

Zur Chemie der höheren Pilze

XVII. Mitteilung

Über

Amanita muscaria L., *Inoloma alboviolaceum* Pers.,
Boletus Satanas Lenz. und *Hydnum versipelle*

Von

Lucie Bard und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Die vorliegende Arbeit enthält Ergänzungen zur Chemie des Fliegenpilzes sowie einzelne chemische Beobachtungen an einigen anderen Pilzarten, deren vollständigere Untersuchung durch die Ungunst der Verhältnisse verhindert wurde.

I. *Amanita muscaria* L.

Zunächst sollen Versuche beschrieben werden, die darauf abzielten, die chemische Natur der kolloiden Polysaccharide des Fliegenpilzes aufzuklären. Zellner¹ war es seinerzeit nicht gelungen, mit Hilfe der fraktionierten Alkohol- oder Bleiacetatfällung zu einigermaßen reinen Stoffen zu gelangen. Neuerdings angestellte Versuche haben es aber doch ermöglicht, diese Stoffe, beziehungsweise Stoffgemische wenigstens soweit zu reinigen, daß durch den hydrolytischen Abbau ein Einblick in ihre chemische Beschaffenheit gewonnen werden kann.

Es wurde folgendes Verfahren angewendet: der heiß bereitete wäßrige Auszug des Pilzes wird durch Kolieren und Zentrifugieren geklärt, da er kaum filtrierbar ist, und im Vakuum eingengt, bis sich eine häutig-faserige Ausscheidung zeigt. Dann versetzt man unter kräftigem Umrühren mit dem gleichen Volumen 95prozentigen

¹ Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 115, p. 105 (1906).

Alkohols, wobei sich ein faseriges, gut filtrierbares Gerinnsel ausscheidet; man filtriert, wäscht mit 50prozentigem Alkohol nach und bringt die Fällung in siedendes Wasser, worin sie sich nicht löst, sondern nur aufquillt; nach dem Erkalten setzt man etwas verdünnte Salzsäure zu, um mitgefällte Mineralstoffe in leichter lösliche Form zu bringen, setzt neuerdings Alkohol zu und filtriert; dies Verfahren wird noch einmal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum erscheint die Substanz als eine faserig-knorpelige, gelblich-graue, spröde Masse. Völlig getrocknet ist der Stoff auch in heißem Wasser nur sehr wenig löslich; er ist nicht hygroskopisch und bläht sich beim starken Erhitzen nicht auf. Die wäßrige Lösung wird durch Ätzbaryt, Kupferacetat+Kalilauge, Eisenchlorid+Ammoniak, ebenso durch basisches Bleiacetat gefällt. Bleizucker fällt den gereinigten Körper nicht, wohl aber wird der Stoff aus dem ursprünglichen Pilzsaft durch neutrales Bleiacetat teilweise abgeschieden, entweder weil der durch andere Stoffe erzeugte Niederschlag den kolloiden Körper mitreißt oder weil der letztere ursprünglich als salzartige Verbindung vorliegt. Ammoniakalische Kupferlösung fällt nicht, ebenso Fehling'sche Lösung, die auch beim Kochen nicht reduziert wird. Tanninlösung gibt keine Fällung, Jodlösung keine Farbenreaktion. Die möglichst konzentrierte Lösung gelatiniert beim Schütteln mit Äther nicht. Der Körper ist identisch mit dem seinerzeit von Boudier¹ als Viskosin bezeichneten Stoff. Der Körper ist nicht leicht hydrolysierbar. Wie in früheren ähnlichen Fällen² wurde die Aufspaltung mit 2prozentiger Schwefelsäure bei mindestens 3 Atmosphären während 4 bis 5 Stunden durchgeführt. Man filtriert, fällt mit Bariumcarbonat, dampft das Filtrat im Vakuum ein, fällt mit Alkohol dextrinartige Stoffe aus und treibt den Alkohol im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Die Lösung liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte nur einen harzigen Niederschlag, kein krystallinisches Mannosephenylhydrazon. Da dies mit Rücksicht auf frühere Beobachtungen³ auffallend erschien, wurde die Darstellung und Hydrolyse des Viskosins mit Material anderer Herkunft und anderen Fundorts wiederholt, wobei sich jedoch das gleiche Resultat ergab. Nach dem Abfiltrieren des oben erwähnten Niederschlages gibt die Flüssigkeit beim Erwärmen im Wasserbad reichliche Mengen von Glukosephenylosazon, das nach einigen Krystallisationen aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde (Fp. 204°). Wird Viskosin mit Salpetersäure am Wasserbade abgeraucht, so erhält man keine Schleimsäure, sondern bloß Oxalsäure. Destilliert man die Substanz nach Tollens mit Salzsäure vom spezifischem Gewicht 1.06, so läßt sich im Destillat deutlich Methylfurol durch die gebräuchlichen Reaktionen nachweisen. Somit enthält das Viskosin als wesentliche Kom-

¹ »Die Pilze«, Übersetzt von Husemann (1867), p. 48.

² Zellner, Monatshefte. 38, p. 323 (1917) und 41, p. 451 (1920).

³ Zellner, Monatshefte. 38, p. 330 (1917).

ponenten Glukose und Methylpentosen, hingegen keine Mannose und Galaktose.

Das Filtrat von der ersten Viskosinfällung wird vom Alkohole befreit, mit Wasser verdünnt, mit Bleizucker gefällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der letztere Niederschlag wird durch Dekantation gewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, der Überschuß der letzteren mit Bariumcarbonat weggenommen; die neutrale Flüssigkeit wird im Vakuum eingeengt und der dünne Sirup in überschüssigen 95prozentigen Alkohol eingegossen, wobei sich eine klebrige, an den Gefäßwänden haftende Masse abscheidet; man gießt die Flüssigkeit ab, löst die Ausscheidung in wenig heißem Wasser auf und wiederholt die Fällung mit Alkohol. Das so erhaltene Produkt stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem sogenannten Mycetid Boudiers¹ überein, ist aber natürlich keine reine Substanz. Es ist hygroskopisch, bläht sich beim Erhitzen stark auf; die wäßrige Lösung wird durch Bleizucker und Ätzbaryt nicht gefällt; auch Eisenchlorid + Ammoniak fällt nicht, sondern gibt eine rote Lösung; Jod gibt keine Farbreaktion, Tannin erzeugt eine starke Fällung. Verdünnte Salzsäure hydrolysiert leicht, man erhält dabei Traubenzucker, andere Zuckerkomponenten konnten bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ob, wie Zellner seinerzeit annahm, zwei solcher leicht löslicher Kohlehydrate vorhanden sind, ein durch Bleiessig allein und ein durch Bleiessig + Ammoniak fällbares, erscheint jetzt zweifelhaft; das durch das letztere Reagens gefällte Produkt ist von dem sogenannten Mycetid nicht sicher unterscheidbar und stellt möglicherweise nur einen Teil des Mycetids dar, der mit Fremdstoffen noch stärker verunreinigt ist als dieses. Sicher ist, daß zwei Kohlehydrate (oder Gruppen von solchen) vorhanden sind: ein in Wasser bloß quellendes, schleimiges (Viskosing) und ein sehr leicht lösliches (Mycetid).

Auch die Membransubstanz des Pilzes wurde dem hydrolytischen Abbau unterworfen. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Pilzpulver wird mehrmals mit 2prozentiger Lauge in der Kälte behandelt, um Eiweißkörper zu entfernen, dann sorgfältig gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Hydrolyse wurde wie oben mit 2prozentiger Schwefelsäure unter Druck durchgeführt, wobei etwa 65% der Membransubstanz in Lösung gehen (*A*), der Rückstand (*B*) wurde nochmals aufgeschlossen, lieferte aber nur mehr wenig lösliche Stoffe.

Die Lösung *A* wird, wie oben angegeben, verarbeitet. Schließlich wird der Sirup mit Alkohol gefällt, wobei dunkle, dextrinartige Massen ausfallen, die leicht mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbar sind und dabei bloß Glukose, kein Glukosamin liefern. Mit Salzsäure nach Tollens behandelt, ergeben sie ein Destillat, in dem sich Furol und Methylfurol nachweisen lassen. Der in Alkohol lösliche Anteil, vom Lösungsmittel befreit, liefert mit Phenylhydrazin

¹ L. c., p. 49.

und Essigsäure in der Kälte kein Mannosephenylhydrazon, sondern bloß einen harzigen Niederschlag; nach Beseitigung desselben erhält man beim Erwärmen das Glukosazon, das einige Male umkrystallisiert werden muß, um rein erhalten zu werden.

Der Rückstand *B* gibt, mit Salzsäure nach Tollens destilliert, weder Furool noch Methylfurool; die Pentosane gehören also, wie zu erwarten war, dem leichter hydrolysierbaren Anteil der Membransubstanz an. Wird der Rückstand andauernd mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Einengen direkt fast reines Glukosaminchlorhydrat liefert. Der chitinartige Bestandteil der Gerüstsubstanz ist also sehr resistent gegen Säure sowie er gegen Lauge sehr beständig ist (Scholl'sches Verfahren¹). Was nach der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure ungelöst bleibt, sind humose Zersetzungsprodukte, die nur zum geringen Teil in Lauge löslich sind.

Man kann die Membransubstanz auch mit rauchender Salzsäure aufschließen, indem man sie einige Tage mit diesem Reagens bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und einige Stunden am Wasserbad erwärmt, wobei fast alles in Lösung geht. Man filtriert über Glaswolle und dampft im Vakuum ein. Die schließlich erhaltenen Produkte sind dieselben wie beim Abbau mit Schwefelsäure.

Schließlich wurden, um einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, folgende Bestimmungen ausgeführt.

15·5578 g Trockensubstanz, mit heißem Wasser erschöpft, Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; in 200 cm³ das Viskosin nach den oben beschriebenen Verfahren bestimmt, Gewicht desselben nach Abzug der Asche 0·1692 g, somit 5·43₀; im Filtrat das Mycetid, wie oben geschildert, gefällt, Gewicht nach Abzug der Asche 0·2300 g, entsprechend 7·39₀²; in 100 cm³ nach Klärung mit Bleiessig und Beseitigung des Bleiüberschusses mit Soda die Glukose mittels Fehling'scher Lösung bestimmt, erhalten 0·0460 g CuO, somit Dextrose 1·760₀; 300 cm³ des Wasser- auszuges zur Bestimmung der Pentosane³ verwendet, Gesamtphloroglucid 0·0523 g hiervon 0·0122 g in Alkohol löslich, 0·0401 g Furoolphloroglucid entsprechen 0·0404 g Pentosan, 0·0122 g Methylfuroolphloroglucid entsprechen 0·0289 g Methylpentosan, daher 0·36₀ Pentosan und 0·62₀ Methylpentosan (wasserlöslich).

Bestimmung der gesamten Pentosane (einschließlich der in Wasser unlöslichen): 2·7645 g trockenes Pilzpulver, nach Tollens destilliert, ergaben 0·0496 g

¹ Monatshefte. 1908, 1023.

² Die Summe des Viskosins und Mycetids beträgt somit 12·82; früher (Monatshefte 27, 1906) war für die Summe der amorphen Kohlehydrate etwa 19₀ gefunden worden; diese Differenz erklärt sich, abgesehen von der Verschiedenheit des Materials, dadurch, daß der damalige Wert seiner Natur nach nur ein Schätzwert sein konnte und sollte und bei der Berechnung auf die Anwesenheit von stark reduzierenden Pentosen und Abbauprodukten anderer Stoffe keine Rücksicht genommen worden war, weshalb er wesentlich zu hoch ausfiel. Hingegen ist die obige Zahl sicher zu klein, da die Fällung des sogenannten Mycetids durch Alkohol keine vollständige ist. Der wahre Wert dürfte daher zwischen den oben angegebenen liegen.

³ Siehe König, Untersuchg. landwirtsch. wichtiger Stoffe. 4. Aufl., 1911, p. 286 ff.

Phloroglucid, entsprechend 0·0492 g Pentosan (1·780/10), und 0·0165 g Methylfurolphloroglucid, entsprechend 0·0324 g Methylpentosan (1·170/10).

Zur Mannitbestimmung wurden 17·450 g Trockensubstanz mit 90prozentigem Alkohol erschöpft, mit Bleiessig gereinigt und nach der Entbleiung mit Schwefelwasserstoff eingeeignet; Krystallisation abgesaugt, mit 90prozentigem Alkohol gewaschen, getrocknet, Gewicht 1·0479 g, entsprechend 6·020/10.

17·4915 g Trockensubstanz ergeben nach dem Wender Verfahren 1·8715 g Rohfaser = 10·700/10. 1·4393 g der Rohfaser, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchen 12·01 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0·00275 g N), somit Stickstoffgehalt 2·280/10; dies entspricht auf ursprüngliche Substanz berechnet 3·500/10 Chitin.

9·299 g Trockensubstanz mit Äther, Alkohol und Wasser erschöpft, dann wiederholt mit 2prozentiger Lauge in der Kälte behandelt, gewaschen, mit 0·5prozentiger Salzsäure in der Kälte kurze Zeit digeriert, wieder gewaschen und getrocknet; Rückstand 3·0076 g, d. i. 32·330/10 (unlösliche Membranstoffe).

Somit stellt sich die quantitative Verteilung der Kohlehydrate und verwandter Stoffe im Fliegenpilz folgendermaßen dar:

In heißem Wasser lösliche Kohlehydrate 20·610/10	{	<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">Krystalloide</td> <td style="font-size: 2em; padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Glukose</td> <td style="padding-right: 10px;">1·760/10</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">} darin:</td> <td rowspan="2"></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Mannit</td> <td>6·020/10</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">Kolloide . . .</td> <td style="font-size: 2em; padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Mycetid</td> <td style="padding-right: 10px;">7·400/10</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">} Pentosane</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">0·860/10</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Viskositin</td> <td>5·430/10</td> <td style="padding-left: 20px;">} Methylpentosane 0·620/10</td> </tr> </table>	Krystalloide	{	Glukose	1·760/10	} darin:				Mannit	6·020/10	Kolloide . . .	{	Mycetid	7·400/10	} Pentosane	0·860/10			Viskositin	5·430/10	} Methylpentosane 0·620/10
Krystalloide	{	Glukose	1·760/10	} darin:																			
		Mannit	6·020/10																				
Kolloide . . .	{	Mycetid	7·400/10	} Pentosane	0·860/10																		
		Viskositin	5·430/10			} Methylpentosane 0·620/10																	
In heißem Wasser unlösliche Kohlehydrate 32·330/10	{	<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">schwer hydrolysierbare (Rohfaser)</td> <td style="font-size: 2em; padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Chitin</td> <td style="padding-right: 10px;">3·500/10</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">} Zelluloseartige</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">7·200/10</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">leichter hydrolysierbare</td> <td style="font-size: 2em; padding-right: 10px;">{</td> <td style="padding-right: 10px;">Pentosane</td> <td style="padding-right: 10px;">0·920/10</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">} Methylpentosane</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 20px;">0·550/10</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>sonstige unlösliche Membranstoffe</td> <td>20·160/10</td> </tr> </table>	schwer hydrolysierbare (Rohfaser)	{	Chitin	3·500/10	} Zelluloseartige	7·200/10					leichter hydrolysierbare	{	Pentosane	0·920/10	} Methylpentosane	0·550/10			sonstige unlösliche Membranstoffe	20·160/10	
schwer hydrolysierbare (Rohfaser)	{	Chitin	3·500/10	} Zelluloseartige	7·200/10																		
leichter hydrolysierbare	{	Pentosane	0·920/10	} Methylpentosane	0·550/10																		
		sonstige unlösliche Membranstoffe	20·160/10																				

II. *Inoloma alboviolaceum* Pers.

Über die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes liegt nur eine Angabe von Bachmann¹ bezüglich des violetten Farbstoffes vor. Wir haben bloß den Petroläther- und Alkoholauszug untersucht. Der erstere bildet eine dunkle, salbenartige Masse, welche die Säurezahl 123 und die Verseifungszahl 128 zeigt. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Fett wie bei vielen anderen Pilzen² größtenteils hydrolytisch gespalten und reich an nicht verseifbaren Stoffen ist. Unter den Fettsäuren wurden hauptsächlich Ölsäure und Palmitinsäure gefunden.

Identifizierung der Palmitinsäure: Fp. 61°, Neutralisationswert: 0·544 g verbrauchen 4·0 cm³ KOH (1 cm³ = 0·0307 g), daher gefunden 225·7 (berechnet 218·7).

Die unverseifbaren Stoffe werden durch Krystallisation aus wasserhaltigem Alkohol gereinigt. Sie bestehen aus einem Gemisch

¹ Programm des Gymnasiums in Plauen, 1886, p. 18.

² Monatshefte 1906.

von ergosterinartigen Stoffen (mikroskopische sechseckige Blättchen, Liebermann'sche Reaktion) und einem cerebrinartigen Körper (mikroskopische Sphärokrystalle). Die Unterlage von der Verseifung des Rohfettes gibt eine starke Phosphorsäurereaktion, was auf die Anwesenheit von Lezitinen hinweist.

Im Alkoholauszug, der in bekannter Weise mit Bleiessig gereinigt und stark eingeengt worden war, konnte nach dem Impfen Mykose in kleiner Menge nachgewiesen werden. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol rein erhalten.

Identifizierung: wasserhelle, harte Kryställchen, die bei etwa 100° schmelzen; bei etwa 120° entweicht das Krystallwasser, die wasserfreie Substanz schmilzt gegen 210° . $0\cdot0795\text{ g}$ Substanz, bei 120° getrocknet, verloren $0\cdot0076\text{ g}$, entsprechend $9\cdot56\%$ Krystallwasser (ber. $9\cdot52\%$). $0\cdot3092\text{ g}$ Substanz, in 20 cm^3 Wasser gelöst, drehen im 2 dm -Rohre um $+5\cdot90^{\circ}$, somit $[\alpha] = 190\cdot8$ (gegen 199 der Literatur).

Außerdem fanden sich im Alkoholauszug Glukose (Rechtsdrehung, Osazon, Reduktion der Fehling'schen Lösung) und eine durch Kaliumquecksilberjodid fällbare Base (wahrscheinlich Cholin).

III. *Boletus Satanus* Lenz.

Dieser Pilz war Gegenstand einer chemischen Untersuchung von Bourquelot,¹ der seinen Mannit- und Mykosegehalt feststellte. Über den systematisch sehr nahestehenden *B. luridus* hat Böhm² gearbeitet. Der Pilz ist verhältnismäßig fettreich (Rohfett $3\cdot5\%$ der Trockensubstanz). Der Petrolätherauszug bildet eine dunkle, salbenartige Masse, deren Säurezahl 118, deren Verseifungszahl 202 und deren Gehalt an unverseifbaren Stoffen $7\cdot4\%$ beträgt. Das Rohfett wurde in bekannter Weise verarbeitet: nämlich verseift, die Seifenlösung nach Beseitigung der unverseifbaren Stoffe durch Ätherausschüttelung mit Säure zerlegt und die gewaschenen Fettsäuren über die Bleisalze in gesättigte und ungesättigte getrennt. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure, die nach oftmaligen Krystallisationen annähernd rein erhalten wurde.

Identifizierung: fettige Blättchen aus Alkohol, Fp. 60° ; $0\cdot1979\text{ g}$ Substanz verbrauchten zur Neutralisation $3\cdot4\text{ cm}^3$ Kalilauge ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot01290\text{ g KOH}$), daher Neutralisationswert $221\cdot6$ (berechnet $218\cdot7$).

Die ungesättigten Fettsäuren bilden ein dunkles Öl mit der Jodzahl 103·6. Sie wurden nach Bauer-Hazura mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der in Äther leichter lösliche Anteil der Oxyfettsäuren lieferte nach mehrfachen Krystallisationen aus Alkohol ein Produkt, das mit einer der bekannten Dioxystearinsäuren identisch ist.

¹ Bull. de la société mycologique de France. IX, p. 11 (1893).

² Archiv f. experiment. Pathologie und Pharmakologie. XIX, p. 60 (1885).

Identifizierung: Krystallblättchen mit dem Fp. 135° ; 0.2836 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 4.0 cm^3 Kalilauge ($1\text{ cm}^3 = 0.01290\text{ g KOH}$), daher Neutralisationswert 177.2 (berechnet 181.9).

Der in Äther schwer lösliche Anteil wurde aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, dann wiederholt mit Äther ausgekocht und nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Schließlich wurde ein krystallinisches Pulver mit dem Fp. 173° erhalten, höchstwahrscheinlich Sativinsäure. Für eine genauere Untersuchung reichte die Substanzmenge nicht aus. Hexaoxystearinsäuren wurden nicht gefunden. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Rohfett hauptsächlich Palmitin- und Ölsäure nebst etwas Linolsäure enthält; außerdem ist Lezithin vorhanden (Phosphorsäure in der Unterlage).

Der Ätherauszug besteht größtenteils aus krystallinischen Stoffen, die zunächst durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol von färbenden Bestandteilen befreit wurden. Die Substanz erweist sich durch die lange Schmelzlinie (130 bis 150°) wie auch durch das Aussehen unter dem Mikroskop als ein Gemisch, das neben relativ großen Sterinkrystallen die kleinen charakteristischen Sphärokrystalle eines Zerebrins erkennen läßt. Die Trennung dieser Stoffe ist mühsam. Erst wurde aus 90prozentigem Alkohol, dann aus Äther fraktioniert krystallisiert, wobei schließlich zwei Hauptfraktionen erhalten wurden. Diejenige mit dem höheren Schmelzpunkt wurde dadurch gereinigt, daß man in siedendem 90prozentigen Alkohol löste, auf 50° abkühlte und die entstandene Fällung im Warmwassertrichter bei derselben Temperatur absaugte. Auf diese Weise wie auch durch Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol gelang es schließlich, ein in wohlausgebildeten Krystallen erscheinendes und einen konstanten Schmelzpunkt aufweisendes Präparat zu erhalten, das aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem von Tanret¹ im Mutterkorn entdeckten und von Rosenthal² im Fliegenpilz nachgewiesenen Ergosterin identisch ist.

Nachweis: sechseckige Blättchen aus Alkohol, Fp. 164° , im mit Kohlendioxyd gefüllten und zugeschmolzenen Kapillarrohr bestimmt; der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Fliegenpilz isolierten, ebenfalls bei 164° schmelzenden Körper ist 162° .

Die zweite der oben erwähnten Fraktionen, die einen niedrigen Schmelzpunkt zeigte, wurde zunächst mehrfach mit kaltem Äther behandelt, um die Reste des Ergosterins herauszulösen und dann so lange aus Alkohol-Benzolgemisch umkrystallisiert, bis der mikroskopische Befund und die Konstanz des Schmelzpunktes die Einheitlichkeit des Stoffes bestätigten. Er ist zweifellos identisch mit dem von Zellner und Rosenthal in mehreren Pilzen gefundenen zerebrinartigen Körper.

¹ Chem. Zentralbl. 1908, II, 716 und 1933.

² Monatshefte. 1922.

Nachweis: weißes, körniges Pulver, unter dem Mikroskop Sphärokrystalle zeigend, Fp. 135°; Mischschmelzpunkt mit dem analogen Präparat aus dem Fliegenpilz 135°.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten Zellners und Rosenthals sind diese Beobachtungen nicht unwesentlich, weil sie dartun, daß sowohl das Ergosterin als auch ein chemisch definierter, zerebrinartiger Stoff bei den Pilzen weitere Verbreitung zeigen.

Im Alkoholauszug findet sich ein phlobaphenartiger Körper, der sich beim Verdünnen des Extraktes mit Wasser als ein bräunliches Pulver abscheidet und durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt werden kann. Er zeigt die gewöhnlichen Eigenschaften der Phlobaphene (Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in wäßrigem Alkohol und Aceton wie auch in Alkalien, Dunkelfärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und Fällbarkeit durch Kupfer- und Bleiacetat).

Nach Entfernung dieser Substanz und Reinigung der Flüssigkeit mit Bleiessig krystallisiert beim Einengen Mannit in reichlicher Menge aus. Er läßt sich durch Umkrystallisieren aus siedendem wäßrigen Alkohol leicht rein erhalten. Im Filtrat von der Mannitausscheidung erzeugte Jodquecksilberjodkalium einen erheblichen Niederschlag. Möglicherweise kommt hier neben Cholin auch Muscarin vor. Doch reichte die vorhandene Substanzmenge für die schwierige Trennung dieser beiden Stoffe nicht aus.

Endlich findet sich im ursprünglichen Alkoholauszug auch noch Chlorkalium, das präformiert im Pilz vorhanden ist. Man erhält es jedoch vollständiger, wenn man einen Wasserauszug des Pilzes konzentriert, mit Alkohol fällt und das alkoholische Filtrat einige Zeit stehen läßt.

IV. *Hydnum versipelle*.

Diese Art ist bisher nicht untersucht worden. Der Petrolätherauszug wurde wegen seiner geringen Menge außer Betracht gelassen, hingegen war der Ätherauszug ziemlich reichlich; er besteht der Hauptsache nach aus einem braunen Harz, das durch seinen eigentümlichen, angenehmen Geruch an das seinerzeit von Zellner¹ aus dem *Hydnum ferrugineum* isolierte Harz erinnerte. Im Gegensatz zu letzterem ließ sich aber weder Benzoesäure noch sonst eine krystallisierende Säure daraus gewinnen. Der charakteristische Geruch scheint von einem flüchtigen, indifferenten Körper (Aldehyd?) herrühren. Das Harz ist in Äther, Benzol und Toluol vollständig, in Alkohol und Aceton größtenteils, in Petroläther teilweise löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivbraun gefärbt, durch alkoholisches Kupferacetat gefällt. Auch starkes alkoholisches Kali fällt, der Niederschlag löst sich

¹ Monatshefte. 36 (1915).

beim Verdünnen mit Alkohol, auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. Das Harz ist durch alkoholisches Kali leicht verseifbar, auch wäßrige Lauge bringt es größtenteils in Lösung. Die ausgefallenen Harzsäuren sind amorph, in viel heißem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten ölig ab. Im unverseifbaren Anteil des Ätherauszuges ist eine ergosterinartiger Körper vorhanden.

Im Alkoholauszug ließen sich große Mengen von Mannit, daneben Glukose und Cholin nachweisen.

Identifizierung: Mannit: Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Fp. 166°, optisch inaktiv.

Glukose: Osazon vom Fp. 205°.

Cholin: Kaliumquecksilberjodidfällung aus Alkohol umgelöst, gelbe, körnige Krystalle; in 0·3246 g des Doppelsalzes wurde das Quecksilber als Sulfid bestimmt, erhalten 0·1304 g HgS entsprechend 34·62% Hg (berechnet 35·2%). Im Filtrat von der HgS-Fällung wurde der Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom, das Jod durch Silberoxyd entfernt und die Base in das Goldchloriddoppelsalz überführt. Dieses krystallisiert schön und hat den Fp. 246°.

Der Wasserauszug enthält Kohlehydrate, die wie in ähnlichen Fällen durch Alkohol abgeschieden wurden. Sie bilden eine dunkle, klebrige Masse, die durch Umfällen gereinigt und mit 4prozentiger Schwefelsäure unter Druck (3 Atmosphären) abgebaut wurde. Die Aufarbeitung des Hydrolysenproduktes geschah so wie bereits öfters erwähnt; mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte entstand kein Mannosephenylhydrazon, wohl aber beim Erwärmen das Glukosazon; Salpetersäure liefert keine Schleimsäure, die Destillation nach Tollens mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·06 reichliche Mengen von Furool neben wenig Methylfurool. Demzufolge sind die ursprünglichen Kohlehydrate als Glukopentosane anzusehen.
