

## Zur Chemie der höheren Pilze

(XX. Mitteilung)

Über *Omphalia Campanella* Batsch, *Marasmius Scorodoni* Fr., *Boletus cavipes* Opat. und *Calocera viscosa* Pers.

Von

Norbert Fröschl und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

1. *Omphalia Campanella*.

Das Material war in der Umgebung von Mürzzuschlag (Steiermark) gesammelt worden und wog lufttrocken 150 g; die Untersuchung hatte nur orientierenden Charakter und ergab keine ungewöhnlichen chemischen Bestandteile.

Im Petrolätherauszug fand sich ein ähnliches Gemisch von Fungisterin und Ergosterin wie in vielen anderen Pilzen. Die Substanz war gut kristallisiert, schmolz bei 152° und gab die bekannten Farbenreaktionen der Sterine. Im verseifbaren Anteil waren flüssige und feste Fettsäuren enthalten.

Aus dem Ätherauszug gewann man ebenfalls Sterine und daneben ein amorphes, gelbbraunes Harz, das sich größtenteils in wässriger Lauge löste.

Der Alkoholauszug ergab relativ reichliche Mengen von Mannit, der durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Herkunft identifiziert wurde; daneben fand sich *d*-Glukose (Phenylsazon vom F. P. 206°) und Cholin (Identifizierung durch die Quecksilberjodid-doppelverbindung und das Golddoppelsalz). Der in Wasser unlösliche Anteil des Alkoholauszuges hat Phlobaphencharakter; er bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Alkalien und Ammoniak löslich und daraus wieder durch Säure fällbar ist; die alkoholische Lösung ist durch Blei- und Kupferazetat fällbar, Eisenchloridlösung gibt eine rotbraune Färbung, später einen braunen Niederschlag. Die bräunlichgelbe Färbung des Pilzes rührt von diesem Phlobaphen her.

Der Wasserauszug enthält amorphe Kohlehydrate, wurde aber nicht weiter untersucht.

2. *Marasmius Scorodoni*.

Das Gewicht des in Steiermark (Schladming) gesammelten lufttrockenen Pilzes betrug 500 g; das Material wurde mit Rücksicht auf den starken Knoblauchgeruch<sup>1</sup> zunächst der

<sup>1</sup> Vgl. Zellner, Chemie d. höheren Pilze, 1907, S. 185.

Wasserdampfdestillation unterworfen. Das milchig getrübbte Destillat schüttelte man mit Äther aus; der Rückstand enthielt zwei Bestandteile, die durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol getrennt wurden; der darin schwerer lösliche Anteil ist fest und läßt sich aus siedendem Alkohol umfällen; er ist undeutlich kristallinisch, neutral, in Lauge unlöslich, gibt keine Sterinreaktionen, ist nicht azetylierbar und schmilzt bei 55°; es dürfte sich um ein Paraffin handeln. Der in Alkohol leicht lösliche Anteil bildet ein farbloses, im Lichte gelbwerdendes, leicht bewegliches Öl von durchdringendem und lange anhaltendem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser und darin nur wenig löslich, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Das Öl ist schwefelhaltig, seine Lösung in Alkohol gibt, mit einer alkoholischen Sublimatlösung und hierauf mit Wasser versetzt, eine weißliche, amorphe Fällung. Das Öl ist augenscheinlich nicht einheitlich; eine genaue Untersuchung war infolge der geringen Ausbeute (0·2% des lufttrockenen Materials) nicht durchführbar; doch ließ sich mit Sicherheit feststellen, daß es von ähnlicher Beschaffenheit ist wie die Öle der Alliumarten. Die Destillation muß im Vakuum erfolgen, da unter Atmosphärendruck Zersetzung erfolgt.

Der leichtest flüchtige Anteil, der bei gewöhnlichem Druck unterhalb 100° siedet, ergab folgende Analysenwerte:

8·112 mg Substanz lieferten 8·030 mg H<sub>2</sub>O und 16·222 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·08%, C = 54·53%.

0·101 g Substanz gaben 0·2506 g BaSO<sub>4</sub>, daher S = 34·06%. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Allylsulfid jedenfalls nicht vorliegt, da dieses eine ganz andere Zusammensetzung zeigt (H = 8·77%, C = 63·15%, S = 28·07%). Hingegen liegen die Zahlen des Aethylsulfides den gefundenen Werten einigermaßen nahe (H = 11·11%, C = 53·33%, S = 35·56%); ohne auf diesen Umstand Gewicht legen zu wollen, erscheint uns doch der hohe Wasserstoffgehalt der Substanz auffallend.

Die bei der Wasserdampfdestillation erhaltene wässrige Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 95%igem Alkohol ausgekocht, wobei ein erheblicher Anteil (M) ungelöst blieb; die in Alkohol löslichen Substanzen bildeten zunächst einen dunklen Sirup, aus dem sich aber beim Verreiben mit starkem Alkohol und längerem Stehen ein Körper ausschied, der durch Umlösen aus wässrigem Alkohol unter Tierkohlezusatz unschwer gereinigt werden konnte. Sein Kristallisationsvermögen ist nicht bedeutend; er bildet gekrümmte, büschelig vereinigte Nadeln oder langgezogene Blättchen von rhombischem oder monoklinem Habitus. Im Kapillarrohr erhitzt, bräunt sich die Substanz bei 195° und schmilzt unter Zersetzung bei 242°.

Der Körper, der vorbehaltlich seiner Identifizierung vorläufig *Marasmin* genannt sei, ist in Wasser leicht, in Alkohol beim Erhitzen gut löslich, in Äther, Benzol, Azeton und Amylalkohol praktisch unlöslich. Die Analyse dieses Stoffes ergab folgende Resultate:

4·315 mg Substanz, im Vakuum getrocknet, gaben 3·793 mg H<sub>2</sub>O und 8·172 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 9·83%, C = 51·66%.

6·296 mg Substanz gaben 5·383 mg H<sub>2</sub>O und 11·975 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 9·56%, C = 51·87%.

4·549 mg Substanz lieferten 0·340 cm<sup>3</sup> Stickstoff ( $t = 18^{\circ}$ ,  $b = 757$  mm), somit N = 8·73%.

3·301 mg Substanz lieferten 0·245 cm<sup>3</sup> Stickstoff ( $t = 17^{\circ}5'$ ,  $b = 757$  mm), somit N = 8·69%.

Diese Zahlen liegen der Formel C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> nahe, für welche sich die Werte: H = 9·31%, C = 52·17% und N = 8·69% berechnen.

Der Körper scheint nur sehr wenig optisch aktiv zu sein.

Eine Lösung, die in 100 cm<sup>3</sup> Wasser 5·20 g Substanz enthielt, drehte im 1-dm-Rohr 0·17° nach links; da diese kleine Drehung in dem verfügbaren Apparat nicht mehr mit Sicherheit meßbar war, möchten wir den daraus berechneten Wert  $[\alpha] = -3\cdot2^{\circ}$  nicht als definitiv, sondern nur als oberen Grenzwert ansehen.

Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt stimmten mit jenen des Betonicins<sup>2</sup> überein; Herr Dr. Georg Trier (Basel) hatte die Freundlichkeit, uns eine Probe des Originalpräparates zu senden, wofür wir ihm bestens danken; der Vergleich der beiden Präparate ergab deren unzweifelhafte Verschiedenheit.

Das Marasmin hat folgende Eigenschaften: es ist neutral, ohne Geruch und Geschmack, sublimierbar; reduziert Fehlingsche Lösung nicht (auch nicht nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure); auch ammoniakalisches Silbernitrat wird nicht reduziert. Die Reaktionen nach Molisch und Scherer sind negativ. Konzentrierte Schwefelsäure, Liebermannsches Reagens und konzentrierte Salpetersäure ergeben keine Farbenreaktionen. Auch die Millonsche Reaktion verläuft negativ; Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Bleizucker, Bleiessig und Kupferazetat geben keine Fällungen. Eisenchloridlösung ergibt eine schwache Vertiefung der Farbe von Gelb nach Rot. Bei der trockenen Destillation entsteht Furol und Ammoniak oder eine ähnliche Base. Hingegen ist die Substanz gegen starke Ätzbarytlösung und alkoholische Lauge beständig, kann also weder ein Ammonsalz, noch ein Säureamid sein. Konzentrierte Salzsäure wirkt nicht einmal in der Kochhitze ein, liefert auch kein Chlorhydrat. Von allen in Anwendung gebrachten Reagentien wirkt nur Silberoxyd leicht ein; beim Erwärmen mit einer wässrigen Marasminlösung findet Abscheidung von Silber statt und nach dem Ansäuern tritt ein valeriansäureartiger Geruch auf.

In den Mutterlaugen des Marasmins, die ziemlich dunkel gefärbt sind, konnten Cholin (Jodquecksilberdoppelsalz) und Glukose (Osazon) nachgewiesen werden, dagegen weder Mannit, noch Mykose; dies ist auffällig und legt den Gedanken

<sup>2</sup> Trier, Die Pflanzenstoffe, 1924, S. 225.

nahe, das Marasmin als physiologischen Stellvertreter dieser beiden weit verbreiteten Pilzstoffe zu betrachten. Mehr läßt sich vorläufig über das Marasmin nicht sagen.

Der in Alkohol unlösliche Teil (M) des Wasserauszuges wurde mit Bleizuckerlösung gefällt und der Bleiniederschlag nach dem Fleischer'schen Verfahren verarbeitet; der sichere Nachweis organischer Säuren wurde durch die Anwesenheit brauner, amorpher Substanzen verhindert, von anorganischen Säuren fanden sich reichlich Schwefel- und Phosphorsäure, dagegen nur wenig Chlor. Das Filtrat des Bleiniederschlages ergab nach Entfernung des Bleis bei der Fällung mit Alkohol ein amorphes Kohlehydrat, das wohl als Glukosan anzusprechen ist; wenigstens ergab die Hydrolyse mit 3%iger Schwefelsäure bei 3 Atmosphären Überdruck reichliche Mengen Glukose, hingegen keine Galaktose und Mannose und nur minimale Mengen von Pentosen.

Das der Wasserdampfdestillation unterworfenen Pilzmateriale trocknete man auf dem Wasserbade und zog es sodann mit siedendem Alkohol aus; der so erhaltene braune Extrakt wurde mit mäßigen Mengen kalten Äthers behandelt, wobei eine graugelbe Substanz ungelöst blieb, die durch Umfällen aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz weiß erhalten wurde. Sie schied sich aus verschiedenen Lösungsmitteln (Essigester, Benzol, Äther) bald flockig, bald gallertig aus und zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen stärkeähnlichen Formen der in Pilzen häufig vorkommenden cerebrinartigen Stoffe. Der Schmelzpunkt lag bei 133° (vgl. die vorausgehende Abhandlung).

Analyse: 5·187 mg Substanz lieferten 0·111 cm<sup>3</sup> Stickstoff (bei 23° und 740 mm Druck), daher N = 2·40%.

Die in Äther leichter löslichen Anteile bildeten eine dickflüssige braune Masse, aus der sich allmählich ein Niederschlag (N) ausschied, der abgesaugt, auf Tonplatten von öligen Anteilen befreit und durch Umlösen aus Essigester und Alkohol gereinigt wurde. Die Substanz ist ein Gemisch des eben erwähnten cerebrinartigen Körpers mit Sterinen; die Trennung war nicht leicht und erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, wobei sich in den vorderen Fraktionen das Steringemisch anreichert. Es bildete glänzende Blättchen vom F. P. 152—154° (siehe die vorangehende Abhandlung). Die ölige Mutterlauge von der Abscheidung (N) wurde mit alkoholischer Lauge verseift. Die unverseifbaren Anteile bestanden hauptsächlich aus dem erwähnten Steringemisch; die Seifenlösung lieferte bei der Zersetzung mit einer Mineralsäure ein Gemisch von flüssigen und festen Fettsäuren. Die letzteren ließen sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol unter Tierkohlezusatz reinigen. Die Schmelzlinie 62—66° und die Verseifungszahl 183 wiesen darauf hin, daß

außer Palmitin- und Stearinsäure noch eine höher molekulare Fettsäure vorhanden war.

### 3. *Boletus cavipes*.

Das Material stammte ebenfalls aus der Steiermark und wog lufttrocken 750 g. Die Untersuchung bot ziemliche Schwierigkeiten und lieferte nur wenige gut definierte Produkte.

Der Ätherauszug bildete eine dickflüssige braune Masse ohne kristallinische Ausscheidung. Man verseifte mit alkoholischer Lauge, doch ließ sich die Trennung der unverseifbaren von den verseiften Substanzen durch Ausschütteln mit Äther infolge hartnäckiger Emulsionsbildungen nicht durchführen; man versetzte daher das Reaktionsprodukt mit Bariumchlorid, brachte die Masse zur Trockne und extrahierte den Rückstand mit Benzol, das nunmehr die unverseifbaren Stoffe aufnahm. Diese stellten eine zähflüssige, harzige Masse dar, die bei der Behandlung mit kaltem Essigester oder Azeton eine flockige Abscheidung (O) lieferte. Dieses Substanzgemisch wurde zunächst mit heißem Essigester behandelt, wobei ein Bestandteil ungelöst bleibt, der eine flockige oder feinkörnige, völlig amorphe, niedrig schmelzende Substanz ohne charakteristische Eigenschaften darstellt; eine völlige Reinigung des Stoffes gelang vorläufig nicht; aus der in heißem Essigester leicht löslichen Partie gewann man ein ähnliches Gemisch von Sterinen, wie es auch sonst bei Pilzen häufig gefunden wird. Es zeigte die Schmelzlinie 150—154° und die bekannten Farbenreaktionen. Die Mutterlauge von der Abscheidung (O) lieferte beim Eindampfen ein braunes, zähflüssiges Harz, das den Hauptbestandteil der unverseifbaren Stoffe bildet. Die aus den Barytseifen abgeschiedenen Fettsäuren waren durchaus flüssig, ein bei Pilzen seltener Fall; die Oxydation nach Bauer-Hazura lieferte als Hauptprodukt Dioxystearinsäure, die leicht rein erhalten werden konnte (F. P. 132°, Neutralisationswert 175), daneben fand sich in merklicher Menge Tetraoxystearinsäure, deren völlige Reinigung infolge unzureichender Substanzmenge nicht durchführbar war; die nativen Säuren bestehen somit überwiegend aus Ölsäure neben wenig Linolsäure.

Der Alkoholauszug bildete nach der Reinigung mit Bleiessig, Beseitigung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff, Entfärbung mit Tierkohle und Eindampfen im Vakuum einen gelblichen klaren, dicken Sirup, der keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Erst nach dem Impfen schied sich Mannit (allerdings in ziemlicher Menge) aus, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Herkunft identifiziert wurde. Nach wochenlangem Stehen ergab der Sirup noch eine zweite Kristallisation von etwas abweichendem Aussehen und Schmelzpunkt, die sich aber doch auch als Mannit erwies.

4·370 mg Substanz gaben 3·23 mg H<sub>2</sub>O und 6·382 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 8·21%, C = 39·82%; berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: H = 7·69%, C = 39·56%.

Weitaus die größte Menge des Alkoholextraktes bildet ein hygroskopisches, sirupöses Polysaccharid, das in starkem (nicht in absolutem) Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich ist, Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht reduziert, durch Ätzbaryt und Bleiessig nicht fällbar und nur schwer hydrolysierbar ist. Der Abbau mit Salzsäure ergibt reichliche Mengen von Glukose, keine Galaktose und Mannose, Pentosen nur in eben noch erkennbaren Spuren; es liegt ein Glukosan vor. Der Wasserauszug des Pilzes enthält ebenfalls Polysaccharide; diese gehören aber der Type des Viscosins an und unterscheiden sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und Fällbarkeit durch Bleiessig deutlich von dem oben beschriebenen Kohlehydrat.

#### 4. *Calocera viscosa*.

Dieser Pilz gehört der chemisch noch wenig bekannten Gruppe der Tremellaceae an.

Er kommt saprophytisch auf Fichtenstrünken durchaus nicht selten vor, doch findet er sich nie in größerer Menge; dazu ist das Gewicht des einzelnen Individuums sehr gering; es bedurfte daher eifrigen Sammelns, um in einem Sommer 700 g des lufttrockenen Materials aufzubringen; es wurde teils im Waldviertel, teils in der Steiermark gesammelt.

Die bisherigen chemischen Angaben<sup>3</sup> beziehen sich auf die Schleimssubstanzen, den Farbstoff und Fermente. Der Pilz ist im frischen Zustande dottergelb, im getrockneten orange gefärbt; frisch ist er geruchlos, trocken zeigt er einen Geruch, der sehr an den des *Cantharellus cibarius* erinnert.

Das feinzerschnittene Material wurde sechsmal mit 95%igem Alkohol ausgekocht, dann getrocknet, möglichst fein gemahlen und neuerlich zweimal mit Alkohol ausgekocht; diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt. Nur so ist es möglich, die Inhaltsstoffe vollständig zu gewinnen.

Aus dem ziemlich dunkel gefärbten Alkoholextrakt kristallisierte schon nach mäßigem Einengen Mykose (Trehalose) in reichlicher Menge aus; die Rohabscheidung wurde in Wasser gelöst, zur Beseitigung färbender Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt und mit Tierkohle gekocht; hierauf versetzte man mit Alkohol, wobei gallertige Substanzen ausfielen, fällte mit heißem Barytwasser noch vorhandene Mannane, befreite die Lösung mit Kohlendioxyd von überschüssigem Baryum und engte zur Sirupdicke ein. Bald fielen große, farblose Kristalle aus, die durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser vollkommen rein erhalten wurden. Ihre Menge betrug 14 g.

<sup>3</sup> Vgl. Zellner, Chemie d. höh. Pilze, 1907, S. 118, 119, 141, 209.

Identifizierung: F. P. 100°. 0·355 g Substanz gaben bei 130° 0·032 g Wasser ab; somit  $H_2O = 9\cdot01\%$ ; berechnet für  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O:9\cdot51\%$ .  
0·914 g wasserfreie Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst drehen im 2-dm-Rohr 10·51° Ventzke nach rechts, somit  $[\alpha] = +199\cdot3^\circ$ .

Der von der Mykose abfiltrierte Alkoholauszug wurde nun stark eingeengt und mit Petroläther ausgezogen. Aus diesem Auszug schieden sich schon beim bloßen Stehen Kristalle (Sterine) ab, die mit den nach der Vertreibung des Petroläthers ausfallenden sowie mit den nach der Verseifung isolierten Sterinen vereinigt wurden. Das intensiv rotgelbe Rohfett verseiften wir mit alkoholischem Kali. Das in Äther aufgenommene Unverseifbare bestand größtenteils aus Sterinen, enthielt aber auch den Farbstoff des Pilzes, der sich nach Abscheidung der Sterine in den Mutterlaugen anreichert und eine völlig amorphe, intensiv rotgelbe, harzartige und ziemlich stark safranähnlich riechende Masse darstellt. Die mehrmals aus Alkohol und Essigester umkristallisierten Sterine bildeten glänzende Blättchen, schmolzen bei 150—154° und gaben die Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Hesse-Salkowski und Liebermann-Burchardt. Zweifellos liegt das weit verbreitete Ergosterin-Fungisteringemisch vor.

Die Seifen lieferten bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure relativ wenig unlösliche Fettsäuren; die flüssigen bestanden, nach der Jodzählung zu schließen, hauptsächlich aus Ölsäure, die festen schmolzen nach der Reinigung (aus Alkohol unter Tierkohlezusatz) bei 53—54°, dürften also ein Palmitin-Stearinsäuregemisch darstellen. Auf die Anwesenheit wasserlöslicher Fettsäuren wies ein auffälliger Schweißgeruch der wässrigen Zeretzungsflüssigkeit hin; das saure Filtrat von den unlöslichen Fettsäuren wurde daher neutralisiert, zur Trockne eingedampft und mit starker Phosphorsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Das Destillat neutralisierte man und engte es ein. Einen Teil dieser Lösung fällte man mit Silbernitrat und kristallisierte das ausgeschiedene Silbersalz vorsichtig aus Wasser um; es ist gegen Wärme, weniger gegen Licht empfindlich. Den anderen Teil versetzte man mit etwas Essigsäure und Kupferazetat, worauf sich nach längerem Stehen ein Kupfersalz ausschied, das in rechteckigen Prismen kristallisierte.

Analyse: 0·1426 g Silbersalz lieferten 0·0755 g Silber; daher  $Ag = 52\cdot94\%$ , berechnet für  $C_5H_9O_3Ag:51\cdot62\%$ . Die Differenz dürfte auf die Zersetzlichkeit des Salzes, möglicherweise auch auf die Anwesenheit von Säuren mit kleinerem Molekulargewicht zurückzuführen sein.

5·421 mg Kupfersalz gaben 1·637 mg CuO, somit  $CuO = 30\cdot19\%$ ; berechnet für  $(C_5H_9O_2)_2Cu: CuO = 29\cdot95\%$ .

Es kann wohl kaum bezweifelt werden, daß hier Isovaleriansäure vorlag.

Der aus dem Alkoholextrakt bereitete Ätherauszug ist

wesentlich substanzreicher als der mit Petroläther hergestellte. Der Rückstand war eine ziemlich feste gelbbraune harzige Masse, die, mit dem doppelten Volumen alkoholischer Lauge durchgeschüttelt, schon in der Kälte ein Gel bildet. Dieses verflüssigt sich bei Wasserbadwärme wieder, nimmt aber später unter reichlicher Abscheidung einer gallertigen Substanz dickflüssige Beschaffenheit an. Man nutsch ab, wäscht mit alkoholischem Kali, Wasser und Azeton nach, wobei die gequollene Masse ihr Volumen stark verringert. Dieser Stoff, den wir fernerhin Calocerol nennen wollen, macht den Eindruck einer singulären Substanz. Das Filtrat wird weiter verseift und mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Seifenlösung unter neuerlicher Abscheidung von Calocerol gelatiniert. Nach Beseitigung des letzteren werden die Harzsäuren durch Ansäuern abgeschieden und durch Auflösen in Azeton von dem darin unlöslichen Calocerol völlig befreit. Sie bilden eine amorphe, bräunliche Masse, die in Äther und Benzol größtenteils löslich ist und eine braunrote Cholestolreaktion zeigt. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischem Bleiazetat eine gelbe, mit Kupferazetat eine grüne und mit Ätzbaryt eine gelbliche Fällung. In den oben erwähnten Ätherausschüttelungen ist hauptsächlich ein indifferenten Harzkörper von intensiv gelber Farbe und amorpher Beschaffenheit vorhanden, daneben geringfügige Mengen von Sterinen.

Das Calocerol ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Azeton, Benzol, Chloroform, Essigester, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, praktisch unlöslich. In großen Mengen Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol ist es in der Siedehitze löslich, fällt aber beim Abkühlen sofort wieder aus, u. zw. aus den beiden ersteren Lösungsmitteln in mikroskopischen Nadeln, die sich beim Filtrieren filzartig zusammenlegen, aus Amylalkohol pulverig oder körnig. In Pyridin und Eisessig löst es sich gut und am besten in konzentrierter Salzsäure, aus der man es durch Wasserzusatz oder durch Eindampfen unverändert zurückerhält. Nach oftmaligem Umkristallisieren, erst aus salzsäurehaltigem, dann aus reinem Alkohol, zeigt es den F. P. 255° (unter Zersetzung), zeigt aber nach dem Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln oft starke Veränderungen des Schmelzpunktes auch nach stundenlangem Trocknen im Vakuum bei 70°. Der Körper ist neutral, licht- und luftbeständig. Die Liebermannsche Reaktion liefert über Grün ein bleibendes Violett, die Hessesche Reaktion ist sehr schwach (gelb); die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen schwach rot, die Lösung in Salpetersäure fluoresziert nach kurzem Aufkochen gelbgrün. Aus dieser Lösung kann man nach dem Verdünnen mit Wasser einen ätherlöslichen Körper ausschütteln, der amorph bleibt und dessen gelbe Farbe mit Ammoniak in Rot umschlägt.

Der Körper enthält keinen Stickstoff, verbrennt mit weihrauchartigem Geruch und ist optisch inaktiv.

Acht Verbrennungen der offen eingewogenen Substanz lieferten unregelmäßig schwankende Werte ( $H = 9.46-9.99\%$ ,  $C = 59.47-62.70\%$ ), wobei anscheinend die Hygroskopizität der Substanz und ihre Eigenschaft, Reste der Lösungsmittel hartnäckig festzuhalten, die Analysen stark beeinflussten. Dagegen zeigten zwei 5mal, bzw. 9mal aus Äthylalkohol umgefällte Proben, die im Vakuum bei  $120^{\circ}$  getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogen worden waren, konstante Zusammensetzung.

Analyse: 3.426 mg Substanz gaben 2.790 mg  $H_2O$  und 7.750 mg  $CO_2$ , somit  $H = 9.11\%$ ,  $C = 61.62\%$ .

6.111 mg Substanz lieferten 4.953 mg  $H_2O$  und 13.818 mg  $CO_2$ , daher  $H = 9.07\%$ ,  $C = 61.66\%$ .

Die Molekulargewichtsbestimmung stieß ebenfalls auf Schwierigkeiten: die Rastische Methode versagte wegen der Unlöslichkeit des Calocerols in Kampher, die ebullioskopische Methode wegen der zu geringen Löslichkeit in Alkohol, die Bestimmungen in Pyridinlösung ergaben aus unbekanntem Gründen stark differierende Werte. Das Ergebnis einer Bestimmung nach B a r g e r - R a s t erscheint uns zweifelhaft.

7.890 mg Substanz in 708.9 mg Pyridin ist osmotisch schwächer als 0.065 molare und osmotisch stärker als 0.04 molare Azobenzollösung; annähernd gleich einer 0.05 molaren Azobenzollösung; daher das Molekulargewicht  $M$  größer als 171, kleiner als 278, annähernd gleich 222.

Wir möchten trotz dieser Bestimmung, die zu der mit den Analysenergebnissen ungefähr stimmenden Formel  $C_{11}H_{20}O_4$  führen würde, wegen der besseren Übereinstimmung der Analyse und der Unsicherheit der Molekulargewichtsbestimmung der Formel  $C_{22}H_{38}O_8$  den Vorzug geben, zumal auch das ganze Verhalten des Calocerols für ein größeres Molekulargewicht spricht.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid lieferte ein amorphes Produkt, das im Gegensatz zur Muttersubstanz in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester sehr leicht löslich ist, in Petroläther sich aber nicht löst. Es konnte auf keine Weise in kristallinische Form gebracht werden. F. P.  $128^{\circ}$ .

Analyse: 5.180 mg Substanz gaben 3.624 mg  $H_2O$  und 12.018 mg  $CO_2$ , somit  $H = 7.83\%$ ,  $C = 63.27\%$ .

Molekulargewicht nach Rast: 0.957 mg Substanz in 6.043 mg Kampher gaben eine Depression von 8.5, daher  $M = 745$ .

Die bedeutende Erhöhung des Molekulargewichtes (745 gegen 430 der Formel  $C_{22}H_{38}O_8$ ) würde für den Eintritt einer großen Zahl von Acetylgruppen sprechen. Jedoch kann es sich nach den Analysendaten nicht um eine glatte Acetylierung handeln, auch ist die Muttersubstanz aus dem Reaktions-

produkt durch Verseifung nicht regenerierbar. Es scheint sich um eine tieferegreifende Reaktion zu handeln. Bemerkenswert ist auch, daß bei der Einwirkung von Benzoylchlorid ein sehr ähnliches, amorphes, ebenfalls bei  $128^{\circ}$  schmelzendes Produkt entsteht. Bei der Behandlung mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und bei der Bromierung entstehen amorphe, nicht traktable Substanzen. Seinem ganzen Verhalten nach dürfte das Calocerol den Harzkörpern nahestehen, aber wegen seines hohen Sauerstoffgehaltes eine Ausnahmstellung einnehmen. Nach Beschaffung neuen Materials soll seine Untersuchung fortgesetzt werden.

Der Rest des mit Petroläther und Äther erschöpften Alkoholextraktes wurde in Wasser gelöst; aus diesem Anteil konnten noch erhebliche Mengen Mykose gewonnen werden, ferner fanden sich Glukose (Phenylglucosazon vom F. P.  $204^{\circ}$ ) und Cholin (Quecksilberjodiddoppelsalz).

Die wässrige Abkochung des Pilzes enthält erhebliche Mengen schleimiger Polysaccharide, denen der Pilz seinen Artnamen verdankt. Zu ihrer Gewinnung engt man die Lösung stark ein und fällt mit dem doppelten Volumen Alkohol. Die wenig gefärbte, gallertige Fällung dunkelt beim Trocknen stark nach. Durch öfteres Umfällen mit Alkohol, Dialyse und zuletzt durch Ausfällen aus schwach salzsaurer Lösung mit Alkohol kann die Substanz von Mineralstoffen und färbenden Verunreinigungen befreit werden. Die wässrige Lösung ist durch Blei- und Kupferazetat sowie durch Ätzbaryt fällbar. Die aus schwach salzsaurer Lösung mit Alkohol gefällte Substanz trocknet im Vakuum zu einer hornartigen Masse ein, die kaum mehr in Wasser, leicht dagegen in Laugen löslich ist. Das Kohlehydrat ist offenbar schwach saurer Natur und liegt im nativen Zustande als Kalium- oder Magnesiumverbindung vor. Bei der Hydrolyse (1%ige Milchsäure,  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären Druck, 3 Stunden) entsteht als Hauptprodukt Mannose, die durch das Phenylhydrazon (F. P.  $195^{\circ}$ ) identifiziert wurde.

3·120 mg Substanz lieferten  $0\cdot275\text{ cm}^3$  Stickstoff ( $t = 17^{\circ}$ ,  $b = 745\text{ mm}$ ), daher  $N = 10\cdot17\%$ , berechnet  $10\cdot37\%$ .

Ein Acetylierungsversuch mit Essigsäureanhydrid in Pyridin scheiterte an der Unlöslichkeit des getrockneten Mannans.

---