

# Zur Chemie der höheren Pilze

XIV. Mitteilung

Über *Lactarius rufus* Scopol., *Lactarius pallidus* Pers. und *Polyporus hispidus* Fr.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

Die folgenden Ausführungen schließen sich an meine früheren Untersuchungen<sup>1</sup> über die chemische Zusammensetzung der Pilze an.

## 1. *Lactarius rufus* Scopol.

Das Material war im Sommer 1919 bei Mürzzuschlag in Steiermark gesammelt worden und wog im lufttrockenen Zustande 180 g.

Der Petrolätherauszug ist wenig gefärbt, salbenartig fest und besteht zum größten Teile aus freien Fettsäuren. Das Rohfett wurde verseift, die Seife nach dem Ausschütteln mit Äther durch Säure zerlegt, die ausgeschiedenen Fettsäuren auf Tonplatten von den ungesättigten Säuren befreit und die festen Säuren aus Petroläther und Holzgeist umkrystallisiert. Sobald das Produkt farblos ausfiel, wurde die Fraktionierung mit Magnesiumacetat durchgeführt. Doch zeigte sich bald, daß die Fettsäuren ziemlich einheitlich sind und

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 603 1918.

ganz überwiegend aus der von Bougault und Charaux<sup>1</sup> entdeckten Lactarinsäure bestehen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde die Säure mit dem Fp. 86° (unkorr.) erhalten; sie ist in allen ihren Eigenschaften der Stearinsäure sehr ähnlich.

Analyse: 0·6651 g verbrauchten 24·85 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·004943 g KOH) zur Neutralisation; daher der Neutralisationswert 184·7 (berechnet 187·8). 0·1517 g Substanz, durch viermalige Krystallisation gereinigt, gab 0·4014 g CO<sub>2</sub> und 0·1596 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 72·16% C und 11·68%; 0·1531 g Substanz, aus den Mutterlauge von obiger Fraktion durch achtmalige Krystallisation gewonnen, lieferten 0·4072 g CO<sub>2</sub> und 0·1593 g H<sub>2</sub>O, daher 72·52% C und 11·56% H; berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> C = 72·48% und H = 11·41%.

Das Bariumsalz, dargestellt durch Fällen der in Alkohol gelösten und mit Lauge genau neutralisierten Säure mittels Bariumacetates, Absaugen des Niederschlages an der Pumpe, Waschen mit wässrigem Alkohol und Trocknen im Vakuum, bildet ein körniges, krystallinisches, dem stearinsäuren Barium sehr ähnliches Produkt.

Analyse: 0·2359 g Substanz lieferten 0·0746 g BaSO<sub>4</sub>; gefunden 20·77% BaO, berechnet 20·93%.

Durch diese Zahlen erscheinen die Angaben von Bougault und Charaux bezüglich der Zusammensetzung der Lactarinsäure<sup>2</sup> bestätigt. Die Substanz findet sich größtenteils in freiem Zustande vor und dürfte einen wesentlichen Bestandteil des im Pilze enthaltenen Milchsafte darstellen.

Die flüssigen Fettsäuren wurden nicht untersucht.

Ätherauszug. Die durch Ausschütteln mit Äther aus der Seite gewonnenen Stoffe wurden mit den direkt aus dem Pilz durch Ätherextraktion erhaltenen Substanzen vereinigt, da sie gleicher Art sind. Durch Auflösen in wenig Alkohol oder Essigester läßt sich ein ergosterinartiger Körper in kleiner Menge abtrennen; derselbe krystallisiert aus dieser Lösung aus und gibt die für die Phytosterine charakteristischen

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1911, II, 1463 und 1598, 1912, I, 214 und 732.

<sup>2</sup> Bezüglich der sogenannten Lactarsäure vgl. auch Zellner, Chemie d. höheren Pilze, 1907, p. 42 ff. und Monatshefte 34, p. 321 (1912).

Farbenreaktionen. Die Mutterlaugen dieses Körpers enthalten ein rotgelbes Harz in geringer Quantität, das in Äther, Alkohol, Amylalkohol und Essigester löslich ist und einen widerlichen Geschmack zeigt. Der Pilz schmeckt in frischem Zustande sehr scharf brennend; Boudier<sup>1</sup> wie später Chodat und Chuit,<sup>2</sup> zuletzt Kobert<sup>3</sup> schreiben den scharfen Geschmack und eine auch bei eßbaren *Lactarius*-arten vorkommende darmreizende Wirkung der Anwesenheit eigenartiger Harze zu. Da aber das Harz bei *Lactarius rufus* nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist und im konzentrierten Zustand den brennenden Geschmack des Pilzes nicht aufweist, da es ferner bekannt ist, daß sich die Schärfe beim Kochen vermindert (so z. B. bei dem in Rußland gegessenen *L. piperatus*), so ist der Gedanke nicht abzuweisen, daß nicht das Harz selbst, sondern ein flüchtiger oder beim Kochen sich zersetzender Begleitstoff der eigentliche Träger des scharfen Geschmackes ist. Unbeschadet der von Kobert nachgewiesenen nachteiligen Wirkung der *Lactarius*-Harze auf den Darm dürfte doch die Meinung, daß die scharfschmeckenden *Lactarius*-Arten giftig seien, hauptsächlich auf den brennenden Geschmack zurückzuführen sein, während tatsächlich ihre Giftwirkung nur unbedeutend sein kann, da mehrere bei uns als schädlich betrachtete Arten anderwärts genossen werden.

Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Mannit, der nach dreimaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird (Fp. 165—166°). Das Filtrat davon wird mit Bleiessig und verdünnter Schwefelsäure gereinigt; aus einem Teil der Flüssigkeit wird nach der Neutralisation in bekannter Weise das Dextrose phenylosezon gewonnen; doch bedarf das Rohprodukt zur Reinigung oftmaligen Umkrystallisierens.

Die Hauptmenge der Lösung diene zur Prüfung auf basische Körper; sie gibt mit Jodquecksilberjodkalium und Phosphormolybdänsäure starke Fällungen, Quecksilberoxyd-

<sup>1</sup> Die Pilze, 1867, p. 78.

<sup>2</sup> Archiv de sciences physiq. de Genève 21, p. 285 (1889).

<sup>3</sup> Chem. Zentralbl. 1902, II, p. 929.

nitrat liefert einen flockigen, weißen, später rötlich werdenden Niederschlag, Quecksilberchlorid nur eine Trübung. Die mit Phosphormolybdänsäure erzielte Fällung wurde mit feuchtem Ätzbaryt zerlegt, dann wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert, der überschüssige Baryt des Filtrates mit  $\text{CO}_2$  beseitigt und nach neuerlichem Filtrieren und Zusatz von Salzsäure im Vakuum eingedampft. Es resultierte eine syrupoöse Masse, die ein schwer lösliches, körniges Golddoppelsalz liefert. Augenscheinlich handelt es sich um Cholin. Die Menge desselben ist nicht auffallend hoch.

Im Wasserauszug, der nicht schleimig und gut filtrierbar ist, finden sich geringe Mengen des als Viskosin bezeichneten Kohlehydrates (fällbar durch Alkohol, Ätzkalk, Ätzbaryt, Kupferacetat und Kalilauge, Eisenchlorid und Ammoniak); die Hauptmenge sind indes Kohlehydrate von der Art des Mycetids mit dessen in früheren Abhandlungen mehrfach erwähnten Eigenschaften. Von unorganischen Stoffen sind  $\text{PO}_4$  und K reichlich,  $\text{SO}_4$ , Cl und Mg in kleiner Menge, Ca nur in Spuren nachweisbar.

## 2. *Lactarius pallidus* Pers.

Das untersuchte Material (240 g lufttrocken) stammte aus der Umgebung von Aussee (Steiermark).

Wie zu erwarten war, ist die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes der des *L. rufus* sehr ähnlich.

Der Petrolätherauszug ist salbenartig und enthält reichliche Mengen freier Fettsäuren. Durch Behandlung mit kaltem Petroläther läßt sich der größte Teil der Lactarinsäure, die frei vorliegt und ungelöst zurückbleibt, von den andern Bestandteilen des Rohfettes trennen. Die rohe Lactarinsäure wird am besten in wenig methyalkoholischem Kali gelöst und die Seifenlösung nach dem Verdünnen mit viel Wasser mittels Äther ausgeschüttelt, um unverseifbare Stoffe zu entfernen; dann erhitzt man auf etwa  $70^\circ$ , versetzt mit etwas heißer verdünnter Salzsäure, wobei die Säure sich auszuscheiden beginnt und läßt erkalten. Man erhält auf diese Weise das Produkt rascher weiß, als wenn man das ganze Rohfett verseift. Die völlige

Reinigung (durch Umkrystallisieren aus Holzgeist) bietet keine Schwierigkeit, da andere feste Fettsäuren in merklicher Menge nicht vorliegen. Die Ausbeute beträgt etwa 1% des lufttrockenen Materials. Der Schmelzpunkt liegt bei 86 bis 87°.

Analyse: 0·3232 g des wie bei *L. rufus* dargestellten Bariumsulfates ergaben 0·1040 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 21·13% BaO (berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>  $\frac{\text{Ba}}{2}$  20·93%). 0·2095 g des in gleicher Weise hergestellten und im Vakuum getrockneten Mg-sulfates lieferten 0·0134 g MgO entsprechend 6·39% (berechnet 6·47%).

Im Ätherauszug finden sich nur geringe Mengen ergosterinartiger Stoffe; auch in dem unverseifbaren Anteil des Rohfettes sind Ergosterine nur in kleiner Quantität enthalten; außerdem nimmt Äther ein gelbbraunes Harz auf, das vorwiegend aus Harzsäuren zu bestehen scheint, da es in Laugen und Sodalösung fast vollständig löslich ist; auch Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform lösen es leicht; es schmeckt nicht auffallend, während der frische Pilz scharfbrennend schmeckt (vgl. *L. rufus*).

Der alkoholische Auszug enthält sehr reichliche Mengen von Mannit, dessen Reinigung nur wenige Krystallisationen erfordert. Die Ausbeute beträgt etwa 10%.<sup>1</sup>

Analyse: 0·1452 g lieferten bei der Verbrennung 0·1022 g Wasser und 0·2110 CO<sub>2</sub>, entsprechend 7·82% H und 39·62% C (berechnet 7·69% H und 39·56% C).

Traubenzucker und basische Körper (Cholin) sind nur in sehr geringer Menge nachweisbar.

Im Wasserauszug, der wesentlich viskoser ist wie der des *L. rufus*, finden sich die allgemein verbreiteten Kohlehydrate Viskosin und Mycetid. Nach Beseitigung des ersten mittels der Fällung durch Alkohol und des zweiten mit Bleiessig, wurde im Filtrat eine nicht unerhebliche Fällung mit Quecksilberoxydnitrat erhalten; doch gelang es nicht, Aminosäuren oder deren Amide mit Hilfe der bekannten Methoden

<sup>1</sup> In Übereinstimmung mit der Angabe von Bourquelot (Bull. de la société mycologique de France 1888).

daraus zu isolieren; wahrscheinlich handelt es sich um höhermolekulare Eiweißabkömmlinge. Bezüglich der in Wasser löslichen Mineralstoffe ergaben sich ganz ähnliche Resultate wie bei *Lactarius rufus*.

Membranstoffe. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Pilzpulver wurde mehrmals und längere Zeit in der Kälte mit zweiprozentiger Kalilauge behandelt, um Eiweißkörper zu beseitigen, dann gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene Membransubstanz wurde in gleicher Weise dem Säureabbau unterworfen, wie dies in früheren Fällen<sup>1</sup> geschehen war. Dabei wurde in ganz überwiegender Menge Dextrose erhalten und in Form des Osazons vom Fp. 206° isoliert.

Analyse: 0·2105 g Substanz lieferten 29·6 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 730·6 mm Druck; N gefunden 15·80%, berechnet 15·65%.

Daneben wurde aus dem durch verdünnte Schwefelsäure schwer aufschließbaren Rückstand durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure Glukosamin-chlorhydrat gewonnen und durch seine physikalischen Eigenschaften (Krystallblättchen von monoklinem Habitus, in wässriger Lösung stark rechts drehend, in starkem Alkohol sehr schwer löslich) sowie durch die Chlorbestimmung identifiziert.

Analyse: 0·2502 g über Kalk getrockneter Substanz gaben 0·1660 g AgCl = 16·45% Cl, berechnet 16·47%.

Aus den Syrupen, die durch Fällung der beim Säureabbau gebildeten dextrinartigen Stoffe mit Alkohol und basischem Bleiacetat gereinigt worden waren, ließ sich kein Mannosephenylhydrazon gewinnen; bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in der Kälte konnten nur braune, amorphe Fällungen erhalten werden. Bei der Oxydation dieser Syrupe mit Salpetersäure ließen sich nur Oxalsäure und Zuckersäure, keine Schleimsäure isolieren; Mannose und Galaktose liefernde Polysaccharide können also in nennenswerter Menge in den Membransubstanzen nicht vorhanden sein. Pentosane, beziehungsweise Pentosen sind sowohl in den erwähnten

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 38, p. 322 (1917).

Dextrinen wie in den Zuckersyrupen nachweisbar, doch ist ihre Menge sehr gering. Methylpentosane fanden sich nicht vor.

Dreyfuß,<sup>1</sup> Wintersein,<sup>2</sup> Gilson<sup>3</sup> und Iwanoff<sup>4</sup> haben die Membranstoffe vor der Hydrolyse einer Behandlung mit energisch wirkenden Mitteln (nach dem Schulze'schen oder Hoppe-Seyler'schen Verfahren) unterworfen und dadurch die leichter angreifbaren Polysaccharide beseitigt; aus meinen Versuchen geht hervor, daß bei den fleischigen Pilzen die gesamten Membranstoffe einschließlich der leichter hydrolysierbaren, deren relative Menge beträchtlich, nämlich etwa doppelt so groß ist als die der eigentlichen Pilzzellulose, als Abbauprodukte ganz überwiegend Traubenzucker, daneben in wesentlich geringerer Menge Glukosamin liefern, während Pentosen nur in sehr geringer Quantität vorhanden sind und Galaktose und Mennose ganz zu fehlen scheinen.

### 3. *Polyporus hispidus* Fr.

Der Pilz schmarotzte auf Eschenbäumen in der Nähe von Müzzuschlag. Das Gewicht des lufttrockenen Materials betrug 200 g.

Der Petrolätherauszug ist intensiv gelbgefärbt, salbenartig.

Analyse: 2·0490 g Substanz benötigten 7·1 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·03014 g KOH) zur Neutralisation und weiters 4·1 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02686 g KOH) zur Verseifung; dieselbe Fettmenge lieferte 0·3814 g unverseifbare Stoffe; daher: Säurezahl 104·4, Verseifungszahl 158·1 und Unverseifbares 18·6<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Phosphor nur in Spuren.

Der Ätherauszug liefert große Mengen von Harz; doch ist dieses in Äther verhältnismäßig schwer löslich, weit besser in Ätheralkohol und Essigester, während es in Benzol und Chloroform nur sehr wenig löslich ist. Diesen Stoff hat seinerzeit Zopf in Händen gehabt, hat ihn als Pilzgutti.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem., 18, p. 358.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem., 19, p. 521.

<sup>3</sup> Chem. Zentralbl. 1894, II, p. 875.

<sup>4</sup> Chem. Zentralbl. 1902, I, p. 534.

bezeichnet und bezüglich seines chemischen Verhaltens studiert.<sup>1</sup> Er bildet eine intensiv rotgelbe, spröde, amorphe Substanz, die anscheinend ganz aus Harzsäuren besteht; denn sie löst sich leicht in kalter wässriger Lauge, Soda und Ammoniak. Die alkoholische Lösung des Harzes färbt sich mit Eisenchlorid olivbraun. Die mit einem Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung wird gefällt: durch Bleizucker rotbraun (fast vollständig), durch Calciumacetat rotbraun, durch Kupferacetat braun, durch Silbernitrat dunkelbraun (unter Reduktion), durch Eisenchlorid schwarz (fast vollständig); alkoholisches Kali gibt eine Trübung, die sich auf Wasserzusatz löst. In der Kalischmelze entsteht ein Körper, der aller Wahrscheinlichkeit nach Brenzkatechin ist. Er konnte zwar krystallisiert erhalten werden, doch reichte die Menge zur völligen Reinigung und Analyse nicht hin. Die wässrige Lösung des Stoffes gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne, nach Sodazusatz rotviolette Färbung, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen und wird durch Bleizuckerlösung gefällt. Zopf (l. c.) gibt an, bei der Kalischmelze Phloroglucin und Fettsäuren erhalten zu haben. In der Tat gibt das obige Produkt auch die Weselsky'sche Phloroglucinreaktion.<sup>2</sup> Wahrscheinlich handelt es sich also um ein Gemisch, in welchem aber das Brenzkatechin sehr überwiegt. Das Auftreten von Fettsäuren wurde ebenfalls beobachtet.

Außerdem finden sich im Ätherauszug ergosterinartige Stoffe, die vom Harz durch ihre leichte Löslichkeit in Chloroform abgetrennt werden können. Ihre relative Menge ist gering.

Alkoholauszug. Wird der durch Auskochen mit wässrigem Alkohol gewonnene und vom Lösungsmittel befreite Extrakt mit kaltem Wasser behandelt, so geht nur wenig Substanz in Lösung. Wird die letztere mit Bleiessig gereinigt und nach Beseitigung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff zum dünnen Syrup eingeengt, so läßt sich im

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1889, I. p. 291.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 8, 967, 1875 und 9, 216, 1876.

Rückstand Traubenzucker durch die Phenylosazonreaktion nachweisen; jedoch ließen sich Mannit und Mykose trotz Einsäens von Krystallen und wochenlangen Stehens in der Eiskälte nicht daraus isolieren. Hingegen konnte Cholin in kleiner Menge nachgewiesen werden.

Die Hauptmenge des Alkoholauszuges bildet ein in kaltem Wasser nur wenig löslicher Stoff, der im Pilz sehr reichlich vorhanden und seinen ganzen Eigenschaften nach als ein Phlobaphen zu betrachten ist, während ein eigentlicher Gerbstoff dem Pilze fehlt. In geringer Menge ist der Körper in vielen Lösungsmitteln löslich und färbt infolgedessen alle aus dem Pilze gewonnenen Produkte gelb, waderen Reinigung erschwert. Gut löslich ist er in heißem, wässerigen (40 bis 50prozentigen) Aceton und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung als Gallerte aus; auch in wässerigem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich. Zur Reinigung wird die Rohausscheidung auf Tonplatten von der Mutterlauge befreit, dann in heißem wässerigen Aceton gelöst, diese Lösung in kaltes Wasser gegossen und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, worauf sich der Körper in gut filtrierbaren Flocken abscheidet. Dieser Vorgang wird wiederholt. Schließlich trocknet man die Substanz auf Tonplatten im Vakuum; sie bildet im trockenen Zustand ein lehmgelb gefärbtes, nahezu aschenfreies, amorphes Pulver. In heißem Wasser ist der Stoff etwas löslich. Diese Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzigbraun gefällt, während Kochsalzgelatine und Kaliumbichromat keine Niederschläge geben. In alkoholischer Lösung wird der Körper durch Eisenchlorid nach einigem Stehen grünlichschwarz gefällt. Eine Lösung in sehr verdünntem Ammoniak wird fast vollständig gefällt durch Blei-, Kupfer- und Calciumacetat, durch Eisen- und Zinnchlorid (braune Niederschläge), durch Silbernitrat (schwarz, ohne Reduktion), weniger vollständig durch Magnesiumacetat (rotbraun); in Acetonlösung entstehen dieselben Niederschläge, aber die Fällungen sind weniger vollständig.

In Basen ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ) ist der Körper mit intensiv rotbrauner Farbe löslich, durch Säuren daraus fällbar; in alkalischer Lösung scheint er durch den Luftsauerstoff

oxydierbar zu sein und färbt sich dunkler. Im übrigen ist er recht beständig.

Analyse: 0·1784 g Substanz gaben 0·0808 g H<sub>2</sub>O und 0·3960 g CO<sub>2</sub>, somit H = 5·03%, C = 60·54%,  
 0·1721 g gaben 0·0821 g H<sub>2</sub>O und 0·3803 g CO<sub>2</sub>, also H = 5·33%,  
 und C = 60·26%,  
 0·1688 g lieferten 0·0769 g H<sub>2</sub>O und 0·3740 g CO<sub>2</sub>, daher H = 5·06%,  
 und C = 60·42%.

In der Kalischmelze entsteht ein Körper, welcher dieselben Reaktionen gibt wie der aus dem Harz bei der gleichen Behandlung sich bildende (also wohl auch Brenzkatechin). Der Stoff selbst scheint mit dem Harz in einem genetischen Zusammenhang zu stehen. Glykosidisch ist er dem Anscheine nach nicht.

Solcher Phlobephene habe ich nun mehrere gefunden.<sup>1</sup> Sie scheinen nur in solchen Pilzen reichlicher vorzukommen, die auf Holz oder Rinden leben und dürften Umwandlungsprodukte der in den Substraten vorhandenen Tannoide sein.

Der Wasserauszug bietet nichts Bemerkenswertes; es fand sich ein Kohlehydrat vom Mycetidtypus, von Mineralstoffen hauptsächlich K und PO<sub>4</sub> neben wenig Ca, Mg und SO<sub>4</sub>.

Membranstoffe. Der Pilz ist in lufttrockenem Zustande von eigenartig korkig-filziger, dabei aber wenig fester Beschaffenheit. Nach der Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln wurde das Material wiederholt mit kalter, zweiprozentiger Lauge behandelt, wobei jedoch nur geringe Mengen von Eiweißkörpern in Lösung gehen; dann wurde gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so vorbereitete Material wurde der Hydrolyse unterworfen, indem es mit zweiprozentiger Schwefelsäure bei 3 Atmosphären Druck durch mehrere Stunden behandelt wurde. Der ungelöst gebliebene Anteil war erheblich größer wie in einem früher untersuchten Falle.<sup>2</sup> Durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme ließ sich daraus Glukosaminchlorhydrat ohne Schwierigkeit, aber nur in geringer

<sup>1</sup> Monatshefte, 38, 322, 1917.

<sup>2</sup> Monatshefte, 38, 323, 1917.

Menge isolieren. Die schwefelsaure Lösung der Abbauprodukte wurde nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat im Vakuum eingeengt und mit Alkohol gefällt; diese Fällung bestand aus dextrinartigen Stoffen, die durch verdünnte Salzsäure leicht abgebaut wurden und dabei hauptsächlich Glukose lieferten; daneben fanden sich kleine Mengen von Pentosanen (Furoreaktion). Das alkoholische Filtrat von den Dextrinen wurde zum Syrup eingedampft; dieser schied auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte und im Lichte keine Krystalle aus. Mit Phenylhydrazin entstand in der Kälte ein rotbrauner Niederschlag, aus dem sich jedoch kein Mannosephenylhydrazon gewinnen ließ; von diesem Niederschlag wurde abfiltriert; das Filtrat lieferte beim Erwärmen reichliche Mengen von Glukosazon, das nach mehrfachem Umkrystallisieren rein (Fp. 206°) erhalten wurde. Daneben konnten kleine Mengen von Pentosen durch die Furoreaktionen nachgewiesen werden.

Die Membransubstanzen der Pilze von lederiger oder korkiger Beschaffenheit scheinen also verschieden zusammengesetzt zu sein; denn im vorliegenden Falle erfolgte die Hydrolyse weit schwieriger wie bei *Lenzites* (l. c.) und lieferte keine Mannose, sondern überwiegend Glukose neben wenig Glukosamin und Pentosen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Hilfe des dem Verfasser im Vorjahre zuteil gewordenen Haitingerpreises durchgeführt, für dessen Verleihung der Autor auch an dieser Stelle seinen ergebenen Dank ausspricht.

---