

# Zur Chemie der höheren Pilze

XII. Mitteilung

## Über *Lenzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1917)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>1</sup> berichte ich über die Resultate, welche die chemische Analyse einiger holzbewohnender Pilzarten geliefert hat.

### 1. *Lenzites sepiaria* Sw.

Der Pilz war im Dezember 1916 auf Fichtenstrünken in Wäldern bei Obergrafendorf gesammelt worden. Die Menge desselben betrug lufttrocken (mit 12% Feuchtigkeit) 400 g.

Petrolätherauszug. Derselbe wog etwa 8 g; er besteht aus einem gelbbraunen fetten Öl, das infolge reichlich vorhandenen Ergosterins bei gewöhnlicher Temperatur salbenartige Konsistenz besitzt. Es wurde nicht näher untersucht.

Ätherauszug. Die Menge desselben ist gering (etwa 4 g); mittels Essigesters läßt sich ein Ergosterin in relativ erheblicher Quantität daraus erhalten; die Mutterlaugen dieser Krystallisation bestehen der Hauptsache nach aus einem harzartigen Körper von gelbroter Farbe, über dessen Eigenschaften Bachmann<sup>1</sup> bereits vor längerer Zeit einige Angaben gemacht hat, die ich bestätigen kann. Das Harz ist löslich

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, Bd. 124, p. 225 (1915).

<sup>2</sup> Programm des Gymnasiums in Plauen, 1886, p. 26.

in Alkohol, Äther, Chloroform und Amylalkohol, wenig in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkeloliv, durch Kaliumbichromat braunrot gefärbt, Blei-, Kupfer- und Kaliumazetat liefern rotbraune Trübungen, Magnesiumazetat eine rote Färbung.

Durch Soda wird das Harz nur teilweise in Lösung gebracht, vollständig dagegen durch verdünnte Laugen; aus diesen Lösungen scheiden sich die Harzsäuren beim Versetzen mit Mineralsäuren in gelben, gut filtrierbaren Flocken ab.

Alkoholischer Auszug. Der nach Beseitigung des Lösungsmittels verbleibende braune Rückstand, dessen Menge beträchtlich ist, wird mit lauwarmem Wasser behandelt und dadurch in einen wasserlöslichen Anteil *A* und einen in Wasser schwer löslichen Anteil *B* zerlegt.

Die Flüssigkeit *A* wird zum dünnen Syrup eingedampft und dieser einen Tag in der Eiskälte stehen gelassen; es scheidet sich eine Krystallisation aus, die abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle 1 bis 2 Mal aus heißem wässrigen Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält schließlich Krystallnadeln vom Fp. 166°, die alle Eigenschaften des Mannits aufweisen, so daß an der Identität des Stoffes nicht gezweifelt werden kann. Ausbeute 0.4 g (also etwa 0.1%).

Aus der Mutterlauge der Mannitkrystallisation scheiden sich nach einigem Stehen große, körnige, wasserhelle Krystalle aus, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es liegt Mykose vor. Die Substanz schmilzt in ihrem Krystallwasser bei 100°, wasserfrei bei 210°, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Die Analyse gibt auf Mykose stimmende Werte.

0.5832 g lufttrockene Substanz, bei 125° zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergibt einen Gewichtsverlust von 0.0551 g. Daher Krystallwasser 9.44%, berechnet 9.52%.

Die getrocknete Substanz, in 25 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, dreht im 200 mm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 24.4° Ventzke = 8.46192 Kreisgrade. Daher  $[\alpha] = 200 \cdot 3^\circ$  gegen 199° der Literatur.

In der Mutterlauge von der Mykose sind nur sehr geringe Mengen Substanz vorhanden; es lassen sich Cholin durch

die Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und Glucose durch die bekannten Reaktionen (Molisch's Reaktion, Phenylhydrazinprobe) nachweisen.

Der in Wasser schwer lösliche Anteil *B*, dessen Menge 40 g, also etwa 10% beträgt, wird mit siedendem 95prozentigem Alkohol behandelt. Man erhält einen sehr schwer löslichen braungefärbten und einen in heißem Alkohol leichter löslichen, gelbroten Körper. Beide Stoffe sind amorph und zeigen phlobaphenartigen Charakter.

Der braungefärbte Körper ist in Alkohol und Azeton auch in der Siedehitze sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Nur Laugen nehmen ihn leicht mit braungrüner Farbe auf; aus diesen Lösungen wird er durch verdünnte Mineralsäuren vollständig gefällt. Die alkoholische Lösung gibt ganz ähnliche Reaktionen wie der unten beschriebene gelbrote Körper, nur sind die Niederschläge dunkler gefärbt. Die Menge des braunen Stoffes ist relativ gering (zirka 1%).

Der gelbrote Körper ist in wasserhaltigem, siedendem Alkohol so leicht löslich, daß die Lösung beim Erkalten gallertartig erstarrt; er löst sich auch leicht in heißem Aceton, wenig in Wasser, Äther und Chloroform, gar nicht in Benzol. Lauge löst mit dunkelolivbrauner Farbe, Säurezusatz stellt die Rotfärbung wieder her und bewirkt zugleich Fällung. Soda verhält sich ähnlich wie Lauge, löst aber nicht vollständig. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser dunkeloliv, durch Bleizucker und Bleiessig erst beim Erwärmen und nicht vollständig in rotbraunen Flocken gefällt; Eisenchlorid färbt dunkelviolettblau, Bichromat gibt nur einen etwas dunkleren Farbenton; Kalzium- und Magnesiumazetat färben dunkler rot ohne Fällung, ebenso ammoniakalisches Silbernitrat, das auch beim Kochen nicht reduziert wird. Der Körper ist stickstofffrei; die heißbereitete wässrige Lösung wird durch Kochsalzgelatine nicht gefällt.

Analyse:

0·2422 g der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz gaben 0·1890 g H<sub>2</sub>O und 0·6097 g CO<sub>2</sub> entsprechend 8·67% H und 68·65% C.

0·2463 g Substanz lieferten 0·1900 g H<sub>2</sub>O und 0·6150 g CO<sub>2</sub> entsprechend 8·57% H und 68·09% C.

Gefunden im Mittel 8·62<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 68·37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C. Diese Zahlen würden der Formel C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub> (mit 8·57<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 68·57<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C<sup>1</sup> genügeleisten.

Die Substanz enthält eine geringe Menge Asche (0·4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), die bei der Berechnung in Abzug gebracht würde.

Glykosidischer Natur scheint der Körper nicht zu sein; wenigstens gelang es nicht bei der Hydrolyse mit Säuren Zuckerbildung nachzuweisen. Die Kalischmelze ergab keine Produkte, deren Identifizierung möglich gewesen wäre. Konzentrierte Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Körper heftig ein und bildet ein blaßgelbes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches Produkt. Kocht man den ursprünglichen Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumazetat, so geht die Substanz in Lösung; beim Eingießen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser erhält man einen pulverigen Körper, der zum Unterschied von der Muttersubstanz in Benzol leicht löslich ist und keine Reaktion mit Eisenchlorid gibt. Da alle Versuche, zu krystallisierenden Abkömmlingen zu gelangen, bisher negative Resultate ergaben, wurde auf ein näheres Studium dieser Verbindungen verzichtet.

Ich möchte bemerken, daß ich derartige gelb- bis braun-gefärbte amorphe Stoffe bereits mehrfach bei Pilzen beobachtet habe, so bei *Polyporus igniarius*, *fomentarius*, *applanatus*, *Pholiota squarrosa* und *Hypholoma fasciculare*. Trotz ihrer äußerlich ähnlichen Eigenschaften scheinen sie doch bisweilen von sehr verschiedener Zusammensetzung zu sein; dies geht z. B. aus den sehr abweichenden Analysendaten hervor, die sich bei dem oben beschriebenen Körper und dem seinerzeit aus *Polyporus applanatus* isolierten Stoff<sup>1</sup> ergeben haben. Doch dürfte es sich wohl in allen Fällen um Körper handeln, die den Phlobaphenen oder den Resinotannolen nahestehen, wenn sie auch nicht in allen Punkten mit ihnen übereinstimmen.

Wässeriger Auszug. Die dunkelgefärbte Lösung wird mit basischem Bleiazetat gefällt. Dabei wird ein dunkelbraun gefärbter Stoff, der eine schwarzgrüne Eisenreaktion gibt, niedergeschlagen. Die Fällung gibt nach der Zersetzung mit

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, Bd. 124, p. 225 (1915).

Schwefelwasserstoff eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die zum dünnen Syrup eingedampft und mit Alkohol gefällt wird. Man erhält gelbliche, klebrige Flocken, die mit starkem Alkohol gewaschen werden; dieselben sind ein Kohlehydrat, das Fehling'sche Lösung nicht direkt, wohl aber nach der leicht erfolgenden Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure reduziert. Die wässrige Lösung gibt keine Jodreaktion, wird durch Ätzbaryt und Bleizucker in der Wärme gefällt und trocknet beim Eindampfen gummiartig ein.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag liefert, nachdem es mit Schwefelwasserstoff entbleit worden ist, eine kleine Menge eines wenig gefärbten Rückstandes, in welchem sich noch Reste des obigen Kohlehydrates, deutlich nachweisbare Cholinmengen und unorganische Bestandteile (hauptsächlich Kalium, daneben wenig Kalzium und etwas Phosphorsäure) vorfinden.

Membransubstanz. Die lederige Gerüstsubstanz, welche die Hauptmenge des Pilzgewichtes ausmacht, wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen; 70 g des mit den oben genannten Lösungsmitteln behandelten Pilzpulvers werden mit 1prozentiger Schwefelsäure im Autoklaven durch 3 Stunden bei etwa 3 Atmosphären Druck behandelt; dabei gehen etwa 65 bis 70% des Materiales in Lösung. Die hellgelbe Flüssigkeit wird mit  $\text{BaCO}_3$  von der Schwefelsäure befreit, filtriert und im Vakuum eingedampft; der zurückbleibende Syrup erstarrt nach mehrtägigem Stehen an feuchter Luft (nicht im Exsikkator) zu einem Krystallbrei; die Krystallisation wird abgesaugt und zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Substanz erweist sich ihren ganzen Eigenschaften nach als Traubenzucker, der das hauptsächlichste Spaltungsprodukt der Membransubstanz darstellt.

Feines Krystallpulver, das unter  $100^\circ$  schmilzt und sodann sein Krystallwasser abgibt; wasserfrei schmilzt die Substanz bei  $145^\circ$ ; löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisiert nur langsam und in sehr kleinen Krystallen; ist schwer löslich in kaltem hochprozentigem Alkohol; schmeckt süß, reduziert stark Fehling'sches Reagens, gibt die Reaktion nach Molisch, die Phenyllosazonreaktion nach Fischer. Die wässrige Lösung zeigt Multirotation.

1845 g getrocknete Substanz, in 25  $cm^3$  Wasser gelöst, zeigte 5 Minuten nach dem Auflösen eine Drehung von  $25.5^\circ$  Veutzke, nach 24stündigem Stehen von  $14.4^\circ$  Veutzke ( $= 4.99392$  Kreisgraden). Daraus berechnet sich  $[\alpha] = 52.70^\circ$  bei  $18^\circ C$ .

Die dicke Mutterlauge der Glukoseabscheidung wird mit etwas Wasser verdünnt und zur Abscheidung gummiartiger Stoffe mit Alkohol versetzt; man gießt von der zähen, am Boden des Gefäßes sich absetzenden Masse ab, verdampft den Alkohol und setzt zu der erkalteten Flüssigkeit eine verdünnte essigsäure Lösung von Phenylhydrazin; es beginnt sofort eine Trübung, nach einigen Stunden hat sich ein ziemlich reichlicher Niederschlag abgesetzt; man saugt ab, wäscht mit warmem Azeton gut nach und krystallisiert aus siedendem Azeton und heißem Wasser (unter Tierkohlezusatz) um. Die völlige Reinigung des übrigens gut krystallisierenden Körpers ist langwierig und verlustreich. Es liegt das Mannosephenylhydrazin vor.

Glitzerndes Krystallpulver von gelblicher Farbe, unter dem Mikroskop rhomboedrische Formen zeigend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Azeton, in den heißen Lösungsmitteln besser löslich, namentlich in siedendem Wasser; in Äther und Benzol fast unlöslich. Der von Fischer angegebene Schmelzpunkt  $195$  bis  $200^\circ$  konnte zwar nicht erreicht werden, doch besteht bezüglich der Identität kein Zweifel, da die Analyse einen gut stimmenden Wert für den Stickstoffgehalt ergab.

0.2100 g Substanz lieferten  $19.9 cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $740 mm$  Druck und  $20^\circ C$ ; daraus berechnet sich  $N = 10.49\%$  gegen  $10.37\%$  der Theorie.

Der dunkel gefärbte Rest der Membransubstanz, der bei der Behandlung mit Schwefelsäure unter Druck nicht in Lösung gegangen war, wird einige Stunden mit rauchender Salzsäure gekocht; man filtriert, dampft ein, nimmt den Rückstand mit heißem Wasser auf und engt nach dem Filtrieren bis auf ein kleines Volumen ein. Es krystallisiert Glucosaminchlorhydrat aus, das, zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, rein erhalten wird. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt etwa  $0.3\%$  der Membransubstanz.

0·1667 g der im Exsikkator über Kalk getrockneten Substanz ergaben 0·1100 g AgCl, daher Cl = 16·31%, berechnet 16·47%.

Der mit Salzsäure ausgekochte und gewaschene Rest gibt noch etwa 4% des ursprünglichen Zellwandgewichtes an 10prozentige Lauge in Form dunkler, humoser Stoffe ab, die aus der alkalischen Lösung durch Säuren flockig gefällt werden; diese Substanzen sind in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol und Ammoniak löslich; die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker und Bleiessig gefällt; die alkalische Lösung wirkt auf Fehling'sches Reagens stark reduzierend.

Auch Pentosane sind in der Gerüstsubstanz enthalten.

5·408 g trockener Gerüstsubstanz gaben nach der Methode von Tollens<sup>1</sup> 0·208 g Phlorogluzide, wovon 0·1167 g in 95prozentigem Alkohol löslich, somit als Methylfuroolphlorogluzide zu betrachten sind. Daraus berechnet sich nach Tollens und Mayer<sup>2</sup> ein Gehalt von ungefähr 1·5% Pentosan und 3·5% Methylpentosan.

## 2. *Panus stypticus* Bull.

Das Material war im Dezember 1916 auf Fichtenstrünken bei Obergrafendorf (N. Ö.) gesammelt worden. Die Menge der lufttrockenen Substanz betrug 170 g.

Petrolätherauszug. Derselbe enthält eine geringe Menge (zirka 2 g) eines braunen fetten Öles, das nicht näher untersucht wurde.

Ätherauszug. Dieser ist braunrot, harzartig. Durch Auflösen in heißem Essigester läßt sich ein beim Verdunsten allmählich auskrystallisierender Körper gewinnen, der seinen Eigenschaften nach (Krystallform, Löslichkeit, Liebermann'sche Reaktion, Probe mit Chloroform und Schwefelsäure) sich als ein Ergosterin erweist. Zur näheren Untersuchung war die Substanzmenge (0·2 g) nicht ausreichend.

Die Hauptmenge des Ätherauszuges ist ein rotbraunes Harz (Ausbeute 12 g); die relativ große Menge desselben ist auffallend, da der Pilz ungefärbt ist. Dieses Harz löst sich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz, ferner in Essigester,

<sup>1</sup> Landwirtsch. Versuchsstationen, 1893, p. 381; Journal für Landwirtschaft, 1900, p. 357.

<sup>2</sup> Journal für Landwirtschaft, 1907, p. 268.

Azeton, Chloroform und Benzol; weiters ist es zum größten Teil in Lauge wie auch in Soda löslich und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren in gelblichen Flocken gefällt. Die gelbrote alkoholische Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig, Kupfer- und Kalziumazetat, nicht durch Magnesiumazetat gefällt. Eisenchlorid färbt dunkler unter Bildung einer Trübung, Bichromat gibt keine Reaktion. Die rotgelbe Lösung des Harzes in Essigsäureanhydrid färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schwarzgrün.

Alkoholauszug. Die nur wenig gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten des Lösungsmittels einen rotgelben Stoff in kleiner Menge ab. Derselbe ist phlobaphenartiger Natur, in Wasser schwer löslich und gibt eine blaue Eisenreaktion. Naumann<sup>1</sup> tut bereits dieses Stoffes Erwähnung.

Das Filtrat scheidet nach dem Einengen eine Krystallisation (0·8 g) ab, die sich als ein Gemisch von Mannit und Mykose erweist. Die Trennung der beiden Körper erfolgte so, wie oben bei *Lenzites* angegeben. Ich begnügte mich mit der Bestimmung der Schmelzpunkte, da bezüglich der Identität der Stoffe kein Zweifel besteht, auch Bourquelot<sup>2</sup> ihr Vorkommen bereits konstatiert hat.

In der Mutterlauge der Mykose sind nur mehr geringe Mengen Substanz enthalten, Cholin und Traubenzucker lassen sich in bekannter Weise nachweisen.

Der Wasserauszug wird eingeengt und liefert bei der fraktionierten Fällung mit Alkohol zwei Kohlehydrate, deren Reaktionen in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt sind:

	I.	II.
95prozentiger Alkohol	fällt leicht in schleimigen, faserigen, am Glase nicht haftenden Massen	fällt nur die sehr konzentrierte Lösung, wobei die Substanz als klebrige, am Glase haftende Masse sich ausscheidet

<sup>1</sup> Dissertation, Dresden 1895, über den Gerbstoff der Pilze.

<sup>2</sup> Bull. de la société mycologique de France, 1892.

	I.	II.
Äther	beim Durchschütteln keine Emulsion	beim Durchschütteln Emulsionsbildung
Bleizucker- lösung	keine Fällung	Fällung
Bleieisiglösung	gallertartige Fällung	flockige Fällung
Kupferazetat (mit oder ohne Ammoniak)	fällt nicht	fällt nicht
Ätzbarytlösung	grob-flockige Fällung	feinflockige Fällung
Eisenchlorid	keine Reaktion	schwache Trübung
Eisenchlorid und Ammoniak	gallertartige, vollständige Fällung	keine Fällung, rote Färbung
Fehling'sche Lösung (in der Kälte)	fällt nicht	fällt nicht
Fehling'sche Lösung (beim Kochen)	wird nicht reduziert	wird nicht reduziert

Die beiden Kohlehydrate entsprechen in ihren Eigenschaften ganz auffällig den von Boudier<sup>1</sup> vor langer Zeit beschriebenen und als Viskosin und Mycetid bezeichneten Substanzen. Freilich ist zu bemerken, daß weder Boudier's noch meine Körper rein sind; auf die Schwierigkeiten, die sich bei der Reindarstellung ergeben, habe ich bereits früher<sup>2</sup> aufmerksam gemacht.

Von unorganischen Bestandteilen finden sich im Wasser viel Kalium, etwas Kalzium, viel Phosphorsäure, deutlich nachweisbare Mengen von Chlor und Schwefelsäure.

Gerüstsubstanz. Bezüglich derselben liegt eine alte Arbeit von Braconnot<sup>3</sup> vor, der bereits ihren Stickstoffgehalt erkannte. Behandelt man die mit indifferenten Lösungsmitteln extrahierte Substanz in gleicher Weise, wie es oben bei

<sup>1</sup> Die Pilze, übersetzt von Husemann, 1867.

<sup>2</sup> Diese Sitzungsberichte, 1906, p. 105.

<sup>3</sup> Annales de chimie 79, p. 256 (1811).

*Lenzites* beschrieben wurde, so erhält man ohne Schwierigkeit Glucosaminchlorhydrat (Ausbeute 0·3 g aus 100 g Trockensubstanz).

0·1250 g trockener Substanz lieferten 0·0837 g AgCl, daher Cl = 16·55%, berechnet 16·47%.

### 3. *Exidia auricula* Judae Fr.

Das Material war auf Holunderstämmen in Aussee (Steiermark) im Sommer 1916 gesammelt worden; die Gewichtsmenge des lufttrockenen Produktes betrug 200 g.

Petrolätherauszug. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem braunen, fetten Öl, das nicht näher untersucht wurde. (Ausbeute 2 g.)

Ätherauszug. Die Menge desselben ist sehr gering; er besteht hauptsächlich aus einem Ergosterin, das aus Alkohol-Essigester gemisch umkrystallisiert, die typischen Eigenschaften dieser Körpergruppe zeigt (Löslichkeit, Farbenreaktionen usw.). Daneben ist noch eine kleine Menge Harz vorhanden. Braconnot<sup>1</sup> fand auch Fumarsäure. Zur Isolierung derselben wären größere Substanzmengen nötig, als mir zur Verfügung standen.

Der Alkoholauszug ist auch fast ganz in Wasser löslich; phlobaphenartige Stoffe sind nicht vorhanden. Nach Beseitigung einer schwer filtrierbaren opalisierenden Trübung wird die wässrige Flüssigkeit eingengt; es scheiden sich Krystalle aus, die abgesaugt und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es liegt Mykose vor, deren Anwesenheit bereits Bourquelot<sup>2</sup> festgestellt hat.

0·5065 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 125° 0·0487 g = 9·61% H<sub>2</sub>O; berechnet 9·52%.

0·4578 g wasserfreie Substanz, in 25 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, drehen bei 15° C. im 200 mm-Rohr um 21·2° Veutzke = 7·35216 Kreisgrade nach rechts; daher  $[\alpha] = +200·7°$ ; in der Literatur wird das spezifische Drehungsvermögen der Mykose mit +199° angegeben.

Sonst konnte im alkoholischen Auszug nur eine kleine Menge Cholin in bekannter Weise nachgewiesen werden.

<sup>1</sup> Annales de chimie 79, p. 256 (1811) und 87, p. 249 (1812).

<sup>2</sup> Bull. de la société mycologique de France 1892.

Wasserauszug. Bei Behandlung mit Wasser quillt der trockene Pilz ganz außerordentlich stark auf, wobei er sein 11 bis 12faches Gewicht an Wasser aufnimmt und eine dementsprechende Volumsvermehrung erfährt. In kaltes Wasser geht nicht viel Substanz, mehr bei anhaltendem Kochen. Wird die so erhaltene Lösung eingeengt und mit Alkohol gefällt, so erhält man eine fädig-schleimige Ausscheidung, die nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen eine gelbliche, spröde, völlig amorphe Masse bildet. In diesem Zustand ist sie auch in heißem Wasser nur schwer löslich, die Lösung gibt alle Reaktionen des Boudier'schen Viskosins (s. oben bei *Panus*). Die Rohausscheidung ist ziemlich aschenreich, durch Wiederauflösen, Zusatz von Salzsäure und neuerliche Fällung mit Alkohol läßt sich die Hauptmenge der mineralischen Verunreinigungen beseitigen. Reichlicher als durch bloßes Kochen läßt sich das Kohlehydrat durch Behandlung des Materials mit Wasser unter Druck (3 Stunden bei 3 Atmosphären) in Lösung bringen. Man filtriert heiß und verfährt wie oben.

Die Fähigkeit des Körpers, viskose Lösungen zu bilden, ist sehr groß, eine 2prozentige Lösung fließt bei 15° schon äußerst langsam; hingegen ist die Neigung zur Gelbildung nicht hervorragend. Die Hydrolyse des Körpers läßt sich am schnellsten in der Weise bewerkstelligen, daß man ihn mit 1prozentiger Schwefelsäure im Druckkessel durch einige Stunden bei 2 bis 3 Atmosphären Druck behandelt; man filtriert von einer geringen Menge ungelöster Substanz ab, neutralisiert mit  $\text{BaCO}_3$ , filtriert neuerdings und dampft im Vakuum zum dünnen Syrup ein; nun versetzt man mit dem 1 bis 2fachen Volumen Alkohol, wobei sich dextrinartige Stoffe ausscheiden; dieselben sind in wässriger Lösung durch Bleizucker, Bleiessig, Kupferacetat, Ätzbaryt und Fehling'sche Lösung (unvollständig) fällbar und reduzieren das letztgenannte Reagens beim Kochen.

Nach Beseitigung dieser Körper wird der Alkohol verdunstet. Ein Teil des zurückbleibenden Syrups wird mit Traubenzuckerkrystallen geimpft und längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Wochen tritt eine geringe Krystallisation

von Traubenzucker auf; doch ist dieser Stoff jedenfalls nur ein nebensächliches Produkt der Hydrolyse.

Ein anderer Teil des Syrups wird in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt; nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages, der bald sehr reichlich wird; nach 24 Stunden wird derselbe abgesaugt, mit Azeton gewaschen und aus siedendem Wasser (unter Tierkohlezusatz) umkrystallisiert.

Die Reinigung des Körpers ist trotz seiner guten Krystallisationsfähigkeit ziemlich mühsam und verlustreich. Es liegt das Mannosephenylhydrazon vor.

0·2090 g trockener Substanz ergaben 20·4 cm<sup>3</sup> feuchten N bei 24° C. und 753 mm Druck; daher N = 10·68%; berechnet 10·37%.

Ein anderer Teil des Syrups (oder auch des Pilzschleims selbst) wird mit Salpetersäure auf dem Wasserbad behandelt; nach dem Eindampfen erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation; dieselbe erweist sich ihren ganzen Eigenschaften nach als Oxalsäure.

0·515 g Substanz wurden in Wasser gelöst, als Kalksalz gefällt, dieses gewaschen, getrocknet und darin das Kalzium bestimmt; gefunden 0·2305 g CaO = 44·75%, berechnet 44·44%.

Schleimsäurebildung war nicht zu konstatieren.

Aus diesen Resultaten folgt, daß das wesentliche Spaltungsprodukt des Pilzschleims Mannose ist und daß daher derselbe als ein Mannan zu betrachten ist.

Außer der Schleims substanz finden sich im Wasserauszug nur geringe Mengen anderer Stoffe, besonders Kaliumphosphat.

Aus der Membransubstanz, die nach der Behandlung des Pilzes mit Wasser unter Druck ungelöst zurückbleibt und deren relative Menge nur gering ist, kann man in der bereits mehrfach erwähnten Weise Glucosaminchlorhydrat ohne Schwierigkeit, freilich nur in sehr geringer Menge gewinnen.

0·0650 g Substanz gaben 0·0433 g AgCl, entsprechend 16·53% Cl; berechnet 16·47%.