

Zur Chemie der höheren Pilze

XIII. Mitteilung

Über *Scleroderma vulgare* Fr. und *Polysaccum crassipes* DC.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1918)

Im folgenden berichte ich über die chemische Zusammensetzung zweier Pilze aus der Abteilung der Gasteromyceten, einer Pilzgruppe, die ich im Verlauf meiner Untersuchungen bisher noch nicht in Betracht gezogen hatte.

1. *Scleroderma vulgare* Fr.

Das Material war im Sommer 1917 in Haßbach (Niederösterreich) gesammelt worden. Es waren halbreife Exemplare mit noch fester, blauschwarzer Gleba. Das Gewicht betrug im lufttrockenen Zustand 730 g.

Über diesen Pilz liegen bereits einzelne chemische Angaben von Bourquelot,¹ Bertrand² und Naumann³ vor, die sich der Reihe nach auf das Vorkommen von Mannit, Oxydasen und Gerbstoff beziehen.

¹ Bulletin de la société mycologique de France, VII (1891). Journal de pharmacie et de chimie (6), 4; chem. Zentralbl. 1906. II.

² Bull. de la soc. mycol. de France, XII (1896).

³ Über den Gerbstoff der Pilze. Dissertation, Dresden, 1895.

Der Petrolätherauszug, dessen Menge etwa 2% des lufttrockenen Materials ausmacht, bildet eine sehr zähflüssige, tiefrotbraune Masse.

2·7256 g dieses Rohfettes verbrauchten zur Neutralisation 6·78 cm^3 alkoholische Lauge (1 $cm^3 = 0·02768$ g KOH) und weiters zur Verseifung 7·43 cm^3 derselben Lauge. Indikator: Alkaliblauf. Daher Säurezahl 68·9, Verseifungszahl 144·3. 8·9947 g lieferten 2·4520 g unverseifbare Anteile, somit 27·26%.

Der unverseifbare Anteil ist rotbraun, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Durch Behandlung mit Essigester läßt er sich in einen krystallisierenden und in einen amorphen Anteil trennen; der erstere (die Hauptmenge) besteht aus Stoffen der Ergosteringruppe, die übrigens im Ätherextrakt reichlicher enthalten sind; der amorphe ist ein hellbraunes indifferentes Harz, das in Essigester, Benzol, Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Die nach der Verseifung aus der wässerigen Flüssigkeit durch Säurezusatz abgeschiedenen Fettsäuren sind flüssig, enthalten anscheinend auch noch Harzsäuren, für eine nähere Untersuchung reichte das Material nicht aus. In der Unterlauge finden sich kleine Mengen von Glycerin und Phosphorsäure (aus Lecithin).

Der Ätherauszug wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit heißem Wasser behandelt, der filtrierte und eingeeengte Wasserauszug neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers einen Stoff, der sich als Fumarsäure erwies: farblose Krystalle, beim Erhitzen sich verflüchtigend, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, von saurer Reaktion, Barium- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich. Das letztere wurde analysiert.

0·1423 g, bei 130° getrocknet, ergaben beim Glühen 0·0640 g CuO, entsprechend 35·93% Cu; berechnet für $C_4H_2O_4Cu$ 35·81%.

Die Hauptmenge des Ätherauszuges ist in Wasser unlöslich. Man löst die im Exsikkator getrocknete Substanz in heißem Holzgeist oder Essigester und läßt erkalten. In Lösung bleibt ein tiefbraunes Harz, dessen alkoholische Lösung durch Blei- und Kupferacetat gefällt, durch alkoholische Lauge

getrübt, durch Eisenchlorid dunkler gefärbt wird. Das feste Harz löst sich in Aceton nur teilweise, vollkommen in Schwefelkohlenstoff. Der aus Holzgeist krystallisiert abgeschiedene Anteil besteht aus einem Gemisch von Körpern, welche die Hesse-Salkowski'sche und Liebermann'sche Reaktion in typischer Weise zeigen, auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Krystallgestalt zweifellos als Ergosterine charakterisiert sind. Zu ihrer Trennung wurde so verfahren, wie es seinerzeit beim Fliegenpilz¹ beschrieben wurde. Da das Gemisch in Äther und Chloroform vollständig löslich war, konnte ein zerebrosidartiger Stoff, wie sie sonst mehrfach in derartigen Körpergemischen gefunden wurden,² nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein. Daher wurde das vorher mittels Tierkohle gereinigte Gemisch, das eine Schmelzlinie von 145 bis 160° aufwies, der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterzogen; durch wiederholtes Auflösen in siedendem 90prozentigen Alkohol, Abkühlen auf 30 bis 40° und Abfiltrieren der Ausscheidung in einem auf der letztgenannten Temperatur gehaltenen Warmwassertrichter war es wohl möglich, einen sehr gut krystallisierenden, schwerer löslichen und einen weniger deutlich krystallisierenden, leichter löslichen Anteil voneinander zu trennen, doch gelang es nicht, auf diesem Wege zu Körpern mit einigermaßen scharfem und konstantem Schmelzpunkt zu gelangen, ebenso wenig als Äther, Essigester, Benzol-Alkohol oder Chloroform-Alkohol zur Fraktionierung verwendet wurden. Ein Versuch, die Essigsäureester durch Krystallisation zu trennen, mußte schließlich wegen Materialmangels aufgegeben werden; die vom Anfang an verfügbare Substanzmenge betrug nämlich bloß 14 g, wovon ein großer Teil schon für die vorausgehenden Versuche verwendet worden war.

Der Alkoholauszug lieferte nach dem Einengen eine erhebliche Krystallisation, die abgesaugt und dreimal aus siedendem wässerigen Holzgeist umkrystallisiert wurde. Die

¹ Diese Akad. Berichte, Bd. CXIX (1910).

² Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, 1905; Zellner, ebenda, 1910.

Ausbeute betrug 13 g; der Schmelzpunkt des Stoffes liegt bei 166°. Die Analyse zeigt, daß es sich um Mannit handelt.

0·1569 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0·1095 g H₂O und 0·2256 g CO₂, daher H = 7·75% und C = 39·21%; berechnet für C₆H₁₄O₆ H = 7·69% und C = 39·56%.

Die von der Rohausscheidung des Mannits sowie von seinen Reinigungskrystallisationen abgelaufenen Mutterlaugen wurden auf Harnstoff untersucht, da Bamberger¹ in dem systematisch nahestehenden *Lycoperdon Bovista* diesen Körper gefunden hat. Doch konnte derselbe im *Scleroderma* nicht nachgewiesen werden. Schließlich wurden die Flüssigkeiten vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei ein phlobaphenartiger Stoff, wie ich solche schon öfter als bei Pilzen vorkommend erwähnt habe, ungelöst bleibt. Derselbe ist löslich in wässrigem Aceton und in Laugen, aus letzteren durch Säuren in braunen Flocken fällbar. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig und Kaliumbichromat gefällt, Eisenchlorid gibt eine dunkelolivbraune Färbung.

Die oben erwähnte wässrige Lösung wird mit Bleiessig gefällt, diese Fällung enthält neben kleinen Mengen Fumarsäure hauptsächlich amorphe Kohlehydrate. Das Filtrat wird nach Entbleiung mit Schwefelwasserstoff am Wasserbad eingeeengt. Aus einem Teil dieser Lösung habe ich in bekannter Weise das Glukosephenylosazon mit seinen charakteristischen Eigenschaften dargestellt (Schmelzpunkt 204°). Die Menge des so nachweisbaren Traubenzuckers ist gering.

Die Hauptmenge der Lösung wurde mit möglichst neutralem Hg(NO₃)₂ gefällt, der ziemlich reichliche Niederschlag filtriert, gewaschen, mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, mit Ammoniak neutralisiert und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand ist amorph und hygroskopisch; er zeigt die Strecker'sche Reaktion² beim Eindampfen

¹ Sitzungsberichte der Kais. Akad., Bd. 112 (1903), p. 218, und Bd. 114 (1905), p. 643.

² Liebig's Annalen. 108, 146.

mit Salpetersäure und Befeuchten des Rückstandes mit Lauge. Silbernitrat fällt aus schwach saurer Lösung einen flockigen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Rotes Blutlaugensalz und Kaliumbichromat fallen nicht. Tyrosinreaktionen zeigt der Stoff nicht; der Purinreihe scheint er auch nicht anzugehören. Da er durch Sublimatlösung noch in ziemlich großer Verdünnung gefällt wird, habe ich die sirupöse Substanz in Wasser gelöst, mit konzentrierter Sublimatlösung gefällt, filtriert, gewaschen, mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und vorsichtig eingedampft. Auch die so gereinigte Substanz ist amorph und liefert kein krystallisierendes Platindoppelsalz; mit starker Lauge erhitzt, bildet sie basische, ammoniakalisch riechende Dämpfe. Es scheint hier ein spezifischer Körper vorzuliegen; das Vorhandensein eines solchen stünde in Übereinstimmung mit den Angaben der Botaniker, die den Pilz meist als schädlich oder verdächtig bezeichnen.

Das Filtrat von dem oben erwähnten Quecksilbernitratniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, mit Lauge nahezu neutralisiert und mit Kaliumquecksilberjodid versetzt. Es fällt ein krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der gewaschen und noch feucht mit Silberoxyd verrieben wird. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff, neutralisiert nach neuerlicher Filtration mit Salzsäure und dampft ein; hierauf versetzt man mit Platinchlorid und krystallisiert das sich ausscheidende Platindoppelsalz aus wässrigem Alkohol um. Es bildet mikroskopische, gut ausgebildete Oktaeder. Auch die übrigen Eigenschaften weisen darauf hin, daß Cholin vorliegt.

0·0656 g im Vakuum getrocknete Substanz lieferten beim Glühen 0·0210 g Platin, entsprechend 32·01% Pt; berechnet für $(C_8H_{14}NOCl)_2PtCl_2$ 31·65%.

Der Wasserauszug des Pilzes ist dunkelbraun gefärbt. Nach dem Eindampfen wird durch Alkohol ein fädig-gallertiger Niederschlag gefällt, der alle Eigenschaften des Viskosins¹

¹ Monatshefte, 38. Bd. (1917) p. 327.

zeigt: fällbar durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker, auch fällbar durch Eisenchlorid und Ammoniak, nach dem Trocknen in Wasser nur wenig löslich, sondern bloß quellend, durch Kochen mit verdünnten Säuren nur langsam verzuckerbar. Der Körper wurde, wie an anderer Stelle¹ beschrieben, mit einprozentiger Schwefelsäure unter Druck aufgeschlossen und aus dem Reaktionsprodukt das Mannosephenylhydrazon dargestellt, das nach einigen Krystallisationen unter Zuhilfenahme von Tierkohle rein erhalten wurde.

Sonst fanden sich im Wasserauszug außer dem oben erwähnten phlobaphenartigen Körper nur noch reichliche Mengen von Kaliumphosphat.

In einem kalt bereiteten Wasserauszug des Pilzes wurde auf Fermente geprüft. Doch ließen sich nach der früher² beschriebenen Art und Weise weder Invertasen noch Diastasen nachweisen.

2. *Polysaccum crassipes* DC.

Dieser sonst seltene Pilz wurde in größerer Menge im Sommer 1917 bei Haßbach (Niederösterreich), wo er in Quarzsandgruben häufig auftrat, im reifen Zustande gesammelt. Das lufttrockene Material wog 1300 g.

Eine sehr nahe verwandte Art, *Polysaccum pisocarpium* Fr., ist von Fritsch³ vor längerer Zeit untersucht worden. Ich komme auf diese Arbeit weiter unten zurück.

Der Petrolätherauszug ist tiefrotbraun gefärbt, zähflüssig, reich an unverseifbaren Bestandteilen.

2·041 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 4·9 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·027805 g KOH) und weiters zur Verseifung 5·5 cm³ derselben Lauge. Daher Säurezahl: 66·8, Verseifungszahl 141·7.
5·323 g lieferten 1·657 g Unverseifbares, gleich 31·13⁰/₁₀.

Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren sind dickflüssig. In der Unterlauge findet sich reichlich Phosphorsäure

¹ Monatshefte 38. Bd. (1917) p. 320.

² Sitzungsberichte der Kais. Akad., Bd. 119 (1910), p. 452.

³ Archiv der Pharmazie, 227 (1889), p. 193.

(von Lecithin herrührend). Das Unverseifbare besteht einerseits aus Ergosterinen, andererseits aus einem rotbraunen, harzartigen Körper.

Der Ätherauszug wurde zunächst mit heißem Wasser behandelt, doch ließ sich das Vorhandensein von Fumarsäure nicht mit Sicherheit feststellen. Der braune, in Wasser unlösliche, krystallisierbare Teil wurde nach dem Trocknen mit Holzgeist verrieben und abgesaugt, um die Hauptmenge der dunklen Verunreinigungen zu beseitigen. Die Substanz wurde sodann einige Male aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, die Krystallisationen jedesmal mit kaltem Petroläther verrieben und nochmals abgesaugt, wodurch sie schließlich weiß erhalten wurden. Es handelt sich wieder um ein Gemisch von Ergosterinen, das, im Kapillarrohr erhitzt, bei 145° zu sintern beginnt und bei 155° der Hauptmenge nach schmilzt; doch wird die Schmelze erst oberhalb 160° vollkommen klar. Ein zerebrosidartiger Stoff ist nicht nachweisbar.

Der Alkoholauszug enthält große Mengen eines amorphen, dunkelbraunen Körpers, der sich bei Beseitigung des Lösungsmittels in dichten klumpigen Massen abscheidet. Der gesamte Rückstand wird mit kaltem Wasser gut verrieben und filtriert, wodurch man ein Filtrat *A* und einen Niederschlag *B* erhält. Das Filtrat *A* wird mit Bleizuckerlösung von dem in Lösung gegangenen Anteil des braunen Stoffes befreit, mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft; die Menge der darin enthaltenen Stoffe ist gering; in relativ größerer Quantität konnte Traubenzucker (durch Darstellung des Phenylosazons, die Reaktion von Molisch und Reduktion der Fehling'schen Lösung), ferner Cholin (durch die Kaliumquecksilberjodidfällung) sowie Kalium und Phosphorsäure neben wenig Kalk und Schwefelsäure nachgewiesen werden. Merkwürdigerweise fand sich weder Mannit noch Mykose vor, ein Fall, der ganz vereinzelt dasteht.

Der braune Niederschlag *B*, dessen Menge sehr beträchtlich ist, wurde zur Reinigung in Aceton unter möglichst geringem Wasserzusatz gelöst, filtriert und dann der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert, wobei sich der Körper

beim Erkalten in ziemlich gut filtrierbarem Zustande abscheidet. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt, wobei sich die Farbe nicht wesentlich ändert. Es liegt hier ein singulärer Stoff von eigentümlicher Beschaffenheit vor; es ist ein typisches, mit Wasser stark quellendes Kolloid, das in kaltem Wasser schwerer, in heißem leicht löslich ist; die Farbe dieser Lösung ist ein grünstichiges Braun; in wasserhaltigem Holzgeist, Alkohol und Aceton ist der Stoff leicht löslich (mit rotbrauner Farbe). Die sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nehmen wenig oder nichts davon auf. Kapillaranalytisch in wässriger und alkoholischer Lösung geprüft, erweist sich der Körper als einheitlich. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird durch verdünnte Mineralsäuren fast vollständig gefällt, nicht aber durch Essigsäure; ebenso fällen Silber- und Wismutnitrat, Bleiacetat, Eisen- und Zinnchlorid fast vollständig, weniger vollkommen Kupferacetat, Chromchlorid, Alaun, noch weniger Barium- und Calciumchlorid; Quecksilber- und Magnesiumchlorid fällen gar nicht. Sämtliche Niederschläge sind in verschiedenen Tönen braun gefärbt. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß der Körper ein Salz darstellt, und zwar handelt es sich um ein Kalisalz; außerdem scheint aber auch Ammonium vorhanden zu sein; der Stoff enthält nämlich Stickstoff in Form von Ammoniak, was daraus hervorgeht, daß sowohl aus der wässrigen wie aus der durch Fällung mit Mineralsäure von der Hauptmenge der Farbstoffsäure befreiten Lösung beim Erwärmen mit Magnesiumoxyd Ammoniak entwickelt wird. Daß ein Ammoniumsalz als Verunreinigung vorhanden sei, ist wohl wenig wahrscheinlich, um so weniger, als der Stickstoffgehalt während der Reinigung ansteigt (von 0.63% bei der Rohausscheidung auf 0.85% beim gereinigten Produkt). Der Stoff stellt jedoch ein saures Salz dar; denn einerseits ist er in fixen Alkalien und Ammoniak sowie in deren Carbonatlösungen leichter löslich als in Wasser, andererseits erhält man aus schwach ammoniakalischer Lösung ein Silbersalz von weit höherem Silbergehalt als aus neutraler.

Weiters zeigt der Stoff eine Reihe von Eigenschaften, die ihn in die Nähe der Gerbstoffe rücken: er läßt sich noch

aus ziemlich verdünnter Lösung mit Chlornatrium aussalzen, wird gefällt durch Kochsalz-Gelatinelösung, langsamer durch Hautpulver (in schwach essigsaurer Lösung jedoch rasch und vollständig), ferner durch Bromwasser; hingegen gibt er keine ausgesprochene Eisenreaktion und wird durch Bichromat nicht gefällt. Weder die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Kalischmelze noch die trockene Destillation führten zu krystallisierenden oder sonstwie näher charakterisierbaren Verbindungen; das eine ergab sich aus diesen Versuchen, daß der Körper weder vom Pyrogallol noch vom Brenzkatechin sich ableitet. Die Annahme von Fritsch (siehe oben), daß es sich um einen Abkömmling des Anthra- oder Naphtochinons handelt, erscheint mir durch das bisher gewonnene Tatsachenmaterial nicht hinreichend begründet.

Endlich ist noch zu bemerken, daß sowohl das native Kalisalz, wie auch die daraus hergestellte Säure bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure einen Zucker liefert, der durch die Phenylsazonbildung und die Reaktion von Molisch wohl nur in kleiner Menge, aber doch mit voller Bestimmtheit nachgewiesen wurde. Bei dem hohen Adsorptionsvermögen der Kolloide ist es nun wohl möglich, daß dieser Zucker bloß eine hartnäckig festgehaltene Verunreinigung darstellt, andererseits könnte derselbe trotz des Umstandes, daß er nur in sehr geringer Menge nachweisbar ist, in glykosidischer Bindung einen essentiellen Bestandteil des Farbstoffes bilden, ähnlich wie beim Tannin, dessen Zuckergehalt lange Zeit ganz übersehen worden war.

Der, wie oben angegeben, gereinigte Farbstoff wurde analysiert.

0·2545 g bei 100° getrockneter Substanz (mit einem Gemenge von PbCrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gemischt) lieferten bei der Verbrennung 0·1025 g H_2O und 0·5277 g CO_2 , somit $\text{H} = 4·47\%$, $\text{C} = 56·54\%$.

0·1818 g ergaben 0·0726 g H_2O und 0·3773 g CO_2 , entsprechend $\text{H} = 4·44\%$, $\text{C} = 56·60\%$.

0·4750 g Substanz gaben 0·0768 g K_2SO_4 , daher $\text{K} = 7·25\%$.

0·3960 g Substanz lieferten nach der Extraktaschenmethode 0·0520 g K_2CO_3 , daher $\text{K} = 7·42\%$.

0·5400 g Substanz (von einer anderen Darstellung herrührend) gaben 0·0838 g K_2SO_4 , somit $\text{K} = 6·95\%$.

0·9863 g Substanz lieferten, mit frisch geglühter Magnesia destilliert, eine Ammoniakmenge, zu deren Neutralisation $3\cdot0\text{ cm}^3$ Schwefelsäure ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot00281\text{ g N}$) erforderlich waren; daher $N = 0\cdot85\%$.

Aus dem Salz wurde nun die freie Säure in derselben Art bereitet, wie dies seinerzeit Fritsch getan hat; man löst in heißem Wasser und fällt nach dem Erkalten mit Salz- oder Schwefelsäure in geringem Überschuß. Die Fällung setzt sich gut ab, wird filtriert, sorgfältig gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Zur Reinigung löst man in Aceton oder Alkohol und destilliert den größten Teil des Lösungsmittels ab, wobei sich die Säure in dunklen Massen abscheidet, die wieder auf Tonplatten von der Mutterlauge befreit werden. In diesem Zustand hat Fritsch die Säure nach dem Trocknen bei 100° analysiert und im Mittel von zwei gut stimmenden Analysen $H = 4\cdot17\%$ und $C = 62\cdot22\%$ gefunden. Jedoch enthält der Körper noch mehrere Prozente Mineralstoffe. Um ihn von diesen wenigstens größtenteils zu befreien, löst man ihn in siedendem Essigester, der allerdings nicht viel davon aufnimmt, und fällt nach teilweiser Beseitigung des Lösungsmittels mit Petroläther. Eine wesentliche Änderung der rötlichbraunen Farbe des Stoffes findet dabei nicht statt. Die Eigenschaften stimmen mit den von Fritsch angegebenen überein. Kapillaranalytisch untersucht, erweist sich der Stoff als einheitlich.

0·2011 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben $0\cdot0814\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot4550\text{ g CO}_2$, also $H = 4\cdot49\%$, $C = 61\cdot70\%$.

Aus der Analyse des Salzes würde sich für die freie Säure $H = 4\cdot83\%$ und $C = 61\cdot51\%$ berechnen. Diese Zahlen stimmen untereinander und mit den von Fritsch angegebenen hinlänglich überein, wenn man berücksichtigt, daß es sich durchwegs um amorphe Stoffe handelt.

Da die native Substanz, wie oben erwähnt, eine große Zahl von schwerlöslichen Salzen liefert, so wurde versucht, einige derselben in analysenreinem Zustand herzustellen. Doch ergaben sich hierbei große Schwierigkeiten, da diese kolloidalen Niederschläge hartnäckig beträchtliche Mengen der betreffenden Fällungsmittel durch Adsorption festhalten. Nach vielen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als

das brauchbarste: man löst die ursprüngliche Substanz in heißem Wasser und fällt nach der Filtration, die nur sehr langsam vonstatten geht, mit der Lösung des betreffenden mineral-sauren (nicht essigsaurer) Metallsalzes. Der gut filtrierbare Niederschlag wird gründlich gewaschen, zwischen Filtrierpapier und sodann auf Tonplatten getrocknet; die getrocknete Masse wird sodann neuerdings mit kaltem Wasser verrieben, neuerlich filtriert und auf Tonplatten getrocknet. In dieser Weise wurde das Silbersalz, das luft- und lichtbeständig ist, wie auch das Kupfersalz dargestellt. Das erstere bildet ein rotbraunes,¹ das letztere ein nahezu schwarzes amorphes Pulver.

0·4043 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergaben 0·0933 g Ag, entsprechend 23·07%.

0·1430 g des bei 100° getrockneten Kupfersalzes lieferten 0·0150 g CuO, entsprechend 8·38% Cu.

Diese Zahlen machen es sehr wahrscheinlich, daß die ursprüngliche Verbindung, wie bereits oben erwähnt, an basischen Bestandteilen außer Kalium auch Ammonium enthält, und zwar auf drei Äquivalente Kalium ein Äquivalent Ammonium. Diese Annahme, die sich aus den Analysenzahlen des nativen Stoffes ergibt, wird durch die Zusammensetzung der oben genannten Salze insofern bestätigt, als deren Metallgehalt nicht dem Kaliumgehalt der nativen Substanz äquivalent ist, sondern höher liegt, und zwar annähernd um so viel, als dem gefundenen Ammoniumgehalt entspricht, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt:

	Metallgehalt der Salze (in Prozenten)		
	berechnet unter der Annahme, daß bloß das K der ursprünglichen Substanz durch Metall ersetzt wird	berechnet unter der Annahme, daß K und NH ₄ der ursprünglichen Substanz durch Metall ersetzt wird	gefunden
Ag	17·68	22·40	23·07
Cu	5·96	7·84	8·38

¹ Das oben erwähnte, mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällte Silbersalz zeigt in trockenem Zustand grünen, metallischen Oberflächenglanz, ähnlich wie Methylviolett; es ist lichtempfindlich.

Aus dem bisher gewonnenen Versuchsmaterial geht somit hervor, daß der braune Farbstoff des Pilzes das saure Kaliumammoniumsalz eines möglicherweise glykosidischen Farbstoffes darstellt.

Es ist noch zu bemerken, daß der Körper auch im feuchten Zustand sich nicht oxydiert, daß er ohne Schädigung bei 100° getrocknet werden kann, ammoniakalisches Silbernitrat auch beim Erhitzen nicht reduziert, hingegen eine schwache Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung äußert. Somit wird weder das Salz noch die Säure leicht oxydiert. In alkalischer Lösung scheint der Körper aber doch allmählich eine durch Oxydation oder Hydrolyse verursachte, äußerlich nicht ins Auge fallende Veränderung zu erleiden. Ich habe nämlich in der Absicht, das Herstellungsverfahren der Farbstoffsäure abzukürzen, eine Partie des Pilzes mit kalter Soda-lösung extrahiert, die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und den ausgeschiedenen Farbstoff, wie oben angegeben, weiter behandelt. Das so erhaltene Produkt erwies sich aber, nach der Reinigung kapillaranalytisch geprüft, als nicht einheitlich. Die Substanz wurde mit siedendem wasserfreien Aceton extrahiert, wobei ein Teil in Lösung ging. Diese Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, der ausfallende dunkle Niederschlag filtriert und das Filtrat durch Destillation vom größten Teile des Lösungsmittels befreit. Der nun wesentlich heller gefärbte Rückstand wurde in Essigester gelöst und diese Lösung nach der Filtration mit Petroläther gefällt. Nun erhält man ein hellziegelrotes Pulver, dessen Farbnuance bei Wiederholung der genannten Prozeduren sich nicht weiter ändert. Der Körper ist amorph; sein Aschengehalt ist minimal. Die Analyse zeigt keinen auffallenden Unterschied gegenüber der ursprünglichen Säure.

0·1876 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·0780 g H₂O und 0·4222 g CO₂, daher H = 4·61% und C = 61·37%.

Der Stoff ähnelt in vieler Hinsicht den Pilzphlobaphenen, derer ich bereits früher mehrfach Erwähnung getan habe.¹

¹ Monatshefte, 38. Bd. (1917), p. 322.

Der gelbrote Körper bildet nur den geringeren Teil des oben erwähnten Substanzgemisches. Die Hauptmenge desselben, die in wasserfreiem Aceton und Essigester nur schwer löslich und ziemlich reich an Mineralbestandteilen ist, besteht dem Anschein nach aus unveränderter Farbstoffsäure sowie aus dunkelbraunen Stoffen, welche wahrscheinlich Oxydationsprodukte der ersteren darstellen. Die Analyse der ursprünglich für einheitlich gehaltenen Substanz ergab für den Kohlenstoff Werte von 58 bis 59%, für den Wasserstoff von 4.1 bis 4.2%.

Der Wasserauszug des Pilzes bot nichts Bemerkenswertes dar. Außer Mineralstoffen fand sich dasselbe oder ein sehr ähnliches Kohlehydrat vor wie bei *Scleroderma*. Wie bei dem letztgenannten Pilz konnten auch hier im kalt bereiteten Wasserauszug keine Fermente (Invertase, Maltase, Diastase) festgestellt werden.
