (erst nach längerem Stehen) gelblich, durch Eisenchlorid rotbraun gefällt. Nach Beseitigung dieses Körpers wurde die wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt. Die ziemlich reichliche Fällung liefert nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff einen gelblichen Sirup, der vorwiegend aus amorphen Kohlehydraten besteht, wie sich aus dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung vor und nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure ergibt. Eisenchlorid färbt wohl die Lösung etwas dunkler, doch tritt mit Leimlösung keine Fällung ein, so daß Gerbstoff höchstens in Spuren vorhanden sein kann. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird entbleit, mit Calciumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Den dicken Sirup, welcher resultiert, versetzt man in der Wärme mit dem gleichen Volumen Holzgeist, worauf sich nach dem Erkalten und längerem Stehen ein krystallisierter

Körper abscheidet, welcher, aus heißem Holzgeist umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet. Dieselben schmecken süß, sind optisch inaktiv, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslich und schmelzen bei 166°. Es liegt somit Mannit vor. Die Menge desselben ist sehr klein (3 g). Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen allgemein die holzigen und lederigen Pilze gegenüber den fleischigen sehr arm an Mannit (beziehungsweise Mykose) zu sein. Ein Teil der Mutterlauge vom Mannit wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit Phenylhydrazin behandelt und lieferte ein Osazon, welches nach vielfachem Krystallisieren bei 205° schmolz. Es ist also Traubenzucker vorhanden. In einem anderen Teil wurde mit Kaliumquecksilberjodid auf Cholin geprüft, jedoch entstanden nur Spuren einer Fällung.

Der Wasserauszug bildet eine braungelb gefärbte Lösung, welche eingedampft, filtriert und mit Alkohol gefällt wird. Es scheidet sich eine bräunliche, faserige Masse aus, welche zur Reinigung in heißem Wasser gelöst und aus der erkalteten, dann mit etwas verdünnter Salzsäure versetzten Lösung neuerdings durch Alkohol gefällt wird. Es fällt eine blaßgraugelbe faserige Masse aus, welche beim Trocknen im Vakuum sehr schrumpft und nachdunkelt. In Wasser ist sie unter starker Opaleszenz löslich, die Lösung klärt sich auf Zusatz von Lauge oder Säure. Jodlösung färbt schwach, aber doch deutlich blaugrau. Auch der ursprüngliche Pilz färbt sich auf dem Querschnitt (mit Ausnahme der Rinde und der Röhrenschicht) mit Jodlösung gleichförmig graublau. Fehling'sches Reagens wirkt auf die Lösung des Kohlehydrates nicht ein, wohl aber, wenn dieselbe vorher mit verdünnter Salzsäure gekocht worden war. Die Hydrolyse findet leicht statt. Mit Äther geschüttelt, zeigt die Lösung des Körpers Emulsionsbildung. Es liegt ein Körper der Inulin- oder Stärkegruppe vor. Außerdem findet sich im Wasserauszug noch Kaliumphosphat.

Aus dem mittels sechsprozentiger Lauge hergestellten Auszug läßt sich nach Winterstein¹ ein Kohlehydrat

¹ Berliner Berichte, 1895, I, p. 774.

gewinnen, welches von ihm Paraisodextran genannt wurde. Die Darstellung des Körpers bot dem genannten Autor keine Schwierigkeiten und er erhielt ein völlig weißes Endprodukt. Obwohl ich mich an seine Angaben bezüglich der Darstellungsweise gehalten habe, gelang es mir leider nicht, einen Körper mit vollkommen übereinstimmenden Eigenschaften zu erhalten. Ich hatte das mit den oben genannten Lösungsmitteln erschöpfte Material, und zwar nur die weißen, aus dem Innern des Pilzes stammenden Partien in Arbeit genommen. Bei der Behandlung mit Alkali erhielt ich aber eine bräunliche Lösung, aus der durch Essigsäure eine graugelbe Gallerte ausgefällt wurde, welche äußerst voluminös und kaum filtrierbar war. Schließlich brachte ich dieselbe auf Spitzbeutel und ließ, so gut es ging, die Flüssigkeit abtropfen, was immerhin einige Wochen erforderte. Die Gallerte wurde dann in Schalen bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet; sobald die Masse fest und krümelig geworden ist, wird sie zerrieben und kann jetzt ohne Schwierigkeit ausgewaschen werden, was zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther geschah. Das schließlich erhaltene Produkt bildete blaßgraugelbliche, harte Körnchen, welche auffallenderweise mit Schwefelsäure und Jod keine blaue Farbenreaktion geben. Die Ursache dieses von den Angaben Winterstein's abweichenden Verhaltens ist mir vorläufig nicht erklärlich.

Ich kann nicht schließen, ohne meinem Freunde, Herrn Dr. Karl Reehinger, für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der er mir bei der Beschaffung und botanischen Bestimmung des Pilzmaterials behilflich war. Ebenso möchte ich meinem Assistenten, Herrn Ing. Albert Schaefer, für seine Mithilfe bei der vorliegenden Arbeit meinen Dank aussprechen.
