

Zur Chemie der höheren Pilze.

XI. Mitteilung:

Über *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. und *Polyporus applanatus* Wallr.

von

Julius Zellner.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

Die vorliegende Arbeit schließt sich inhaltlich an frühere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Pilze an und enthält die Resultate der phytochemischen Analyse einiger bisher wenig oder gar nicht untersuchten Arten.

I. *Lactarius scrobiculatus* Scop.

Das Material war in der Umgebung von Aussee (Steiermark) gesammelt worden. Es wurde lufttrocken verarbeitet, seine Menge betrug 730 g. Außer der Mitteilung von Bourquelot und Bertand,¹ daß der Pilz eine Oxydase enthält, existiert meines Wissens in der Literatur keine Angabe chemischen Inhaltes über diese Spezies.

1. Petrolätherauszug. Die Menge desselben ist relativ groß und beträgt 11 bis 12% des lufttrockenen Materials. Das Rohfett ist ziemlich fest, hat einen auffallenden Geruch und eine braune Farbe.

¹ Bull. de la société mycologique de France, 12, p. 18 (1896).

1·4262 g Fett verbrauchten zur Neutralisation 6·2 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02777 g KOH) und zur Verseifung weitere 3·1 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·02808 g KOH). Daher Säurezahl 120·72, Verseifungszahl 181·75.

1·5355 g Fett verbrauchten zur Neutralisation 6·8 cm³ wässrige Lauge (1 cm³ = 0·02777 g KOH), und weiters zur Verseifung 3·25 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·02808 g KOH). Daher Säurezahl 122·98, Verseifungszahl 182·43. Im Mittel Säurezahl: 121·85, Verseifungszahl: 182·08. Als Indikator diente Alkaliblauf. Die mit Rücksicht auf die reichlich vorhandene Öl- und Stearinsäure (siehe unten) etwas niedrige Verseifungszahl wird durch das Vorhandensein unverseifbarer Bestandteile erklärlich.

Das Fett wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, die Seife getrocknet und mit Äther extrahiert. Die Seife wird mit Säure zerlegt, die gewaschenen und getrockneten Fettsäuren auf Tonplatten gestrichen, wobei beträchtliche Mengen flüssiger Fettsäuren abgesogen werden. Die zurückbleibende feste, bräunliche Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Diese Prozedur muß öfters (sechs- bis siebenmal) wiederholt werden, bis man ein rein weißes Produkt erhält. Die fraktionierte Krystallisation der Magnesiumsalze wurde ebenso ausgeführt und ergab ebensolche Resultate, wie seinerzeit bei der Analyse des *Lactarius piperatus*¹ beschrieben wurde. Die Fraktionen zeigten keine merklichen Schmelzpunktdifferenzen. Sie wurden daher mit Ausnahme der ersten und letzten wieder vereinigt und nochmals umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte. Derselbe liegt wie bei *Lactarius piperatus* etwas höher (bei 72 bis 73°), als reiner Stearinsäure entspricht (69 bis 70°). Ursache hiervon dürfte vielleicht die Anwesenheit kleiner Mengen von Lactarinsäure² sein, deren letzte Spuren sich durch Krystallisation nicht beseitigen lassen. Übrigens stimmen die analytischen Werte gut mit den für Stearinsäure berechneten überein. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1·8% der lufttrockenen Substanz.

1. 1·5900 g Säure verbrauchten 11·4 cm³ KOH vom Titer 0·02777 g; daher Säurezahl 199·10; berechnet 197·18.

2. 0·4500 g trockenes Magnesiumsalz lieferten beim Glühen 0·0310 g MgO, entsprechend 6·88%. Die Rechnung erfordert 6·78%.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, p. 323 (1913).

² Bougault und Charaux, Chem. Zentralbl. (1911), II, p. 1463.

3. 0·1790 g Säure (vakuumtrocken) gaben bei der Verbrennung 0·2055 g H₂O und 0·4977 g CO₂. Gefunden: 12·75% H₂O und 75·82% C. 0·2050 g lieferten 0·2381 g H₂O und 0·5688 g CO₂, daher H = 12·90% und C = 75·67%.

Berechnet für C₁₈H₃₆O₂ H = 12·68%, C = 76·05%.

Im Mittel gefunden H = 12·82%, C = 75·75%.

Durch diese Analysendaten ist wohl einwandfrei festgestellt, daß die Säure, welche die Hauptmenge der festen Fettsäuren bildet, Stearinsäure ist. Dieselbe ist zum großen Teil in freiem Zustand vorhanden.

In der Unterlage läßt sich wenig Glycerin, ferner Phosphorsäure und Cholin (durch die Phosphorwolframsäurefällung, Jodreaktion und Fällung mit Jodquecksilberjodkalium) nachweisen.

Das Unverseifbare besteht — wie bei den Pilzen meist — aus einer gelben amorphen Masse und einem ungefärbten krystallisierenden Körper, welcher durch Krystallisation aus Essigester leicht gereinigt werden kann. Derselbe gehört der Ergosteringruppe an, sintert bei 145°, schmilzt bei 155° und dürfte, wie in vielen ähnlichen Fällen, ein Gemisch sein. Sämtliche Ergosterinreaktionen treten in typischer Weise ein.

2. Ätherauszug. Die Menge desselben ist gering. Er besteht hauptsächlich aus einem Harz, welches nicht näher untersucht wurde.

3. Der Alkoholauszug ist braun gefärbt. Er enthält keine anderen Stoffe, als sonst in Pilzen gefunden wurden. Bei der Behandlung des Extraktes mit Wasser geht das Meiste in Lösung. Es bleibt nur eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück, der phlobaphenartigen Charakter hat. Er ist in heißem Wasser etwas löslich, leichter in wässrigem Alkohol und in Laugen; aus letzteren wird er in braunen Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt, ebenso durch Kupferacetat und Kaliumbichromat. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkler.

Das Filtrat vom Phlobaphen wird im Vakuum eingedampft. Der dünne Syrup scheidet nach kurzer Zeit reichlich Krystalle aus, welche abgesaugt und einige Male aus wässrigem siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert

werden. Man erhält Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 169° mit allen Eigenschaften des Mannits. Daß der Schmelzpunkt etwas höher liegt als bei völlig reinem Mannit (166°) ist schon öfters bei Pilzen beobachtet worden.

Verbrennung: 0·3416 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2460 g H₂O und 0·4925 g CO₂, entsprechend 8·00% H und 39·32% C gegen 7·69% H und 39·56% C der Theorie.

In der Mutterlauge von der Mannitabscheidung findet sich wenig Traubenzucker (nachgewiesen durch die Reaktion von Molisch und durch die Bildung des Glucosazons) und verhältnismäßig reichlich Cholin (Jodquecksilberreaktion, Platindoppelsalz).

4. Der heiß bereitete Wasserauszug gelatiniert beim Erkalten. Er enthält einen Körper, der in allen Eigenschaften mit dem vor langer Zeit von Boudier¹ beschriebenen Viscosin übereinstimmt. Wird die heiße wässrige Lösung mit Alkohol gefällt, so erhält man eine gallertig-faserige Masse. Dieselbe ist in Wasser nur schwer löslich, nicht viel besser in Lauge. Sie trocknet zu harten Krümeln ein, die sich während des Trocknens erheblich dunkler färben. Setzt man bei der Fällung etwas H₂O₂ zu, so kann man den Körper wesentlich heller gefärbt erhalten. Die wässrige Lösung ist fällbar durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker; Ätzbaryt fällt unvollständig, Kupferacetat gar nicht. Jod gibt keine Reaktion, Phosphorwolframsäure fällt in saurer Lösung eine Gallerte. Der trockene Körper löst sich in Wasser kaum, sondern quillt nur auf. Mit H₂SO₄ gekocht, hydrolysiert er sich nur schwer. Viel rascher gelingt der Abbau, wenn man verdünnte (zweiprozentige) Schwefelsäure unter mäßigem Druck (1 Atmosphäre) einwirken läßt. Die dünnflüssige Lösung wird mit BaCO₃ von der Schwefelsäure befreit, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der dünne Syrup mit Alkohol gefällt und der in Lösung gebliebene Teil vom Alkohol befreit. Aus dem so erhaltenen Syrup läßt sich leicht und reichlich das Glucosazon gewinnen, welches nach wenigen Krystallisationen den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Außerdem reagiert

¹ Die Pilze, übersetzt von Th. Husemann, Berlin (1867), p. 48.

aber der Syrup auch schon in der Kälte mit Phenylhydrazin; es scheidet sich reichlich ein blaßgelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol nur mehr schwach gelblich gefärbt ist und den Fp. 190° zeigt. Zur völligen Reinigung reichte die Substanzmenge nicht hin, doch dürfte es sich höchst wahrscheinlich um das Mannosephenylhydrazon handeln. Ich werde den Versuch mit größeren Substanzmengen wiederholen; der Nachweis der Mannose wäre von Wichtigkeit, weil er auf einen genetischen Zusammenhang zwischen dem bei Pilzen allgemein verbreiteten Mannit und dem ebenfalls häufig vorkommenden Viscosin hinweisen würde.

II. *Hydnum ferrugineum* Fr.

Das Material im Gewichte von 1150 g (lufttrocken) war in der Umgebung von Aussee gesammelt worden. In dieser Art hat Zopf¹ Mannit und einen eigentümlichen Farbstoff, die sogenannte Thelephorsäure nachgewiesen. Das Vorhandensein beider Stoffe wird durch meine Untersuchung bestätigt.

1. Petrolätherauszug. Derselbe bildet ein dunkelbraungelb gefärbtes Öl, aus dem sich nach einigem Stehen ein geringer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Ausbeute 5 bis 5.5% .

1. 1.9320 g Fett verbrauchten zur Neutralisation 7.8 cm^3 Lauge vom Titer 0.02583 g KOH pro Kubikzentimeter. Daher Säurezahl 104.28 .

2. 1.4957 g Fett verbrauchten zur Verseifung 10.3 cm^3 alkoholischer Lauge ($1\text{ cm}^3 = 0.02761\text{ g}$ KOH). Verseifungszahl 190.13 . 1.5622 g Fett verbrauchten zur Verseifung 10.67 cm^3 alkoholischer Lauge. (vom gleichen Titer). Verseifungszahl 188.57 .

Im Mittel Verseifungszahl: 189.35 .

Indikator: Alkaliblauf.

3. 3.4277 g Substanz ergaben 0.5228 g Unverseifbares, entsprechend 15.25% .

Die Seife wie die daraus abgeschiedenen Fettsäuren sind dunkelbraun gefärbt. Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie wurden in bekannter Weise in Bleiseifen verwandelt und diese mit Äther extrahiert. Der größte Teil geht in Lösung. Die flüssigen Fettsäuren wurden ihrer

¹ Zopf, Die Pilze (1890), p. 126 und p. 154.

wenig einladenden Beschaffenheit wegen nicht näher untersucht. Aus den in Äther unlöslichen Bleiseifen wurden die festen Fettsäuren abgeschieden. Auf Tonplatten gestrichen und aus Alkohol krystallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 65° . Ihre Menge ist gering; sie dürften kaum etwas Besonderes enthalten.

In der sauren Mutterlauge von der Abscheidung der Fettsäuren läßt sich Glyzerin und Phosphorsäure (letztere von Lezithin herrührend) nachweisen.

Das Unverseifbare besteht, wie bei den anderen Pilzfetten, aus einem rotgelben amorphen Körper und aus einem ungefärbten, krystallisierenden Stoff, welcher leicht durch Umkrystallisieren aus Essigester oder Essigester-Methylalkoholgemisch gereinigt werden kann. Der Körper sintert bei 146° , schmilzt klar bei 154° und zeigt alle Eigenschaften der Ergosterine (Liebermann'sche Reaktion, Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure usw.). Es dürfte, wie in den meisten Fällen, ein Gemisch zweier, einander sehr ähnlicher Stoffe vorliegen. Die Menge ist sehr gering und dürfte kaum 0.1% des lufttrockenen Materials betragen.

2. Ätherauszug. Derselbe ist sehr beträchtlich (etwa 6 bis 7%) und bildet eine dunkelrotbraune, bei gewöhnlicher Temperatur feste, eigentümlich und angenehm riechende Masse. Dieselbe wurde zunächst mit heißem Wasser durchgeknetet, wobei geringe Mengen Substanz in Lösung gehen. Die letztere reagiert stark sauer. Nach starkem Einengen erhält man eine bräunliche Krystallisation, welche aus siedendem, schwach salzsaurem Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert wird. Die farblosen Krystalle, deren Menge gering ist, hielt ich anfangs für Fumarsäure. Es scheint aber ein Gemisch von dieser und Benzoesäure vorzuliegen. Die vorhandene Quantität (zirka 0.1 g) reichte für eine Trennung nicht aus, welche auf Grund der geringeren Löslichkeit der Benzoesäure in kaltem Wasser wohl durchführbar wäre.

Die Hauptmenge des Ätherauszuges ist ein tiefbraunes Harz; die rotgelbe alkoholische Lösung desselben gibt folgende Reaktionen: mit Bleizucker eine geringe dunkelgrüne, mit Bleiessig eine reichliche hellgrüne Fällung; mit Kupferacetat

eine braune Trübung; mit FeCl_3 keine Fällung, aber Farbumschlag ins Braunolive; Calcium- und Bariumacetat färben braun, geben keinen Niederschlag; alkoholische Lauge liefert eine braune harzige Fällung, die sich auf Wasserzusatz löst. Das Harz zeigt beim Erwärmen einen eigentümlichen angenehmen Geruch. Es ist leicht verseifbar. Die alkalische Lösung scheidet auf Säurezusatz einen braunen erdigen Körper aus. Wird derselbe mit kaltem Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und auf dem Wasserbad erhitzt, so sublimiert ein Stoff in farblosen Nadeln, welcher durch sämtliche Eigenschaften sich als Benzoesäure erweist: er ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol und Äther ebenfalls gut löslich, bildet mit Kupferacetat ein schwer lösliches hellblaues Kupfersalz, mit Silbernitrat (in neutraler Lösung) ein schwerlösliches Silbersalz. Die Dämpfe der Säure zeigen den charakteristischen Geruch der Benzoesäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 121° .

Analyse: 0.1210 g Substanz gaben $0.0570\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.3035 g CO_2 . Gefunden: 5.23% H und 68.40% C. Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 4.91% H und 68.85% C.

Die Säure ist aber auch in freiem Zustande vorhanden, denn sie läßt sich aus dem lufttrockenen Harz auch ohne Verseifung durch vorsichtige Sublimation gewinnen.

Die oben erwähnten sauren Harzstoffe sind erdig, braun, in Alkohol, auch in Soda löslich und geben ähnliche Reaktionen wie das Harz selbst. In dem nach der Verseifung und Zerlegung mit Schwefelsäure erhaltenen Filtrat finden sich neben kleinen Mengen Benzoesäure noch erhebliche Quantitäten rotbrauner, in heißem Wasser löslicher Harzstoffe vor, die sich beim Einengen der Lösung als amorphe Häute oder Krusten abscheiden und anscheinend den Charakter von Resinotannolen aufweisen.

3. Alkoholauszug. Derselbe ist schön weinrot gefärbt und scheidet nach der Konzentration eine große Menge eines körnigen, gut filtrierbaren Niederschlages ab. Die Masse wird mit kaltem Wasser angerührt, wobei der größte Teil des Niederschlages ungelöst bleibt; dann wird abgesaugt. Man erhält eine Lösung *A* und einen Rückstand *B*.

Die Lösung *A* wird im Vakuum konzentriert. Der dünne Syrup scheidet nach einigem Stehen in der Kälte einen krystallisierten Stoff aus, der abgesaugt und aus wässrigem Alkohol oder Holzgeist umkrystallisiert werden kann. Man erhält schließlich schöne, seidenglänzende Nadeln oder Prismen, welche alle Eigenschaften des Mannits zeigen. Da über die Natur des Körpers kein Zweifel bestehen kann, wurde von einer Verbrennung abgesehen.

Das Filtrat vom Mannit wird mit Bleiessig gefällt, die reichliche, graugefärbte Abscheidung filtriert, das Blei zum größten Teil mit Schwefelsäure, der Rest mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die nunmehr hellgelbe Lösung enthält beträchtliche Mengen Traubenzucker (starke Reaktion nach Molisch, Bildung des Glucosazons, das nach einigen Krystallisationen den Schmelzpunkt 205° zeigt). Mit Jodquecksilberjodkalium gibt die obige Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure einen eigelben, krystallinischen Niederschlag, Phosphorwolframsäure eine reichliche weiße Fällung. Diese Reaktionen weisen auf Cholin hin, das aber nicht isoliert wurde. Auch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gibt eine, wenn auch nicht reichliche Fällung; doch konnten aus dieser keine krystallisierenden Stoffe (Aminosäuren) gewonnen werden.

Der Niederschlag *B* ist sehr beträchtlich; er beträgt 9 bis 10% vom Gewicht des Pilzmaterials und bildet ein krystallinisches Pulver von blaß violettbrauner Farbe, welches ein Gemenge mehrerer Stoffe darstellt. Die Versuche, eine brauchbare Trennungsmethode ausfindig zu machen, waren recht zeitraubend und verlustreich. Dies ist teils auf die Luftempfindlichkeit des einen Körpers, teils auf das wenig ausgeprägte Krystallisationsvermögen, teils endlich darauf zurückzuführen, daß die Stoffe an den Gefäßen festhaftende Krusten und Überzüge bilden. Von den verschiedenen versuchten Trennungsverfahren hat sich das folgende als das beste erwiesen: das Rohprodukt wird wiederholt mit Essigester ausgekocht oder im Soxhletapparat damit extrahiert; dabei empfiehlt es sich durch die Apparate Kohlen-säure zu leiten. In dem ungelöst gebliebenen Anteil reichert sich allmählich ein gefärbter Körper an, dessen Menge im

Vergleich zu der der anderen Stoffe gering ist und welcher die seinerzeit von Zopf beschriebene Thelephorsäure (siehe oben) darstellt. Bevor die letzten Anteile der anderen Stoffe beseitigt sind, bringt man die Substanz in einen kleinen Scheidetrichter, den man in einen Heißwassertrichter einsetzt und extrahiert nun solange mit Essigester, Aceton und Alkohol, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit beim Verdunsten auf dem Uhrglas keinen weißen Rand mehr liefert. Die Extraktionsflüssigkeiten gießt oder hebert man vorsichtig ab. Filtration ist nicht zu empfehlen, da der äußerst feinpulverige Stoff an Papier und Leinwand so fest haftet, daß er nicht davon zu trennen ist. Dies kommt bei den ohnehin geringen Substanzmengen sehr in Betracht. Hingegen setzt er sich infolge seines relativ hohen spezifischen Gewichtes aus den Lösungen ziemlich rasch ab. Zuletzt spült man die Substanz mit Äther in ein Schälchen und verdunstet das Lösungsmittel. Zopf gibt an, daß man die Thelephorsäure aus Alkohol umkrystallisieren kann. Ich habe dies versucht; der Körper ist aber in Alkohol wie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; die Lösungen müssen sehr stark eingengt werden und dann scheidet sich der Stoff in dünnen blauen Krusten ab, die fest am Glase haften und keine deutlich krystallisierte Beschaffenheit zeigen. Der möglichst gereinigte Stoff bildet ein dunkles, in dünner Schicht violettblaues Pulver von mikrokrystallinischer Beschaffenheit und kupferbräunlichem Oberflächenglanz. Am leichtesten löst er sich in Alkohol und Essigester (aber wie erwähnt auch in diesen nur in geringer Menge), ein wenig auch in Eisessig, während Benzol, Nitrobenzol, Äther und Petroläther so gut wie nichts von ihm aufnehmen. In getrocknetem Zustand ist der Stoff auch in Alkohol fast unlöslich. Die Reaktionen fand ich mit den Angaben Zopf's übereinstimmend. Die alkoholische Lösung ist weinrot gefärbt, sie wird auf Zusatz von Ammoniak prachtvoll blau, fixe Alkalien geben eine blaugrüne Nuance, Säuren färben rot. Kupferacetat färbt die Lösung ebenfalls blau, beim Kochen entsteht eine blaue Fällung. Zinnchlorid färbt die Lösung ebenfalls blau, beim Erhitzen wird dieselbe weinrot, beim Abkühlen kehrt die

blaue Färbung wieder. Im festen Zustand wird der Körper weder von Alkalien noch von verdünnten Säuren erheblich gelöst. Bezüglich sonstiger Reaktionen verweise ich auf die Angaben Zopf's (siehe oben). Für Analysen reichte die Substanz nicht aus.

Die oben erwähnten Essigesterauszüge werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in siedendem Alkohol am Rückflußkühler gelöst. Durch fraktionierte Krystallisation läßt sich das Stoffgemisch in zwei Körper trennen. Der schwerer lösliche ist leichter rein zu erhalten. Man löst ihn in siedendem Alkohol, destilliert die Hälfte des letzteren ab und stellt in die Kälte, worauf sich der Körper in mikroskopischen Krystallen abscheidet. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt. Dieser Körper, den ich mit *A* bezeichnen will, ist in relativ geringer Menge vorhanden. Der andere Stoff (*B*), der die Hauptmenge bildet, ist schwer zu reinigen, da die Lösungen und besonders die feuchten Niederschläge luftempfindlich sind. Man löst ihn (nach der Trennung von *A*) am besten in feuchtem Essigester, filtriert eine kleine Menge Thelephorsäure ab, dampft im Kohlensäurestrom auf ein kleines Volumen ab und läßt in der Eiskälte krystallisieren. Man saugt rasch ab und krystallisiert aus Alkohol um, der etwas SO_2 gelöst enthält. Nach jedesmaliger Krystallisation saugt man scharf ab und bringt die Substanz sofort unter eine mit CO_2 gefüllte Glocke, die man evakuiert, oder man krystallisiert sofort wieder um. Trotz aller Vorsicht ist es kaum möglich, den Körper völlig weiß zu erhalten, er zeigt meist einen schwach rötlichen Stich. Im trockenen Zustand ist er fast gar nicht luftempfindlich.

Bevor ich auf die Beschreibung der unterscheidenden Eigenschaften der beiden Körper eingehe, möchte ich einige gemeinsame Reaktionen erwähnen, welche auf die Konstitution der Stoffe einiges Licht werfen. Erhitzt man den Körper *B* für sich über seinen Schmelzpunkt, so erhält man ein schön krystallisierendes Sublimat, welches der Hauptsache nach aus Benzoesäure besteht. Daneben ist in geringer Menge Benzaldehyd und ein amorpher brauner Körper vorhanden. Aus 1 g Substanz wurden 0.395 g Sublimat erhalten. Dasselbe

wurde in siedendem Wasser gelöst, worauf nach dem Filtrieren und Erkalten Benzoesäure auskrystallisiert. Eine weitere Krystallisation genügt zur völligen Reinigung (Fp. 121°).

Das schwerlösliche Kupfersalz wurde bei 110 bis 120° getrocknet. 0·0850 *g* Substanz gaben 0·0220 *g* CuO. Daher Cu = 20·59%, berechnet 20·81%.

Der Körper *A* verhält sich ebenso, nur begnügte ich mich bei diesem mit dem qualitativen Nachweis der Benzoesäure.

Die Möglichkeit, daß Benzoesäure als Verunreinigung vorliegt, erscheint durch die relativ große Menge der gefundenen Säure sowie dadurch ausgeschlossen, daß die Sublimation erst bei hoher Temperatur beginnt. Da es wahrscheinlich schien, daß Benzoesäureester vorliegen, wurde die Substanz *B* mit einem Überschuß von 20prozentiger Lauge im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt, etwa eine halbe Stunde gekocht und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die bräunliche Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Äther zieht aus derselben nichts aus. Nun wurde mit Salzsäure schwach übersättigt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich sofort Benzoesäure in schönen Krystallen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind (Fp. 121°).

Die Substanz wurde in heißer wässriger Lösung mit Soda genau neutralisiert, mit Silbernitrat gefällt, der weiße klumpige Niederschlag gut gewaschen, getrocknet und analysiert. 0·1240 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0583 *g* Silber. Somit Ag = 47·01%, berechnet 47·13%.

Das Filtrat von der Benzoesäure wird mit Äther ausgeschüttelt. Dasselbe nimmt einen amorphen, rotgelben Körper von folgenden Eigenschaften auf: in Alkohol und Aceton leicht löslich; auch in heißem Wasser löslich, scheidet sich beim Erkalten erst als opalisierende Trübung, später in Tropfen ab; löst sich leicht in Laugen, auch in Soda, wird daraus durch Säuren in Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Kali in Form eines feinen Niederschlages gefällt; ferner wird sie gefällt durch Bleizucker, nicht durch Kupfer-, Calcium- und Bariumacetat. Eisenchlorid

gibt eine dunkelolivbraune Färbung. Die rotgelbe wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid in dunklen Flocken gefällt, Kaliumbichromat erzeugt eine braune Trübung. Wird der Körper mit mäßig konzentrierter Salpetersäure gekocht, so geht er größtenteils in Lösung. Man verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Sieden, filtriert und engt ein. Es scheiden sich in guter Ausbeute Krystalle aus, welche alle Eigenschaften der Pikrinsäure zeigen: blaßgelbe Nadeln oder Blättchen, in heißem Wasser gut löslich, ebenso in Alkohol und Äther; das Kalisalz bildet schwerlösliche, tiefgelbe lange Nadeln, welche beim Erhitzen verpuffen; die wässrige Lösung der Säure gibt mit Barium- und Bleiacetat Niederschläge, mit Anilin ein schwer lösliches Salz, mit Cyankaliumlösung eine tiefrote Färbung; Seide, Wolle und die menschliche Haut werden intensiv gelb gefärbt.

Der Körper *A* verhält sich ganz ähnlich, nur konnte ich wegen Mangels an Substanz die Pikrinsäurereaktion nicht durchführen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die durch Alkali-hydrolyse abgespaltenen Stoffe Resinotannole sind, die ich nach der üblichen Bezeichnungsweise Hydnoresinotannole nennen will. Die beiden nativen Stoffe, welche als Benzoesäureester derselben zu betrachten sind, sind demgemäß als Hydnoresinotannolbenzoesäureester zu bezeichnen.

Über die Eigenschaften der beiden Stoffe ist folgendes zu bemerken:

Hydnoresinotannolbenzoesäureester *A*.

Mikroskopische Krystalle von anscheinend rhombischem Typus (Fig. 1). Auch in heißem Alkohol schwer löslich. In Essigester schwerer löslich wie *B*. Nicht luftempfindlich. Bleibt beim Erhitzen im Kapillarrohr bis etwa 230° unverändert, bräunt sich dann und schmilzt unter Zersetzung bei 272° (unkorr.). In kalter verdünnter Lauge unlöslich, gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Reaktion.

Analyse: 0·2036 *g* Substanz (im Vakuum getrocknet) gaben 0·091 *g* Wasser und 0·5361 *g* Kohlensäure, somit $H = 4·96\%$, $C = 71·81\%$.

0·1919 g Substanz lieferten 0·0847 g Wasser und 0·5056 g Kohlensäure, daher $H = 4·90\%$, $C = 71·85\%$.

Diese Zahlen weisen auf eine der beiden Formeln $C_{33}H_{26}O_8$ oder $C_{33}H_{28}O_8$ hin:

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	$C_{33}H_{26}O_8$	$C_{33}H_{28}O_8$
H	4·93	4·72	5·07
D	71·83	72·00	71·73

Die wasserstoffärmere Formel ist wohl die wahrscheinlichere.

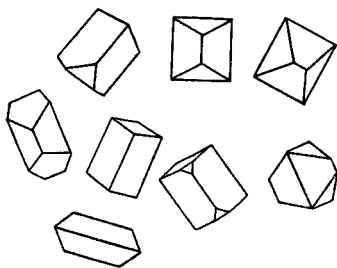


Fig. 1.

Hydnoresinotannolbenzoessäureester A,
aus heißem Alkohol krystallisiert.
Vergrößerung: 400.

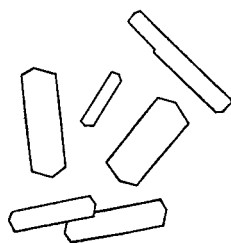


Fig. 2.

Acetylprodukt des Körpers A,
aus Alkohol.
Vergrößerung: 400.

Der Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht, ein Acetylprodukt, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist. Krystallisation siehe Fig. 2. Ist der Muttersubstanz sehr ähnlich. Fp. 276° (unkorr.) unter Gelbfärbung, Mischschmelzpunkt (mit der Muttersubstanz) 254° . Für die Analyse reichte die Menge nicht aus.

Hydnoresinotannolbenzoessäureester B.

Mikroskopische Krystalle (Fig. 3). In heißem Alkohol und Essigester leicht löslich, scheidet sich erst nach starkem Einengen der Lösungen wieder aus. Bleibt beim Erhitzen im Kapillarrohr bis etwa 210° unverändert, bräunt sich dann und schmilzt unter Zersetzung bei 251 bis 252° (unkorr.).

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung allmählich dunkelgelb. Diese Lösung wird durch Blei-, Calcium-, Barium- und Kupferacetat nicht gefällt; hingegen fällt starke alkoholische Kalilauge unter auffallender Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein krystallinisches Kalisalz, welches sich in Wasser löst. Aus dieser Lösung wird der ursprüngliche Körper durch Säuren in Flocken gefällt. Der Stoff gibt keine ausgesprochenen Phytosterinreaktionen; mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Färbung. Löst man in Chloroform und schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure, so bleibt das erstere farblos, während sich die Schwefelsäure erst rotbraun, nach längerem Stehen tiefgrün färbt. Im trockenen Zustand ist die Substanz beständig, bei Gegenwart von Lösungsmitteln färbt sie sich rötlich, schließlich ziegelrot.

Analyse: 1. 0·2282 g Substanz, noch schwach rötlich gefärbt, im Vakuum getrocknet, lieferten 0·097 g Wasser und 0·6083 g Kohlensäure. Somit $H = 4·72\%$, $C = 72·69\%$.

2. 0·2693 g Substanz, von fast weißer Farbe, gaben 0·0835 g Wasser und 0·5599 g Kohlensäure, daher $H = 4·43\%$, $C = 72·96\%$.

3. 0·1964 g Substanz (gleiche Krystallisation wie 2.) gaben 0·0790 g H_2O und 0·5257 g Kohlensäure, daher $H = 4·46\%$, $C = 73·00\%$.

4. 0·2010 g Substanz (wie 2. und 3., aber noch einmal aus wenig Essigester umkrystallisiert) lieferten 0·0780 g Wasser und 0·5384 g Kohlensäure, somit $H = 4·31\%$, $C = 73·04\%$.

Mittel der Analysen 2. 3. und 4.: $H = 4·26\%$, $C = 73·00\%$.

Für diese Analysendaten kommen zwei Formeln in Betracht: $C_{30}H_{20}O_7$ und $C_{30}H_{22}O_7$:

In 100 Teilen:

	Gefunden	$C_{30}H_{20}O_7$	$C_{30}H_{22}O_7$
H	4·40	4·06	4·45
C	73·00	73·17	72·87

Eine sichere Entscheidung zwischen diesen Formeln ist vorläufig nicht möglich.

Noch ist zu bemerken, daß der Körper optisch inaktiv ist. Wenigstens brachten 1·6788 g Substanz, in 100 cm^3 Alkohol gelöst, im 200 mm -Rohr keine meßbare Drehung hervor.

Der Stoff liefert ein Acetylprodukt. Wird derselbe mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat gekocht und die nicht völlig erkaltete Flüssigkeit auf Eis gegossen, so scheidet sich ein gut filtrierbarer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Das Produkt löst sich leicht in Eisessig, Essigester und Benzol, während die Muttersubstanz in Benzol fast unlöslich ist. Versetzt man die Benzollösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und läßt einige Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich das Acetylprodukt als sandiges Pulver aus, das unter dem Mikroskop Drusen von feinen

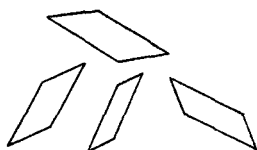


Fig. 3.

Hydnoresinotannolbenzoesäureester *B*,
aus heißem Alkohol oder Aceton mit
Petroläther gefällt.
Vergrößerung: 400.

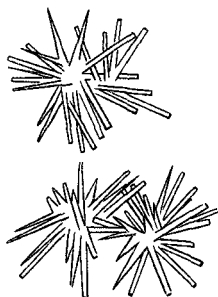


Fig. 4.

Acetylprodukt des Körpers *B*, aus
Alkohol mit Benzin gefällt.
Vergrößerung: 400.

Nadeln und Prismen zeigt (Fig. 4). Der Schmelzpunkt liegt bei 182° (unkorr.). Zersetzung tritt nicht auf.

Analyse: 0·2076 *g* Substanz (vakuumtrocken) ergaben 0·0840 *g* Wasser und 0·5372 *g* Kohlensäure, also H = 4·49%, C = 70·57%.

In 100 Teilen:

	Gefunden	$C_{30}H_{18}O_7(COCH_3)_2$	$C_{30}H_{20}O_7(COCH_3)_2$
H	4·49	4·16	4·49
C	70·57	70·83	70·58

Es sind also zwei Acetylgruppen eingetreten.

Die Substanz *B* liefert auch ein krystallisierendes Nitroprodukt, wenn man sie mit mäßig konzentrierter Salpetersäure

am Wasserbad behandelt. Neben viel Pikrinsäure (siehe oben) erhält man einen hellgelben Körper, der durch heißes Wasser leicht von der Pikrinsäure getrennt werden kann. Dieser Stoff ist in Wasser so gut wie unlöslich, auch in Alkohol recht schwer löslich. Aus Eisessig umkrystallisiert erhält man ihn als ein feines blaßgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop Nadeln und Prismen von einheitlichem Habitus zeigt. Fp. 227° (unkorr.) unter Zersetzung.

Das Auftreten benzoessäurehaltiger Harzstoffe in so beträchtlicher Menge ist sehr auffallend, jedenfalls sind in Pilzen solche Körper bisher noch nicht beobachtet worden.

4. Der heiß bereitete Wasserauszug ist sehr dunkel gefärbt. Man dampft im Vakuum ein, wobei sich noch eine kleine Menge Thelephorsäure abscheidet, filtriert, engt neuerdings ein und versetzt die Lösung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich ein feinpulveriger Niederschlag abscheidet, der filtriert wird.

Dieser Körper ist braun, amorph, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem schwer löslich, die Lösung trübt sich beim Erkalten. Wässriger Alkohol löst ziemlich gut. Die letztere Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig und Kupferacetat in braunen Flocken gefällt, ebenso durch Ätzbaryt. Eisenchlorid färbt die rotbraune Lösung oliv, Kaliumbichromat gibt eine Trübung. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird durch Gelatinelösung gefällt, Eisenchlorid färbt dunkler und erzeugt einen Niederschlag. Auch Lauge löst; aus der alkalischen Flüssigkeit werden durch Säuren braune Flocken gefällt. Die Substanz schmilzt in feuchtem Zustand auf dem Wasserbad zu einer amorphen, schwarzbraunen Masse zusammen. Konzentrierte Salpetersäure wirkt allmählich ein, die Flüssigkeit wird hellgelb und liefert schließlich ein amorphes Nitroprodukt. Der Stoff ist nach allen seinen Eigenschaften ein Phlobaphen.

Das oben erwähnte saure Filtrat wird zur völligen Klärung durch eine Pukall'sche Zelle filtriert und mit viel Alkohol gefällt. Es scheidet sich ein gelblicher, flockiger, schlecht filtrierbarer Niederschlag aus, der mit wässrigem, dann mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Durch Wiederauflösen

in wenig Wasser und neuerliches Fälln mit Alkohol wird der Stoff fast weiß und nahezu aschenfrei erhalten. Man wäscht zuletzt mit Äther und trocknet im Vakuum. Die wässrige Lösung des Körpers wird durch Bleiessig, weniger vollständig durch Bleizucker gefällt, Phosphorwolframsäure erzeugt in salzsaurer Lösung eine Trübung (wie arabisches Gummi). Mit Fehling'scher Lösung entsteht beim Kochen ein flockiger Niederschlag (ohne Reduktion); nach dem Kochen mit etwas Salzsäure reduziert die Substanz stark Fehling'sche Lösung. Mit Jod tritt keine Färbung auf. Es handelt sich also um ein gummiartiges Kohlehydrat.

Von Mineralstoffen findet sich in der Lösung viel Kalium- und Phosphorsäure, wenig Kalk und Magnesia, eine Spur Chlor, etwas Schwefelsäure, fast kein Eisen vor.

III. *Hydnum imbricatum* L.

Das Material stammte ebenfalls aus der Umgebung von Aussee. Seine Menge betrug 450 g.

Diese Spezies, welche eßbar ist, wurde von Uffelmann¹ und Mörner² in bezug auf die Menge und Verdaulichkeit ihrer stickstoffhaltigen Bestandteile untersucht. Sonstige Angaben liegen nicht vor. Im Gegensatz zu der im vorangehenden beschriebenen, naturverwandten Spezies enthält diese Pilzart keine auffälligen chemischen Bestandteile.

1. Petrolätherauszug. Derselbe ist dunkelgefärbt, salbenartig zäh und enthält neben Fett Harzstoffe.

Analyse: 1. 1·5845 g verbrauchen 6·25 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02712 g KOH) zur Neutralisation und weitere 3·75 cm³ derselben Lauge zur Verseifung. Säurezahl 107·28, Verseifungszahl 171·15.

2·7442 g verbrauchen 10·7 cm³ obiger Lauge zur Neutralisation und weitere 6·4 cm³ derselben Lauge zur Verseifung. Säurezahl 105·74, Verseifungszahl 168·99.

Indikator in beiden Fällen Alkaliblauf.

2. 0·362 g Fett wurden mit 25 cm³ Hübl'scher Lösung durch 12 Stunden behandelt, 1 cm³ Jodlösung entsprach 2·8116 cm³ Thiosulfat (Titer desselben 0·01235 g Jod); zurücktitriert mit 43·0 cm³ Thiosulfatlösung. Jodzahl 93·10.

¹ Chem. Zentralblatt (1887), p. 370.

² Ebenda (1886), p. 809.

0·4230 g Fett, 25 cm³ obiger Jodlösung, zurücktitriert mit 38·8 cm³ obiger Thiosulfatlösung. Jodzahl 91·93.

3. 4·3287 g Fett ergaben 0·3912 g unverseifbare Stoffe = 9·04 $\frac{0}{10}$.

Die Fettsäuren sind sehr dunkel gefärbt und enthalten Harzsäuren; ein nicht unbedeutender Anteil derselben ist fest. Für eine genauere Untersuchung reichte die Menge nicht aus. Das Fett ist phosphorsäurehaltig (Lecithin). Der unverseifbare Anteil besteht außer aus einer gelben amorphen Substanz hauptsächlich aus Ergosterin oder ähnlichen Stoffen. Durch Krystallisation aus Essigester erhält man dieselben leicht rein und hübsch krystallisiert. Die Substanz sintert bei 154° und schmilzt klar bei 159°; alle Farbenreaktionen der Phytosterine treten deutlich ein.

2. Ätherauszug. Dieser besteht aus Harz und etwas ergosterinartigen Stoffen. Die letzteren bleiben ungelöst zurück, wenn man die Substanz mit der eben nötigen Menge Alkohol behandelt.

Das Harz, dessen Menge nicht groß ist, zeigt keine Ähnlichkeit mit demjenigen von *Hydnum ferrugineum*. Namentlich ist keine Benzoesäure in demselben nachweisbar. Die braunrote alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgefärbt und teilweise gefällt, Bleizucker und Bleiessig fallen grünlich, ebenso Kupferacetat; alkoholisches Kali gibt eine braune harzige Fällung, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Der größte Teil des Harzes ist in verdünnter Soda löslich. Säuren fällen daraus eine braune klebrige Masse, welche ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

3. Alkoholauszug. Nach Beseitigung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei ein braunes amorphes Pulver zurückbleibt, welches mit Wasser und nach dem Trocknen mit Äther gewaschen wird. Die braunviolette alkoholische Lösung wird durch Alkalien und Ammoniak schmutziggrün gefärbt, auf Säurezusatz wird die Lösung rotbraun. Eisenchlorid färbt dunkelolivgrün, neutrales und basisches Bleiacetat fallen trübgrün, auch Kupferacetat erzeugt einen Niederschlag. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid in dunklen Flocken gefällt, ebenso durch

Kupferacetat. Die Niederschläge mit Bleizucker und Bleiessig sind braun gefärbt. Leimlösung gibt keine Reaktion. Der Körper zeigt also im ganzen die Reaktionen eines Phlobaphens, unterscheidet sich aber durch sein indikatorartiges Verhalten von solchen Stoffen. Er bildet die dunklen Flecken und Zeichnungen auf dem Hut des Pilzes.

Das Filtrat von dem phlobaphenartigen Stoff liefert nach dem Einengen eine reichliche krystallisierte Ausscheidung (etwa 5 bis 6% des lufttrockenen Pilzes). Dieselbe wird abgesaugt und zweimal aus wässrigem Holzgeist umkrystallisiert, wobei sie in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Es liegt Mannit vor. Fp. 166°.

Der wässrige Auszug wurde nicht untersucht.

IV. *Polyporus applanatus* Wallr.

Das Material stammte aus der Gegend von Spielfeld (Mittelsteiermark), seine Menge betrug 1500 g.

Bourquelot¹ hat in dem Pilz ein glykosidspaltendes Ferment gefunden. Sonst ist über die chemischen Bestandteile desselben nichts bekannt.

1. Petrolätherauszug. Derselbe ist seiner Menge nach gering; er bildet eine braungelbe, zähflüssige Masse.

1·869 g verbrauchten zur Neutralisation 2·88 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·03505 g KOH), zur Verseifung im ganzen 7·3 cm³ derselben Lauge; daher Säurezahl 54·00, Verseifungszahl 136·9.

2·809 g verbrauchten zur Neutralisation 4·26 cm³ derselben alkoholischen Lauge und zur Verseifung 11·06 cm³; somit Säurezahl 53·15, Verseifungszahl 138·00. Indikator Alkaliblauf.

4·678 g Fett lieferten 1·5092 g unverseifbare Substanzen, entsprechend 32·26 %.

Der Petrolätherauszug besteht nur zum Teil aus eigentlichen Fettkörpern. Er enthält zunächst, wie die Analyse zeigt, eine relativ große Menge unverseifbarer Stoffe. Dieselben bestehen teils aus amorphen, gelben Produkten, hauptsächlich aber aus einem ergosterinartigen Körper, der sich leicht durch Krystallisation aus Essigester oder Holzgeist reinigen

¹ Bull. de la société mycologique de France, 10, p. 49 (1894).

läßt. Der Körper beginnt bei 154° zu schmelzen, die Schmelze wird erst bei 160° klar. Die Liebermann'sche und die Salkowski'sche Reaktion treten deutlich ein. Es dürfte sich, wie in den früher beschriebenen Fällen, um ein Gemisch zweier einander ähnlicher Stoffe handeln. Auch der verseifbare Anteil enthält neben Fetten noch andere Stoffe, welche harz- oder phlobaphenartiger Natur sind. Wird die Seifenlösung mit Säure zerlegt, so scheiden sich jene Stoffe zusammen mit den Fettsäuren als dunkles, zu Boden sinkendes Pulver ab. In dem sauren Filtrat läßt sich Phosphorsäure (von Lecithin herrührend) nachweisen.

2. Ätherauszug. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus einem braunroten Harz und dem oben beschriebenen ergosterinartigen Körper, welcher wenigstens zum größten Teil, durch Krystallisation aus heißem Essigester von dem Harz getrennt werden kann. Das letztere zeigt keine auffälligen Eigenschaften. Die rotgelbe alkoholische Lösung desselben wird durch Eisenchlorid olivbraun gefärbt; Bleizucker und Bleiessig wie auch Kupferacetat fällen in der Kälte; alkoholische Lauge fällt einen flockigen Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Das Harz löst sich in Sodalösung nur wenig, fast vollständig in wässriger Lauge; aus dieser Lösung werden die sauren Harzkörper durch Mineralsäuren in gelblichen amorphen Flocken gefällt.

3. Alkoholauszug. Wird der nach Beseitigung des Lösungsmittels verbleibende Extrakt mit Wasser behandelt, so erhält man einen in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Rückstand, der im wesentlichen aus einem rotbraun gefärbten, amorphen Körper von charakteristischen Eigenschaften besteht. Zunächst wurde der Stoff zur Reinigung in warmem Aceton gelöst und die filtrierte Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe sehr haltbare Emulsion bildet. Auf Zusatz einiger Tropfen Salz- oder Schwefelsäure wird der Körper jedoch rasch in groben, gut filtrierbaren Flocken abgeschieden. Wird diese Prozedur einige Male wiederholt und der Körper schließlich im Vakuum getrocknet, so wird er als ockerfarbiges, erdiges Pulver erhalten, das in Aceton und Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich ist; die

Lösungen sind tief rotgelb gefärbt. Äther nimmt nur sehr wenig von dem Stoff auf, ebenso Wasser. In heißem Wasser bildet der Körper leicht dunkle, teigartige Klumpen, welche beim Erkalten in eine spröde harte Masse übergehen. Diese liefert nach dem Trocknen und Zerreiben wieder ein rötlichgelbes Pulver. Die Farbe der alkoholischen Lösung wird durch Eisenchlorid nicht merklich verändert; Kaliumbichromat fällt nicht; Bleizucker, Bleiessig und Kupferacetat liefern in der Kälte nur Trübungen, beim Kochen entstehen Niederschläge. Alkalien färben die Lösungen dunkelbraun, Säuren hellen wieder auf. Alkoholisches Kali gibt eine dunkelbraune Fällung. Trotz einiger abweichenden Eigenschaften, wozu besonders das Fehlen der Eisenreaktion zu zählen ist, zeigt der Stoff im ganzen das Verhalten eines Phlobaphens. Darauf weist auch seine Zersetzung durch die Kalischmelze hin. Wird nach vorsichtig durchgeführter Operation die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, so nimmt der letztere eine allerdings geringe Menge einer Substanz auf, welche die Reaktionen des Pyrogallols zeigt: Blaufärbung mit Eisenchlorid, Braunfärbung mit salpetriger Säure, Dunkelfärbung beim Schütteln mit Lauge, momentane starke Reduktion des ammoniakalischen Silbernitrats, Fällbarkeit durch Bleizucker. Krystallisiert konnte der Stoff allerdings nicht erhalten werden, doch war die Menge desselben sehr gering. Die Hauptmenge der verwendeten Substanz ging in der Kalischmelze in braunschwarze, humusartige Stoffe über.

Der, wie oben beschrieben, gereinigte Körper, welcher im getrockneten Zustand ziemlich hygroskopisch ist, wurde analysiert:

1. 0·1962 g Substanz, im Vakuum getrocknet, lieferten bei der Verbrennung 0·0954 g Wasser und 0·4701 g Kohlensäure; daher $H = 5\cdot40\%$, $C = 65\cdot34\%$.

2. 0·2548 g Substanz gaben 0·1274 g Wasser und 0·6114 g Kohlensäure; daher $H = 5\cdot55\%$, $C = 65\cdot44\%$.

Im Mittel: $H = 5\cdot47\%$, $C = 65\cdot39\%$. Diese Zahlen entsprechen der Formel $(C_3H_3O)_x$, welche $H = 5\cdot45\%$ und $C = 65\cdot45\%$ verlangt.

Die Menge des Körpers ist mit Rücksicht darauf, daß die holzigen Pilze überhaupt nur wenig lösliche Stoffe enthalten,

als beträchlich zu bezeichnen und dürfte über 1⁰/₀ des luft-trockenen Materials betragen. Der Stoff bildet einen feinpulverigen ockergelben Überzug, der vermittels einer darunter liegenden Harzschichte an der Oberseite des Pilzhutes festhaftet.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholextraktes, in gebräuchlicher Weise mit Bleizuckerlösung gereinigt und im Vakuum eingedampft, liefert einen blaßgelben Syrup, der auffallenderweise freiwillig nicht krystallisiert. Erst nach dem Einsäen von Anregekrystallen und tagelangem Stehen im Exsikkator wurde eine kleine Menge (einige Hundertelgramme) Mannit erhalten. Auch Traubenzucker ist nur in so geringer Menge vorhanden, daß mit den gebräuchlichen Reaktionen ein sicherer Nachweis desselben nicht möglich war.

4. Der Wasserauszug wird nach dem Einengen im Vakuum mit wenig Salzsäure versetzt, filtriert und sodann mit einem Überschuß von Alkohol gemischt. Es fällt ein Kohlehydrat von wenig charakteristischen Eigenschaften aus, das durch Lösen in Wasser und neuerliches Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Es bildet ein helles amorphes Pulver, dessen Lösung durch Bleizucker getrübt, durch Bleiessig und Ätzbaryt gefällt wird. Jodlösung gibt keine Farbenreaktionen. Nach der Inversion mit Salzsäure reduziert der Stoff deutlich die Fehling'sche Lösung.

Zum Schlusse möchte ich meinem Freunde, Herrn Dr. Karl Rechingen, für die Beschaffung und Bestimmung des untersuchten Pilzmaterials meinen besten Dank aussprechen.
