

Zur Chemie der höheren Pilze

(XIX. Mitteilung)

Über *Polyporus pinicola* Fr.

Von

Emerich Hartmann und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

Der in der vorliegenden Arbeit behandelte Pilz *Polyporus pinicola* Fr. (syn. *Placodes unguatus* Schff.) steht dem heute wieder medizinisch verwendeten und chemisch vielfach untersuchten Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* L.) systematisch nahe und gehört gleich ihm zur Gruppe der holzbewohnenden, harzreichen Polyporeen. Obwohl die nachfolgende Untersuchung zwar nicht die erwartete weitgehende Analogie mit dem Lärchenschwamm feststellen konnte, erwies sich doch der Pilz so reich an individualisierten Stoffen, daß er als eine der interessantesten bisher untersuchten Pilzarten gelten kann. Das Material stammte aus Obersteiermark (Umgebung von Aussee und Mariazell), wo der Pilz auf Fichtenstrünken häufig zu finden ist und im Hochsommer gesammelt wurde. Die Menge der lufttrockenen Substanz betrug 8 *kg*. Das grob zerhackte Material wurde auf einer Zentrifugalmühle zerkleinert und erwies sich trotz seiner lederigholzigen Beschaffenheit als auffallend reich an löslichen Bestandteilen.

Die Art ist chemisch nahezu unbekannt; es fand sich nur eine Angabe von Naumann¹ bezüglich des Gerbstoffgehaltes.

Das zerkleinerte Material wurde zunächst mit 95%igem Alkohol erschöpft, wobei etwa ein Viertel des Pilzgewichtes in Lösung ging; die rotgefärbten alkoholischen Auszüge wurden etwa auf die Hälfte eingeeengt und schieden bei einigem Stehen eine graue, flockige Substanz (A) ab, von der man abfiltrierte; das Filtrat engte man weiter (etwa auf ein Viertel) ein, worauf sich nach einigen Tagen ein kristallisierender Stoff (B) an den Gefäßwänden absetzte. Die davon abgegossene Flüssigkeit befreite man hierauf durch Destillation vollends vom Alkohol und erhielt schließlich eine dunkelrotbraune, halbste klebrige Masse, aus der sich nach einigem Stehen Kristallisationen ausschieden (C).

Der Körper (A) wurde durch öfteres Umkristallisieren aus 80%igem Alkohol untere Tierkohlezusatz gereinigt. Er bildete schließlich ein schneeweißes, weiches Pulver, das unter dem Mikroskop als aus stärkeähnlichen, häufig von Sprüngen durchsetzten, kugeligen Gebilden bestehend sich erwies. Dieses

¹ Über den Gerbstoffgehalt der Pilze, Diss. Dresden 1895.

charakteristische Aussehen wies auf die Analogie mit dem von Zellner² und Rosenthal³ beschriebenen und als Cerebrin gedeuteten Körper aus dem Fliegenpilz hin. In der Tat zeigten sich auch die übrigen Eigenschaften übereinstimmend. Der Stoff schmilzt bei 140—141° (das Produkt aus *Amanita muscaria* bei 135—136°), ist in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Chloroform in der Hitze leicht, in der Kälte sehr wenig löslich und scheidet sich aus den genannten Lösungsmitteln bald in den erwähnten kugeligen Aggregaten, bald in Flocken aus. Gegen konzentrierte Schwefelsäure ist er selbst in der Wärme resistent, im kochenden Wasser quillt er auf, ohne sich zu lösen.

Analyse: 3·604 mg Substanz gaben 4·155 mg H₂O und 9·671 mg CO₂, daher H = 12·81%, C = 73·18%.

4·323 mg Substanz gaben 0·0931 cm³ Stickstoff (bei 24° und 737 mm Hg), somit N = 2·41%.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rosenthal gefundenen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Zellner und Rosenthal waren der Meinung, daß das Fehlen der Zuckerkomponente (Galaktose) bei ihren Präparaten der vorangegangenen Verseifung mit alkoholischer Lauge zuzuschreiben sei. Nun ergab sich aber, daß auch das oben beschriebene Präparat keine Zuckerkomponente enthält (die Reaktionen mit Fehlingscher Lösung, mit α -Naphthol und mit Orcin verliefen negativ, auch kochende Salzsäure spaltet keinen Zucker ab), obwohl es nicht durch Verseifung, sondern in nativem Zustande gewonnen worden war. Da bezüglich der Identität der aus *Amanita* dargestellten und des hier vorliegenden Körpers nach unserer Ansicht kaum ein Zweifel bestehen kann, da die Schmelzpunktsdifferenzen gering sind und der Mischschmelzpunkt keine Depression zeigt, so ist zu schließen, daß die bisher als Pilzcerebrine betrachteten Stoffe aus *Amanita*, *Hypholoma*, *Polyporus* usw. schon in nativem Zustande keine Galaktosekomponente enthalten und daher trotz ihrer zweifellos nahen Verwandtschaft doch nicht als eigentliche Cerebrine betrachtet werden können. Es müßte nur angenommen werden, daß die bisher beobachteten Stoffe durch einen fermentativen Prozeß aus den ursprünglich vorhandenen Cerebrinen als Spaltungsprodukte hervorgehen, doch liegen bisher keine Gründe zu dieser Annahme vor.

Der oben beschriebene Stoff ist mittels Essigsäureanhydrid leicht azetylierbar. Das Reaktionsprodukt läßt sich aus Essigester oder wässrigem Alkohol gut umkristallisieren und bildet bis 1 cm lange, feine Nadeln, die bei 67—68° schmelzen.

Analyse: 4·506 mg lieferten 4·798 mg H₂O und 11·839 mg CO₂, somit H = 11·83%, C = 71·65%.

² Monatsh. f. Ch. 1910, Dez.

³ Monatsh. f. Ch. 43, 237 (1922).

Der früher erwähnte Körper B wurde zunächst einigemale aus siedendem, wässrigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle unkristallisiert und zuletzt aus konzentrierter wässriger Lösung bei längerem Verweilen im Exsikkator in großen, harten, wasserhellen Kristallen von rhombischem Habitus erhalten. Es gelang leicht nachzuweisen, daß Mykose vorlag.

Identifizierung: Die Substanz schmilzt im Kapillarrohr bei 100°, wird bei 130° wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 210°.

0·1353 g wasserfreie Substanz in 20 cm³ Wasser gelöst, zeigten im 2 mm Rohr eine Drehung von + 7·7° Ventzke (= 2·670 Kreisgraden), daher $[\alpha] = + 197·3°$.

0·2355 g kristallwasserhaltiger Substanz verloren beim Trocknen bei 130° 0·0230 g = 9·76%, berechnet für C₃₂H₂₂O₁₁: 9·52%.

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Der oben erwähnte Anteil (C) wurde mit siedendem Petroläther (Extrakt D), dann mit Äther (Extrakt E) und schließlich mit heißem Wasser ausgezogen (Extrakt F), wobei noch ein sehr beträchtlicher Rückstand hinterblieb (G).

Das Extrakt D bildete eine eigenartig riechende, klebrige, halbste Masse von gelbbrauner Farbe, die durch mehrstündiges Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge verseift wurde. Natronlauge ist nicht gut anwendbar, da sich in Wasser schwer lösliche Natronharzseifen bilden, die beim Ausschütteln mit Äther unangenehme Emulsionen veranlassen. Beim Abdestillieren des Alkohols geht eine eigenartig riechende flüssige Substanz mit über, deren Natur jedoch nicht festgestellt werden konnte (ein Terpen?). Der unverseifbare Anteil schied sich aus Äther als rotbraune, größtenteils kristallisierte Masse aus. Man saugte die Kristalle ab und löste sie mehrfach aus Essigester und Äther um, bis sie ungefärbt ausfielen. Dieses Produkt schmolz bei 150—152° und zeigte die Farbenreaktionen der Sterine; die Ausbeute war verhältnismäßig gut und betrug 0·3—0·4% des lufttrockenen Pilzes, so daß genügend Material zur Verfügung stand, um die schwierige Trennung der Komponenten vorzunehmen. Die Fraktionierung wurde mittels Alkohols und Äthers durchgeführt; die Reindarstellung des Ergosterins gelang verhältnismäßig leicht (nach etwa 10 Kristallisationen), da dieser Stoff der weitaus überwiegende und zugleich der schwerer lösliche ist; viel schwieriger und dadurch auch verlustreicher gestaltete sich die Isolierung des Fungisterins, die etwa 30 Kristallisationen erforderte.

Das Ergosterin wurde aus Petroläther in feinen, langen Nadeln kristallwasserfrei erhalten. F. P. 165° (in der geschlossenen Kapillare). Aus Alkohol kristallisiert es in Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser.

3·944 mg Ergosterin (aus Alkohol) gaben 3·919 mg H₂O und 11·734 mg CO₂, daher H = 11·04%, C = 81·14%.

0·1566 g Substanz in 20 cm³ Chloroform gelöst, drehten im 2-dm-Rohr 5·6^o Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -124^{\circ}$.

Tauret⁴ hatte gefunden: H = 11·30%, C = 81·01% $[\alpha] = -132^{\circ}$.

Das Acetylprodukt kristallisierte aus Alkohol oder Äther in glänzenden Blättchen, die den konstanten F. P. 177—178^o zeigten.

4·374 mg Substanz gaben 4·304 mg H₂O und 13·110 mg CO₂, daher H = 10·93%, C = 81·73%.

3·515 mg Substanz gaben 3·476 mg H₂O und 10·541 mg CO₂, somit H = 10·98%, C = 81·79%.

Tauret hatte angegeben: H = 10·47%, C = 81·59%.

Das Fungisterin kristallisiert in ganz ähnlicher Weise wie das Ergosterin, nur etwas weniger schön, und ist im allgemeinen in den gewöhnlich verwendeten Lösungsmitteln leichter löslich als dieses. Der F. P. lag bei 144^o.

4·125 mg Fungisterin (aus Alkohol) gaben 4·370 mg H₂O und 12·023 mg CO₂, daher H = 11·77%, C = 79·49%.

Die Mutterlaugen des Steringemisches ergaben beim Einengen noch Reste der Sterine, enthielten aber hauptsächlich amorphe, rotbraune Harzkörper. Aus der dickflüssigen Masse schied sich nach monatelangem Stehen ein in Nadeln kristallisierender Körper aus, der, aus Alkohol umgefällt, bei 189^o schmolz, bei der Cholestolprobe eine charakteristische gelbgrüne Farbenreaktion zeigte und sich mit dem unten zu beschreibenden Stoffe (Q) als identisch erwies. Die noch übrige Substanz, deren Menge beträchtlich war, erstarrte nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad zu einem leicht schmelzbaren Harz, das in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich war und noch die Liebermannsche Reaktion der Sterine zeigte.

Verschiedene Versuche, aus diesem Produkte durch Acetylierung, Methylierung und Reduktion näher definierbare Abkömmlinge zu erhalten, führten zu keinem Erfolg; rauchende Salpetersäure, die schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig einwirkt, bringt die Substanz in Lösung; aus dieser wird durch Wasser ein gelblichweißer Körper gefällt, der zwar auch amorph ist, aber aus Alkohol leicht umgefällt werden kann und Eigenschaften zeigt, die seine weitere Bearbeitung möglicherweise lohnend erscheinen lassen.

Der verseifbare Anteil des Petrolätherauszuges ist kompliziert zusammengesetzt. Bei der Zerlegung der Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt der größte Teil der organischen Säuren in gelben, klumpigen Massen aus, die abfiltriert wurden (H). Im sauren, wässrigen Filtrat fanden sich folgende Stoffe: Essigsäure, Buttersäure, Glycerin und Cholin.

Nachweis: Die beiden Fettsäuren trieb man mit Wasserdampf über, neutralisierte das Destillat mit Alkali, dampfte zur Trockne ein, zerlegte den Rückstand mit etwas konzentrierter Phosphorsäure und destillierte nochmals fraktioniert. Zuletzt wurden die Aethylester der beiden Säuren hergestellt.

⁴ Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 2. Aufl. I. Bd. S. 801 (1913).

Der Geruch der beiden Säuren sowie ihrer Ester ließ das Vorhandensein von Essig- und Buttersäure unzweifelhaft erscheinen.

Glyzerin wurde durch die Kupferhydroxyd- und die Akroleinprobe nachgewiesen. Seine Menge war sehr gering.

Das Cholin wurde mit Kaliumquecksilberjodid gefällt; die so erhaltene kristallinische Doppelverbindung ließ sich leicht identifizieren.

Die früher erwähnten, in Wasser unlöslichen Säuren (H) löste man in Äther, um das eingeschlossene Wasser abzutrennen, trocknete die Lösung durch Schütteln mit CaCl_2 und destillierte den Äther wieder ab, wobei die Säuren als gelbe, amorphe, spröde Masse zurückblieben. Diese erschöpfte man nach dem Zerreiben mit kaltem Petroläther, wobei eine rotgelbe, vaselinartige Substanz (I) in Lösung ging, während der Hauptanteil (K) ungelöst blieb. Die Partie (I) enthielt jedoch nicht bloß Säuren, sondern auch neutrale Stoffe, die infolge ihrer Löslichkeitsverhältnisse in diese Substanzengruppe gelangt waren; man löste die Masse in möglichst wenig heißem Alkohol und ließ dann längere Zeit in der Kälte stehen, wobei sich ein weißes Produkt ausschied, das sich als ein Gemisch erwies. Beim öfteren Umkristallisieren aus Alkohol gelang es, einen gut kristallisierenden Stoff (L) von einem pulverigen (M) zu trennen; der erstere setzte sich zumeist an den Gefäßwandungen in Nadeln ab, während der letztere an der Oberfläche oder im Innern der Flüssigkeit suspendiert blieb und beim Abgießen mit dieser beseitigt wurde. Der Körper (L) ließ sich nur schwierig durch oftmalige Kristallisation aus Essigester, Äther-Alkohol und zuletzt aus Äther allein rein erhalten. Er bildete Nadeln vom F. P. 195—196°, aus Alkohol kristallisierte er in Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die sich rasch zu Rot vertieft, die Liebermannsche Reaktion ergibt eine rotbraune Färbung. Der Stoff ist nicht saurer Natur.

3·603 mg Substanz lieferten 3·534 mg H_2O und 10·367 mg CO_2 , somit $\text{H} = 10·89\%$, $\text{C} = 78·47\%$.

Einen sehr ähnlichen Körper haben Bamberger und Landsiedl⁵ aus *Scleroderma Aurantium* Vaill. erhalten, doch war eine Identifizierung wegen mangelnden Vergleichsmaterials nicht möglich.

Den Körper (M) reinigte man durch Kristallisation aus Alkohol oder Äther-Alkohol; er ist nicht deutlich kristallisiert, sondern fällt pulverig oder in kugeligen Aggregaten aus und schmilzt bei 87—88°.

3·990 mg Substanz gaben 4·576 mg H_2O und 11·168 mg CO_2 , somit $\text{H} = 12·74\%$, $\text{C} = 76·34\%$.

Diese Analysendaten würden zwar auf eine Fettsäure ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) hinweisen, doch ist der Körper neutral, in Laugen unlöslich und nur dadurch in diese Säurefraktion gelangt, daß er in Äther sehr schwer löslich ist und daher beim Ausschütteln der unverscifbaren Stoffe mit Äther nicht in dieses Lösungsmittel überging.

⁵ Monatsh. f. Ch. 1906, S. 963.

Die Hauptmenge der in Petroläther löslichen Säuren war nicht fest, sondern bildete eine dickflüssige Masse. Zum Nachweise etwa vorhandener ungesättigter Fettsäuren wurde die Oxydation nach Hazura durchgeführt, doch wurden dabei keine kristallisierenden Produkte, sondern eine halb feste klebrige Masse erhalten, aus der sich durch Lösungsmittel nichts Kristallisierbares gewinnen ließ. Offenbar sind keine Fettsäuren, sondern nur Harzsäuren vorhanden.

Der oben erwähnte Anteil (K) bildete ein gelbliches, amorphes Pulver, aus dem sich jedoch nach einer der beiden folgenden Methoden ein kristallinischer Bestandteil isolieren läßt: entweder man löst die Masse in Äther, fällt mit Petroläther, fraktioniert und benützt die letzten, fast weißen Fraktionen zur weiteren Verarbeitung oder man behandelt die ganze Masse mit einer zur völligen Lösung nicht ausreichenden Menge von kaltem Alkohol, wobei sich ein weißer, schwer löslicher Körper abscheidet. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Rohprodukt wird wiederholt aus Äther-Alkohol, zuletzt aus viel heißem Benzin umkristallisiert, wobei es in glashellen Nadeln vom F. P. 242—144° erhalten wird (N).

Die Substanz gibt eine Cholestolreaktion (Violett-Grün-Braun), ihr Säurecharakter ist zweifelhaft.

3·937 mg Substanz gaben 4·104 mg H₂O und 11·255 mg CO₂, daher H = 11·58%, C = 77·97%: diese Zahlen entsprechen der Formel C₂₀H₃₆O₂ bzw. (C₁₀H₁₈O)_n.

Die Hauptmenge der Harzsäuren ist amorph; sie bilden ein feines, gelbliches Pulver, das sich in Äther, Benzol und Alkohol mit rotbrauner Farbe löst, beim Erhitzen im Kapillarrohr gegen 180° sich zu zersetzen beginnt und bei der Cholestolprobe eine rotbraune Färbung mit grüner Fluoreszenz liefert. Alkoholisches Blei-, Kupfer- und Bariumazetat fallen nur sehr unvollständig; bei Behandlung mit wässriger Lauge geht der größte Teil der Substanz in Lösung, das Unlösliche wird aber nach Beseitigung der Lauge von reinem Wasser gelöst, besteht also aus Harzseifen, die in wässriger Lauge schwer löslich sind. Aus siedendem wasserhaltigem Alkohol lassen sich die Harzsäuren in flockigem oder körnigem, gut filtrierbarem Zustande umfällen, doch gelang es bisher nicht, zu individualisierten Stoffen zu gelangen.

Aus dem früher genannten Ätherauszug (E) schied sich bei der Konzentration der Lösung zunächst eine Substanz (O) als graues Pulver aus, die in alkoholischer Lösung sehr zur Gallertbildung neigte und nach oftmaligem Umlösen aus Benzol und Äther als hartkörniges, weißes Pulver ohne deutliche Kristallisation mit dem F. P. 221—222° erhalten wurde. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine purpurne, allmählich ins Braunrote übergehende Färbung. Die Substanz ist frei von Stickstoff und saurer Natur.

3·227 mg Substanz gaben 3·128 mg H₂O und 8·945 mg CO₂, daher H = 10·77%, C = 75·60%.

Nach Abscheidung des Stoffes (O) befreite man den Ätherauszug völlig vom Lösungsmittel und verseifte ihn in gleicher Art wie das Petrolätherextrakt. Der unverseifbare Anteil glich sehr dem des Petrolätherauszuges und bildete wie dieser eine rotbraune amorphe Masse mit darin suspendierten kristallinen Abscheidungen. Man löste die ganze Masse in Äther und führte eine fraktionierte Kristallisation durch, wobei als erste Fraktion ein Gemisch von Ergosterin und Fungisterin erhalten wurde, während sich später ein pulveriger weißer Stoff (P) abschied, der, durch Umkristallisieren aus Äther von den Resten der Sterine befreit, bei 215° schmolz und mit dem Liebermannschen Reagens eine braune, bald ins Grüne übergehende Färbung zeigte. Aus Alkohol fällt der sonst pulverige Stoff in feinen, langen Nadeln aus, die Kristallalkohol enthalten dürften. Die Substanz ist auch in Benzol und Chloroform löslich.

2·991 mg Substanz gaben 2·926 mg H₂O und 7·302 mg CO₂, somit H = 10·87%, C = 66·58%.

Diese Zahlen liegen jenen der Formel (C₄H₈O)_n nahe.

Die Mutterlauge von der Ausscheidung (P) ergaben bei weiterem Einengen noch eine Kristallisation (Q), die man öfters aus Äther-Alkohol, zuletzt aus Äther allein umfällte, wobei der F. P. auf 188° stieg, wo er konstant blieb. Die Liebermannsche Reaktion ergab eine gelbe, allmählich in Grün übergehende Färbung. Die Substanz kristallisiert in kurzen Prismen.

3·305 mg Substanz gaben 3·479 mg H₂O und 9·886 mg CO₂, somit H = 11·70%, C = 81·58%.

Dieser Körper scheint seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach der Gruppe der Sterine anzugehören.

Die Mutterlauge dieser Stoffe war eine klebrige, rotgelbe Masse, die im wesentlichen aus Harzkörpern bestand. Der verseifbare Anteil des Ätherauszuges ergab nichts wesentlich anderes wie der des Petrolätherextraktes; die Hauptmasse bilden amorphe Harzsäuren von pulveriger Beschaffenheit und blaßbräunlicher Farbe, daneben ließ sich Essig- und Buttersäure sowie der oben beschriebene Körper (N) nachweisen.

Im ganzen zeigte sich, daß der Ätherauszug keine wesentlich anderen Stoffe enthält wie das Petrolätherextrakt und daß daher in künftigen Fällen die Extraktion mit einem der beiden Lösungsmittel genügt (wobei Äther vorzuziehen wäre).

Der früher erwähnte Wasserauszug (F) ist rotbraun gefärbt und reagiert sauer; er enthält ziemlich viel Gerbstoffe eine Erscheinung, die bei Pilzen recht selten ist. Die Gerbstoffe geben mit Eisenchlorid eine blaugrüne Farbenreaktion und sind zum großen Teil durch Bleizuckerlösung fällbar, zum kleineren Teil bloß durch basisches Bleiazetat; die Bleifällun-

gen sind gelb gefärbt. Das von den Gerbstoffniederschlägen abgelaufene und mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde auf Zucker und basische Stoffe geprüft. Monosaccharide waren nicht vorhanden, da sowohl die Fehling'sche Probe wie die Reaktion mit Phenylhydrazin negativ verliefen. Die einzige im Pilze vorhandene Zuckerart ist die eingangs erwähnte Mykose. Die Fällungen mit den Alkaloidreagentien (Kieselwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid) waren nicht besonders reichlich, es dürfte sich um Cholin gehandelt haben.

Der früher erwähnte, in Petroläther, Äther und Wasser unlösliche Anteil (G) des Alkoholauszuges bestand der Hauptsache nach aus Phlobaphenen, die ein graubraunes, amorphes Pulver darstellten; in heißem wässrigem Alkohol oder Azeton ist das Produkt mit rotbrauner Farbe löslich und gibt mit Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung; durch Wasser oder besser durch stark verdünnte Mineralsäuren wird es aus seinen Lösungen flockig oder gallertig gefällt. Seine Menge ist weit größer als diejenige der Gerbstoffe.

Eine Untersuchung der in Wasser, verdünnten Laugen und Mineralsäuren löslichen Bestandteile des Pilzes wurde nicht vorgenommen.

Die vorangehende Untersuchung hat ergeben, daß die aus *Polyporus pinicola* darstellbaren und genauer definierbaren Stoffe nur zum geringsten Teil mit den von Schmieder⁶ aus *Polyporus officinalis* isolierten übereinstimmen. Es ist dies um so auffallender, als nicht nur die beiden Pilzarten einander systematisch nahestehen, sondern auch ihre Wirtspflanzen miteinander nahe verwandt sind, da *Polyporus officinalis* auf Lärchen und *Polyporus pinicola* auf Fichten wächst. Einige Abweichungen in den Befunden sind ja erklärlich: so z. B. ist der von Schmieder als Cholesterin bezeichnete Stoff zweifellos das bei den Pilzen weitverbreitete Steringemisch (Ergosterin-Fungisterin); der cerebrinartige Stoff und die Mykose mögen seinerzeit übersehen worden sein; die von Schmieder bei der Aufarbeitung der Harze vermiedene Verseifung dürfte die Ursache davon sein, daß manche kristallisierbare Spaltprodukte nicht gefunden wurden; völlig sicher steht dagegen die Anwesenheit der Agaricinsäure in *Polyporus officinalis*, auch die Anwesenheit zweier Kohlenwasserstoffe ist höchst wahrscheinlich, während von diesen drei Körpern in *Polyporus pinicola* keine Spur zu finden war. Ganz Ähnliches gilt bezüglich des von Schmieder in *Polyporus pinicola* gefundenen Cetylalkohols und des freilich noch etwas fragwürdigen Agaricols. Jedenfalls wäre eine neuerliche chemische Untersuchung des Lärchenpilzes recht wünschenswert.

⁶ über Bestandteile des *P. off.* Diss. Erlangen 1886.