

Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.)

(III. Mitteilung)

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1906.)

Äpfelsäure. Die Mutterlaugen des Ätherextraktes,¹ aus welchem die Fumarsäure auskristallisierte, enthalten eine sirupöse Säure, deren Ca-Salz hergestellt wurde. Dasselbe verhielt sich ganz wie äpfelsaures Calcium, doch lieferte die Analyse keine hinreichend übereinstimmenden Zahlen. Daher erscheint die Anwesenheit der Äpfelsäure fraglich, obwohl Boudier² ihr Vorhandensein behauptet, Kaiser³ es als wahrscheinlich ansieht, beide freilich ohne analytische Versuchsergebnisse anzugeben.

Aus dem sauren Sirup, welcher nach Beseitigung der ätherlöslichen Körper zurückblieb, konnten, obwohl beträchtliche Mengen desselben zur Verfügung standen, keine näher charakterisierbaren Substanzen isoliert werden. Weder die Herstellung von Salzen (Pb, Ca, Ba Cu) noch die Esterifizierung führten zur Isolierung individualisierter Produkte. Stets wurden dunkle, amorphe Massen erhalten. Soweit ich aus einigen Parallelversuchen urteilen kann, liefert auch die Verarbeitung frischer Pilze keine günstigeren Resultate. Die Hauptmenge der durch basisches Bleiacetat fällbaren Körper ist überhaupt nicht saurer Natur, sondern stellt jene Substanz oder jenes

¹ Monatshefte für Chemie, 1905, p. 271.

² Die Pilze, übersetzt von Th. Husemann, Berlin 1867, p. 68.

³ Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius*, 1862, p. 29, 31.

Substanzgemisch dar, welches, von Boudier mit dem Namen Mycetid belegt, übrigens auf etwas andere Weise erhalten wurde. Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und nur durch einen sehr großen Überschuß an Alkohol fällbar und findet sich daher in dem mit 95prozentigem Alkohol aus den etwa 15% Feuchtigkeit enthaltenden Pilzen gewonnenen Extrakt ziemlich reichlich. Ich komme weiter unten auf diesen Körper zurück.

Gerbstoff scheint im Fliegenpilz nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein. Der frische Pilzsaft gibt mit Eisensalzen überhaupt keine Reaktion, was mit der Angabe von Neumann¹ übereinstimmt, ebensowenig auch die aus getrockneten Pilzen gewonnenen wässerigen oder alkoholischen Extrakte. Hingegen zeigt das aus der Bleifällung mittels H_2S gewonnene Produkt eine merkliche Dunkelfärbung mit Eisensalzen.

Farbstoff. Der gelbrote Farbstoff des Pilzes findet sich ebenfalls größtenteils in der Bleifällung. Im Pilze kommt er in der Haut des Hutes und dem unmittelbar darunter liegenden Gewebe, teils im Zellsaft gelöst, teils zwischen den Hyphen vor, und zwar zusammen mit einer sehr klebrigen Substanz, dem von Boudier als Viscosin bezeichneten Schleim. Zur reichlicheren Gewinnung zieht man die roten Pilzhäute mit Alkohol aus, fällt mit basischem Bleiacetat, zerlegt die Fällung mit H_2S und konzentriert die Lösung durch Eindampfen unter Ausschluß der Luft. Der Farbstoff hat keine Indikatoreigenschaften, Salzsäure, Schwefelsäure, Laugen und Ammoniak ändern seine Nuance nicht. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die verdünnten Lösungen sind gelbrot, die konzentrierteren tiefrot mit schwach grüner Fluoreszenz. Die ersteren lassen die Lichtstrahlen von etwa 705 bis 595 Milliontel Millimeter Wellenlänge (rot bis grün), die letzteren fast nur rotes Licht durch. Neutrales und basisches Bleiacetat fällen größtenteils, aber nicht vollständig, die Fällungen sind in heißem Wasser ziemlich löslich; Essigsäure löst sie leicht, neutrales Kupferacetat fällt unvoll-

¹ Über den Gerbstoff der Pilze. Dissert. der Univers. Erlangen, 1905, p. 27.

ständig (brauner Niederschlag), während KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , AgNO_3 , Ba- und Mg-Azetat keine Fällung hervorbringen. Verdünntes Chlorwasser und verdünnte Chromsäurelösung oxydieren den Farbstoff langsam, SO_2 wirkt auch bei langer Dauer der Einwirkung nicht bleichend.

Durch basisches Bleiazetat nicht fällbare Körper.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag¹ wird mit verdünnter Schwefelsäure vom Bleiüberschuß befreit. Sodann werden nach den Angaben Schmiedeberg's² die basischen Körper

Cholin und **Muscarin** durch Jodquecksilberjodkalium oder Jodwismutjodkaliumlösung gefällt. Hierauf wird die Lösung von Hg und J in der von Schmiedeberg angegebenen Weise befreit, eventuell die Fällung wiederholt und schließlich die von Hg und J befreite Lösung eingedampft. Es kristallisiert ein Gemisch von Kaliumsulfat und Mannit.

Mannit. Das abgesaugte Kristallgemisch wird mit mäßig verdünntem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch zweimalige Kristallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das Vorhandensein des Mannits im Fliegenpilz ist bereits durch Müntz³ festgestellt. Die Kristallform, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt (160°C.) und die Analyse meines Produktes bestätigten diese Angabe.

0·1582 g Substanz gaben 0·2285 g CO_2 und 0·1100 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$
C	39·39	39·56
H	7·72	7·69

Übrigens läßt sich der Mannit, wie es von anderen Pilzen her bekannt ist, sehr einfach gewinnen, indem man das lufttrockene Produkt mit käuflichem Alkohol auskocht und die Lösung zur Kristallisation eindampft. Die Reinigung der Roh-

¹ Monatshefte für Chemie, 1905, p. 270.

² Schmiedeberg und Hoppe, Das Muscarin, Leipzig 1869.

³ Berl. Ber., 6, 451.

ausscheidung geschieht wie oben. Die Ausbeute betrug bei meinem Material 6% auf lufttrockenen Pilz (mit 15% H_2O) berechnet. Der Mannit ist von allen Körpern, welche im alkoholischen Extrakt vorkommen, der am leichtesten isolierbare und einer von den am reichlichsten vorhandenen Körpern.

Mykose findet sich im getrockneten Pilz nicht vor. Da Bourquelot¹ ihr Vorhandensein im frischen Pilze angibt, habe ich im vergangenen Herbst dreimal frische, noch unentwickelte Fliegenpilze nach Bourquelot's Angabe unmittelbar nach dem Einsammeln in der gebräuchlichen Weise² auf Mykose verarbeitet. Zweimal erhielt ich gar keine Kristallisation, einmal eine so geringe Menge, daß ich nach der nötigen Reinigung eben nur den Schmelzpunkt und einige Löslichkeitsreaktionen anstellen konnte, obwohl jedesmal 2 kg Pilze in Arbeit genommen wurden. Der Gehalt an diesem Körper scheint also sehr schwankend zu sein, da Bourquelot angibt, 0.5% gefunden zu haben.

Glykose. Dieser Körper ist in nicht unbedeutender Menge im Fliegenpilz enthalten. Zu seiner Isolierung ist es am besten, nach der Fällung mit Bleiacetat und Entfernung des in Lösung gegangenen Bleies mit H_2S , die Flüssigkeit sogleich mit Na_2CO_3 zu neutralisieren, um eventuelle Hydrolyse der vorhandenen Polyosen zu vermeiden und einzudampfen. Die eingedampfte und mäßig braun gefärbte Flüssigkeit wird mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt und einige Stunden am Wasserbad erwärmt. Der braune, kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so einen gelben, kristallisierten Körper, welcher in Wasser fast unlöslich, in absolutem Alkohol in der Wärme gut löslich ist und den Schmelzpunkt 205° zeigt. 0.216 g Substanz gaben 30 cm^3 N bei 16° C. und 731 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
N	15.84	15.64

¹ Chem. Zentralblatt, 1890, II, 908.

² Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., I. Bd., 1070.

Es liegt also in der Verbindung das Glykosazon vor. Da die Bildung der Glykose während des längeren Liegens der getrockneten Pilze durch Spaltung eines höher molekularen Kohlehydrates hätte vor sich gehen können, wurde zur Vorsicht auch frischer Pilzsaft in gleicher Weise wie oben behandelt. Der Saft ausgewachsener Pilze ergab ohne Schwierigkeit dasselbe Osazon vom Schmelzpunkt 205° , so daß das Vorhandensein des Traubenzuckers im lebenden Pilz sicher gestellt erscheint.

Interessant sind die genetischen Beziehungen der drei zuletzt genannten Körper. Bourquelot¹ hat in seinen ausgedehnten Arbeiten über das Vorkommen von Mannit und Mykose in den Pilzen keine spezielleren Anschauungen darüber entwickelt; er faßt die Umwandlungen als Reifeerscheinungen auf, was sie ja auch zweifellos sind. Ich glaube jedoch auf Grund der Bourquelot'schen und meiner Erfahrungen am Fliegenpilz doch schon bestimmtere Vorstellungen — wenn auch mit allem Vorbehalt — entwickeln zu können. Zunächst ist festgestellt, daß der Gehalt an Trehalose im Fliegenpilz sehr gering ist und daß sich dieselbe nur aus ganz jungen Individuen isolieren läßt. Legen wir die Bourquelot'sche Zahl von $5\frac{0}{100}$, welche nach meinen oben erwähnten Erfahrungen als sehr hoch erscheint, der Betrachtung zu Grunde, so ergibt sich bei einem Wassergehalt des frischen Pilzes von etwa 85% ein Mykosegehalt von $3\cdot3\%$ auf Trockensubstanz gerechnet. Ferner habe ich durch mehrfache Versuche bestätigt, was Boudier und Bourquelot schon gefunden haben, daß im Saft des frischen Pilzes keine nachweisbaren Mengen von Mannit vorhanden sind. Im trockenen Pilze hingegen fand Müntz (l. c.) 10% , ich, wie oben angegeben, zirka 7% (auf Trockensubstanz bezogen). Wenn man auch diesen an verschiedenem Material zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Zahlen keinen allzu hohen Wert für die vorliegende Betrachtung beimessen darf, so geht doch so viel daraus hervor, daß die Menge der Mykose im frischen Pilz weit geringer ist als die des Mannits im getrockneten, woraus zu schließen ist, daß der Mannit beim Trocknen nicht direkt aus präformierter Mykose

¹ Chem. Zentralbl., 1889, I, 541; 1890, II, 883, 908; 1892, I, 189.

entstehen kann. Dies wäre nur dann möglich, wenn man die Mykose als intermediäres Abbauprodukt der amorphen Kohlehydrate (siehe unten) auffaßt, welche im Pilz vorhanden sind. Dies ist aber sehr wenig wahrscheinlich, da — wenigstens im Fliegenpilz — die Trehalose bereits zu einer Zeit nicht mehr nachweisbar ist, wo noch sehr wenig oder kein Mannit gebildet ist, nämlich in den vollkommen ausgewachsenen Pilzen. Man kann sich leicht überzeugen, daß aus dem Saft solcher Pilze nach den oben erwähnten Methoden weder Mykose noch Mannit isolierbar ist. Zieht man noch in Betracht, daß, wie mehrfach konstatiert wurde und wie ich bestätigt fand, die jungen Pilze fast keine, die ausgewachsenen reichlich Glykose enthalten, so ist die Annahme, daß die Mykose während der Lebenszeit des Pilzes zu Glykose abgebaut wird und mit dem sich bildenden Mannit in keiner unmittelbaren genetischen Beziehung steht, wohl die wahrscheinlichste. Eine einfache Hydrolyse unter dem Einfluß der im Pilze vorhandenen freien Säure ist dieser Abbau kaum, da Mykose nur schwer durch Säuren invertiert wird; plausibler ist eine fermentative Spaltung,¹ da Bourquelot gezeigt hat, daß die Anwesenheit von CHCl_3 die sonst im Pilze sehr rasch verlaufende Zersetzung der Mykose auffallend verlangsamt.

Woher stammt nun der Mannit des getrockneten Pilzes? Es wäre naheliegend, anzunehmen, daß derselbe durch einen Gähungsvorgang während des Trocknens der Pilze entsteht. Solche Mannit liefernde Gärungen sind mehrfach bekannt, wie z. B. die Milchsäuregärungen, die schleimige Gärung von Pflanzeninfusen durch Schimmelpilze² etc. Dieser Annahme steht folgendes entgegen: in zahlreichen anderen Pilzarten ist Mannit während ihres Lebens, bei einigen sogar schon im jugendlichen Zustand nachgewiesen worden.³ Es ist nun wohl sicher, daß ein in den Pilzen so allgemein verbreiteter Körper wie der Mannit auch bei allen Spezies auf gleiche oder sehr

¹ Mykose wird durch ein in *Aspergillus niger* von Bourquelot entdecktes Ferment (Trehalose) invertiert; ebenso auch durch Malzdiastase nach E. Fischer (Berl. Ber. 28, 1432).

² C. Flügge, Die Mikroorganismen, Leipzig 1896, I. T., p. 232 und 241.

³ Bourquelot, Chem. Zentralbl., 1890, II, 908.

ähnliche Weise gebildet wird. Man müßte also annehmen, daß in den oben erwähnten Pilzarten bereits während des Lebensprozesses unter dem Einfluß von Mikroorganismen regelmäßig Gärungsprozesse ablaufen, eine Anschauung, welche wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Näher liegend scheint mir nach den Erfahrungen, welche ich bei der Fettspaltung im Fliegenpilz gemacht habe, die Ansicht, daß, so wie dort, auch hier wieder ein fermentativer Prozeß vorliegt, der im lebenden Pilz bereits beginnt (oder bisweilen teilweise abläuft) und sich während des Trocknens bis zu einem gewissen Grenzzustande fortsetzt.

In dem alkoholischen Extrakt sind nunmehr durch frühere und meine Untersuchungen folgende Körper gefunden worden:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. Propionsäure, ¹ | 7. Mykose |
| 2. Fumarsäure, ¹ | 8. Mannit, |
| 3. Äpfelsäure,(?) | 9. Muscarin, |
| 4. Gerbsäure,(?) | 10. Cholin, |
| 5. Farbstoff, | 11. Trimethylamin, ² |
| 6. Glykose, | 12. Leucin, ³ |

Die Anwesenheit der beiden letztgenannten Körper habe ich nicht kontrolliert. Über das sogenannte Mycetid werde ich weiter unten berichten.

In Wasser lösliche Körper.

Für diese Untersuchung wurde mit Petroläther in der Kälte entfettetes Pilzpulver benützt. Da bei der Extraktion mit gewöhnlichem 96prozentigen Alkohol erhebliche Mengen jener amorphen Körper in Lösung gehen, welche den Hauptbestandteil des wässerigen Extraktes bilden, so ist es besser, vorher nicht mit Alkohol auszuziehen. Leider hat dieser Teil der Untersuchung, welcher weitaus der mühevollste war, die wenigsten positiven Ergebnisse geliefert. Das Pilzpulver wurde mehrfach mit kaltem Wasser extrahiert. Die Menge der mit

¹ Monatshefte für Chemie, 1905, p. 270.

² Kußmaul und Bornträger, Neues Jahrbuch f. Pharmazie VIII, 222.

³ Archiv der Pharmazie, (2), CX, 193.

Wasser löslichen Körper beträgt etwa 54% der Trockensubstanz.

Eiweißkörper. Beim Aufkochen der kolierten Lösung scheiden sich bräunliche Häute aus, welche wahrscheinlich Albumin sind. Sie sind in verdünntem Alkali löslich, daraus durch verdünnte Säuren fällbar und geben die gewöhnlichen Eiweißreaktionen. Jedoch ist die Menge des in Wasser löslichen Eiweißes bei Verwendung getrockneten Materials sehr gering. Reichlicher erhält man dasselbe, wenn frischer Pilzsaft aufgekocht wird. Nebenbei sei bemerkt, daß man auch durch 10prozentige Kochsalzlösung Eiweißsubstanzen in Lösung bringen kann. Die so erhaltene Lösung ist aber weder durch Sättigen mit Kochsalz noch durch Verdünnen mit Wasser fällbar; erst beim Kochen scheidet sich das Eiweiß aus. Auch durch verdünntes Alkali lassen sich eiweißartige Körper extrahieren und aus der Lösung durch verdünnte Säure fallen. Unter allen Umständen erhält man aber nur sehr geringe Mengen von Eiweiß.

Amorphe Kohlehydrate. Außer den oben erwähnten kristallisierten Kohlehydraten finden sich im Fliegenpilz amorphe Substanzen der gleichen Gruppe in reichlicher Menge vor.

10 g Pilzpulver (von 10·11% Feuchtigkeitsgehalt) wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Lösung auf 250 cm³ gebracht. 25 cm³ dieser Lösung wurden direkt mit Fehling'scher Lösung (50 cm³) aufgekocht und reduzierten dabei 0·048 g Cu. Eine zweite Probe von 25 cm³ wurde mit Salzsäure versetzt, 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, neutralisiert und mit 50 cm³ Fehling'scher Lösung in der Kochhitze versetzt. Es wurden 0·4008 g Cu reduziert.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für ein Kohlehydrat der Formel C₆H₁₀O₅ etwa ein Gehalt von 19% auf wasserfreie Substanz gerechnet, während ungefähr 2·7% direkt reduzierende Körper (hauptsächlich Traubenzucker) vorhanden sind.

Über diese Kohlehydrate hat Boudier vor langer Zeit berichtet.¹ Er benützte die fraktionierte Fällung mit Alkohol zur Abscheidung der Körper. Der wässrige Auszug des Fliegenpilzes wird mit dem gleichen oder doppelten

¹ Boudier, Die Pilze, 1867, p. 48 ff.

Volumen Alkohol versetzt und liefert hiebei eine faserige, gallertige Fällung, welche durch Wiederauflösen in Wasser und neuerliches Füllen mit Alkohol gereinigt wird. Die Substanz trocknet zu gelblichen oder bräunlichen Schuppen ein. Ihre Lösung ist klebrig, gelatiniert mit Äther, reagiert neutral, ist nicht fällbar durch Bleizucker, Tannin und Eisenchlorid, fällbar durch Bleiessig. Sie ist besonders in der Oberhaut des Pilzes enthalten und wird am besten aus dieser dargestellt, da sie andernfalls Eiweiß und andere organische Körper enthält. Boudier nannte sie *Viscosin*. Aus dem Filtrat vom *Viscosin* kann nach Boudier ein zweites Kohlehydrat gefällt werden, indem man die Lösung zur Sirupdicke eindampft und in das sechs- bis achtfache Volumen Alkohol gießt. Es fällt in Form eines grauen oder bräunlichen Niederschlages oder bei größerer Konzentration in pechartigen Massen aus, die an den Wänden des Gefäßes kleben. Durch Auflösen in möglichst wenig Wasser, wobei mitgefällte Salze ungelöst bleiben und neuerliches Füllen mit Alkohol, Trocknen und Extraktion der getrockneten Masse mit Äther und Alkohol wird die Substanz reiner erhalten. Sie bleibt stets braun gefärbt. Ihre Lösung ist neutral, fast geschmacklos, fällbar durch Bleizucker, Bleiessig, Tannin; mit Äther geschüttelt, gelatiniert sie stark, mit J tritt keine Färbung ein. Die Substanz steht den Gummiarten nahe. Boudier nannte sie *Mycetid*.

Ich habe zunächst diese Angaben Boudier's kontrolliert und dabei folgendes gefunden: Aus den wässerigen Lösungen wird mit Alkohol ein Körper gefällt, welcher dem *Viscosin* Boudier's in vieler Hinsicht entspricht. Dieser Körper bedingt die sehr klebrige Beschaffenheit und äußerst schlechte Filtrierbarkeit sowohl des frischen Pilzsaftes wie der wässerigen Auszüge getrockneter Pilze. Aus der frisch bereiteten Lösung wird er in der von Boudier angegebenen Weise gefällt. Die faserigen Massen lösen sich in heißem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit langsam auf. Neutralisiert man den wässerigen, kolierten Pilzauszug mit so viel Sodalösung, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert und dampft ein, so scheidet sich der Körper in eigentümlichen, faserigen Häuten aus, welche nur zum kleinen Teil in Wasser löslich sind; auch in Laugen und Säuren lösen sie sich nicht vollständig. Entweder liegt also nur eine Pseudolösung vor oder der Körper existiert noch, wie es bei anderen Pflanzenschleimen bekannt ist, in einer zweiten, unlöslichen Modifikation. Dampft man den Pilzsaft ein, ohne die Hauptmenge der freien Säure zu neutralisieren, so findet die Bildung der genannten Ausscheidung nicht statt, auch verliert die Lösung ihre klebrige Beschaffenheit. Das *Viscosin* ist also leicht invertierbar. Dies zeigt sich auch darin, daß seine

Lösung das Fehling'sche Reagens so gut wie nicht reduziert, während ein kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure genügt, um eine starke Reduktionswirkung hervorzubringen. Auffallend ist mir nur, daß das von mir dargestellte Viscosin im Gegensatz zu Boudier's Angabe durch Bleizucker fällbar ist, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ferner wird der Körper auch durch Bleiessig und Kupferacetat gefällt, nicht durch Eisenchlorid. Sollte diese Differenz im Verhalten darin begründet sein, daß Boudier frische Pilze, ich aber getrocknete untersucht habe? Nach meinen bisherigen Erfahrungen ist dies nicht ausgeschlossen, da ja während des Trocknens verschiedene chemische Prozesse im Pilz ablaufen (diastatische oder invertierende Spaltung von Kohlehydraten?). Übrigens ist das sogenannte Viscosin durchaus kein chemisches Individuum, es enthält N-haltige Körper und reichliche Mengen anorganischer Substanzen.

Der zweite von Boudier als Mycetid bezeichnete Körper ist fast sicher ein Gemenge mindestens zweier Kohlehydrate, abgesehen von anderen Körpern, welche in demselben enthalten sind. Die Lösung des Mycetids wird durch Bleizucker gefällt, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Bleiessig fällt natürlich auch. Auch die übrigen Eigenschaften fand ich mit Boudier's Angaben übereinstimmend, nur war das von mir dargestellte Produkt durch Tannin nicht fällbar.

Da es mir nicht gelang, nach Boudier's Verfahren zu chemischen Individuen zu gelangen, versuchte ich eine systematische Fällung mit Bleiacetat. Die frisch bereitete Abkochung des Pilzes (in der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge Wasser) wurde nach dem Kolieren mit Bleizuckerlösung im Überschuß versetzt. Von der hiebei entstandenen Fällung (I) wurde filtriert und die Flüssigkeit mit Bleiessig (ein Gewichtsteil PbO auf zwei Gewichtsteile kristallisierten Bleizuckers) versetzt; der so erhaltene Niederschlag (II) wurde wieder filtriert und endlich eine dritte Fällung dadurch erzeugt, daß so lange basisches Bleiacetat und NH_3 zugesetzt wurde, als noch ein Niederschlag (III) entstand. Jede der drei Fällungen wurde mit kaltem (die letzte mit NH_3 -haltigem) Wasser gewaschen, mit H_2S

zerlegt, die freie Säure mit Na_2CO_3 abgestumpft und die Lösung eingedampft. In allen drei Fällen wurden braune, amorphe, klebrige Massen erhalten, welche nach langem Stehen im Exsikkator glasartig erstarren.

Die Substanz aus der Fällung I lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser und Fällung mit Alkohol einen Körper, welcher in seinen Eigenschaften dem Viscosin entsprach. Die durch Fällung mit Alkohol erhaltene Substanz hat die unangenehme Eigenschaft, sich beim Trocknen schwarz zu färben, außerdem enthält sie noch andere organische sowie mineralische Körper. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, das Kohlehydrat in analysenreinem Zustande zu isolieren.

Das Produkt aus der Bleifällung II wird nur durch viel Alkohol in Flocken oder klebrigen Massen gefällt; es wird durch Jod nicht gefärbt, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung beim Kochen. Bleizucker fällt in geringer Menge, der Niederschlag ist im Überschuß löslich, Tannin fällt nicht. Im ganzen ist das Verhalten dem des Boudier'schen Mycetids sehr ähnlich. In dieser Fraktion konnte Glykogen enthalten sein, welches von Errera in mehreren Pilzen gefunden worden ist. Ich konnte jedoch nach der Brückeschen Methode den Körper nicht isolieren. Die Hauptmenge dieser Fällung scheint ein gummiartiger Körper zu sein. Doch gelang es mir nicht nach den von Barfoed¹ angegebenen Methoden ein einheitliches Produkt zu erhalten. Die Körper dieser Gruppe finden sich auch reichlich im alkoholischen Extrakt (siehe oben). Die Substanz aus der Bleifällung III bildet einen blaßgelblichen Sirup, der glasartig eintrocknet; sie verhält sich ähnlich dem Dextrin, nur gibt sie mit Jod keine Farbenreaktion. Sie enthält nur wenig anorganische Bestandteile, dagegen N-haltige organische Substanzen.

Der Grund, warum es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelang, zu einem halbwegs reinen Kohlehydrat zu kommen, ist der, daß sämtliche Produkte N-haltig sind und daß es durch die gebräuchlichen Mittel (Jodquecksilberjodkalium, Phosphor-

¹ Barfoed C., Lehrbuch der organ. qualit. Analyse. 1881.

molybdän- und Phosphorwolframsäure, Blutlaugensalz etc.) nicht gelingt, diese Körper zu beseitigen. Es entstehen wohl durch diese Reagentien Fällungen, aber dieselben sind sehr gering und die Sirupe bleiben nach Beseitigung der Niederschläge N-haltig. In diesen letzteren mögen peptonartige Körper enthalten sein, die Hauptmenge der N-haltigen Substanzen ist in ihrem Verhalten von den Eiweißkörpern und ihren näheren Abkömmlingen wesentlich verschieden.

Gleiche oder ähnliche Gemische von Kohlehydraten und chemisch vorläufig nicht näher bestimmbar stickstoffhaltigen Körpern, wie sie die Hauptmenge der wasserlöslichen Substanzen des Fliegenpilzes ausmachen, finden sich auch reichlich in den anderen höheren Pilzen. Dies geht sowohl aus den Arbeiten Boudier's hervor, welcher sie in *Amanita bulbosa*, *Psalliota campestris*, *Boletus edulis* und anderen *Boletus*-Arten fand, als auch aus eigenen Versuchen, denen zufolge sie in *Lepiota procera*, *Boletus elegans*, *Polyporus confluens* und *Clavaria flava* vorkommen.

Xanthin. Ein Teil der aus dem Niederschlag II gewonnenen Substanz wurde mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällt. Dabei findet teilweise Reduktion des Silbersalzes statt. Der graue Niederschlag wird mit NH_3 -haltigem Wasser gewaschen und in wenig heißer Salpetersäure (vom spezifischen Gewichte 1.1) gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Niederschlag aus, der mit ammoniakalischem Silbernitrat gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich ein schwer in Wasser löslicher Körper in weißen Häuten aus. Derselbe enthält Stickstoff, löst sich in Laugen und Ammoniak, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, hinterläßt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet, unverändert bleibt, mit Kalilauge eine gelbrote Färbung gibt. Die wässrige Lösung gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat und Sublimatlösung weiße Fällungen. Das ganze Verhalten des Körpers macht es fast sicher, daß hier Xanthin vorliegt. Die Menge des Körpers ist aber sehr gering, so daß keine für die Analyse ausreichende Menge erhalten wurde.

Im wässerigen Extrakt des Fliegenpilzes dürften also folgende Körper enthalten sein:

1. Eiweißkörper (Albumine?),
2. amorphe Kohlehydrate:
 - α) ein schleimartiges (Viscosin),
 - β) ein gummiartiges (Mycetid),
 - γ) ein dextrinartiges,
3. amorphe N-haltige Körper unbekannter Natur,
4. peptonartige Substanzen,
5. Xanthin.

Außerdem enthält der Fliegenpilz noch:

1. In zehnpromzentiger Kochsalzlösung lösliche Eiweißkörper,
2. in Alkali lösliche Eiweißkörper,
3. fettspaltendes Ferment,
4. invertierendes Ferment,
5. mannitbildendes Ferment (?),
6. Pilzzellulose (Fungin).

Dank einer Reihe von Arbeiten, welche sich fast über den Zeitraum eines Jahrhunderts¹ erstrecken, ist nunmehr der Fliegenpilz der in chemischer Beziehung am genauesten erforschte von den höheren Pilzen, wenn auch die Untersuchungsergebnisse noch unvollständig und in mancher Beziehung unsicher sind. Von systematisch tiefer stehenden Pilzen ist das Mutterkorn von Dragendorff und zahlreichen anderen Forschern,² das *Aethalium septicum* von Reinke³ gründlich studiert werden. Die Nebeneinanderstellung der drei Reihen bisher gefundener Körper bietet bereits in mehrfacher Beziehung interessante Vergleichungspunkte. Doch scheint mir das Tatsachenmaterial noch nicht ausreichend zu sein, um weitergehende Schlüsse sicher darauf gründen zu können.

¹ Vauquelin, Annales de chimie, LXXXV, 5 (1812).

² Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1882, 1. Band, p. 295 ff.

³ Reinke und Rodewald, Untersuchungen aus dem botanischen Laboratorium der Universität Göttingen, II. Heft (1881).
