ARCHIV DER PHARMACIE.

CLX. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Chemische Bestandtheile der Pilze;

von

Professor Dr. Hermann Ludwig in Jena

Die Chemie der Pilze liegt noch sehr im Dunkeln. Der Grund der auffallenden Vernachlässigung dieses Gebietes der Pflanzenchemie liegt wohl hauptsächlich in der Vernachlässigung botanischer Studien durch die Fachchemiker und an der Schwierigkeit der genauen Bestimmung der Pilze. Wie die Sachen einmal liegen, kann nur eine Vereinigung von Botanikern, deren Lieblingsbeschäftigung eben die Pilze sind, mit Chemikern, welche sich an dieses noch wenig cultivirte Gebiet heranwagen, zur Klarheit in demselben führen.

Was bis jetzt über die einzelnen Bestandtheile der Pilze bekannt geworden ist, will ich nach den Bestandtheilen gruppirt hier mittheilen.

Cellulose. Das Fungin der älteren Chemiker, namentlich Braconnots, wurde von Payen, Fromberg, Schlossberger und Döpping als eine mit stickstoffhaltigen Substanzen verunreinigte Cellulose erkannt. Nach gehöriger Reinigung mit kaltem und heissem Wasser, Weingeist, verdünnter Salzsäure und verdünnter Kalilauge wurde sie stickstofffrei und zeigte folgende Zusammensetzung:

a) *Agaricus edulis*; b) *Boletus igniarius*, beide von Payen analysirt; c) *Agaricus albus*, nach Fromberg's Ana-

lyse; d) und e) *Polyporus fomentarius*, nach den Analysen von Schlossberger und Döpping; f) *Daedalea quercina*; g) dieselbe; h) und i) *Polyporus destructor* von denselben Chemikern analysirt. Sämmtliche Analysen mit bei 100° C. getrockneten Substanzen angestellt.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
C	44,52	42,40	45,57	45,42	45,32	45,58	45,46	43,08	43,90
H	6,67	6,11	6,29	6,80	6,84	6,27	6,36	6,69	6,62
O	48,81	50,49	48,14	47,78	47,84	48,15	48,18	49,38	49,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$, welche für die Cellulose höherer Pflanzen festgestellt wurde, verlangt:

C^{12}	=	72	44,444 Proc.
H^{10}	=	10	6,173 „
O^{10}	=	80	49,383 „
		162	100,000 Proc.

Die Cellulose der Pilze hat mithin gleiche chemische Zusammensetzung mit der der höheren Gewächse; das Fungin ist aus dem Reiche der eigenthümlichen Pflanzenbestandtheile zu streichen.

Wassergehalt der Pilze. Nach den Untersuchungen von Schlossberger und Döpping enthalten die Pilze mehr Wasser als irgend ein anderes Vegetabil; kaum dürften ihnen manche saftigen Früchte den Rang darin streitig machen.

a) *Agaricus deliciosus* L. der Reizker oder Röhrling;
b) *Ag. arvensis* Schöffler, eine Varietät des Champignons;
c) *Ag. glutinosus*; d) *Ag. russula* Scopoli; e) *Ag. Cantharellus* (*Cantharellus cibarius* F.), gelber Pfifferling oder Eierschwamm; f) *Ag. muscarius*, der Fliegenschwamm;
g) *Boletus aureus* Sch. (*B. luteus* L.).

	a	b	c	d	e	f	g
Trockensubstanz	13,1	9,39	6,29	8,8	9,4	9,44	5,65 Proc.
Wasser	86,9	90,61	93,71	91,2	90,6	90,56	94,35 „
	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00 Proc.

Aschengehalt der Pilze. Nach den Untersuchungen von Schlossberger und Döpping ist derselbe auf trockne Substanz der Pilze berechnet, ein ungemein

reichlicher. Die Buchstaben *a* bis *g* incl. bezeichnen dieselben Pilze wie vorher; *h*) *Lycoperdon echinatum*; *i*) *Polyporus fomentarius* und *k*) *Daedalea quercina*. Die Reihe I. bezeichnet den Aschengehalt der frischen Pilze, die Reihe II. den der getrockneten.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	
I.	0,90	1,08	0,30	0,83	1,05	0,85	0,38	—	—	—	Proc.
II.	6,90	11,60	4,80	9,50	11,20	9,00	6,80	5,20	3,00	3,10	„

Der Strunk und das feste Parenchym des Hutes von *Agaricus arvensis* gaben getrocknet 11,60 Proc. Asche von sehr stark alkalischer Reaction; sie war manganhaltig und fast vollständig löslich im Wasser. Die getrockneten Lamellen des Hutes von *Ag. arvensis* gaben 10,82 Procent Asche.

Die Asche von *Ag. muscarius* war ziemlich manganhaltig und reich an Phosphaten. Die rothe Haut des Hutes gab dieselbe Aschenmenge wie das darunter befindliche Gewebe. (Schlossberger und Döpping.)

Kalisalze fand Gobley im *Ag. campestris*. Das Kali ist darin an Salzsäure, Phosphorsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Fumarsäure gebunden.

Braconnot fand in *Cantharellus cibarius* Kali, gebunden an Phosphorsäure, Essigsäure und seine sogenannte Pilzsäure (über diese siehe weiter unten). Auch in *Boletus pseudoigniarius* und *Hydnum repandum* fand er Kalisalze.

Natronsalze. In *Ag. campestris* fand Gobley Chlornatrium.

Kalksalze. In der Asche von *Ag. campestris* fand Gobley phosphorsauren und kohlsauren Kalk. Braconnot in *Peziza nigra* sogenannten pilzsauren Kalk, in den Sporen von *Ag. atramentarius* oxalsauren Kalk.

Eisenoxyd. A. und W. Knop erhielten aus *Sphaeria deusta* 6,5 Proc. einer alkalisch reagirenden Asche, die kieselerdereich und eisenoxydhaltig war. Mässig verdünnte Salzsäure entzieht dem unveränderten Pilze etwa die Hälfte der feuerbeständigen Bestandtheile.

Andere Aschenbestandtheile, namentlich Säuren (PO^5 , SO^3 , SiO^2 , HCl).

Jules Lefort fand in der Trüffelnasche: KO , NaO , CaO , MgO , Fe^2O^3 , HCl , SO^3 , PO^5 und SiO^2 .

Just. Wolff fand im lufttrocknen Birkenschwamm nur 15,3 Proc. Wasser und 1,2 Proc. Asche. 100 Theile derselben enthielten:

KO	NaO	CaO	MgO	Al ³ O ³	Fe ² O ³	SO ³	Cl	PO ⁵	SiO ²	CO ²
5,00	4,16	48,84	5,54	3,14	1,57	4,41	0,58	15,65	4,71	15,90 Proc.

Wiggers fand im Mutterkorn 4,422 Proc. saures phosphorsaures Kali, 0,292 Proc. phosphorsauren Kalk mit Spuren von Eisen, und 0,139 Proc. Kieselerde. Nach Winkler ist der rothe Farbstoff des Mutterkorns eisenhaltig.

Es verdient vor allen der Reichthum an phosphorsauren Salzen in den Pilzen hervorgehoben zu werden. Dessaignes wies dieselben in *Boletus pseudoignarius* nach.

Stickstoffgehalt der Pilze. Die Pilze zeichnen sich durch ihren Reichthum an stickstoffhaltigen Substanzen (Proteinstoffe) aus und übertreffen darin nach Schlossberger und Döpping die meisten pflanzlichen Nahrungsmittel, sobald man sie im getrockneten Zustande mit diesen vergleicht.

Die beim Wassergehalt und Aschengehalt namhaft gemachten Pilze (die Buchstaben *a* bis *k* bedeuten dieselben Pilze wie oben, *l*) *Polyporus destructor*) enthalten nach Schlossberger und Döpping folgende Procente an Stickstoff in frischem, wasserhaltigem (I.) und im trocknen Zustande (II.).

	a	b	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
	1	2										
I.	0,61	0,68	0,77	0,29	0,37	0,30	0,60	0,26	—	—	—	—
II.	4,68	7,26	8,30	4,61	4,25	3,22	6,34	4,70	6,16	4,46	3,19	1 Proc.

Mit Ausnahme des stickstoffarmen *Polyporus destructor* enthielten die übrigen analysirten Pilze im trocknen Zustande 3,2 bis 8,3 Proc. Stickstoff, während der Stickstoffgehalt der trocknen Bohnen und Erbsen nach Bousingault nur 3—5 Proc. beträgt. Die trocknen Schwämme

enthalten zwei- bis dreimal so viel Stickstoff als der trockne Weizen. Neben ihrem Nahrungswerthe (versteht sich der essbaren Schwämme) kommt ihnen allen ein hoher Düngerwerth zu, wenn man bedenkt, dass der bei 1000 C. getrocknete Guano nach Boussingault nur 6 Procent Stickstoff enthält.

Die rothe Haut des Fliegenschwammes (*Ag. muscarius*) enthielt trocken 7,02 Proc. Stickstoff, die trockne Haut von *Boletus aureus* nur 4,38 Proc. Stickstoff (Schlossberger und Döpping).

Albumide. Schrader fand lösliches Eiweiss in *Helvella esculenta* Persoon (*Helvella mitra* Schäffer); Winkler im Mutterkorn. Braconnot fand Eiweiss in *Ag. volvaceus*, *Hydn. hybridum*, *Polyporus squamosus*; Gobley in *Ag. campestris*; Tripier in *Pol. sulfureus*; Justus Wolff im Birkenchwamme; Julius Lefort in den Trüffeln; Wiggers im Mutterkorn (1,46 Proc.).

Stickstoffhaltigen Schleim fand Schrader in *Helvella esculenta*. Auch Schlossberger und Döpping fanden mehrere Pilze reich an Pflanzenschleim, der aber schwer rein darzustellen war und beim Eindampfen der Auszüge im Wasserbade dicke Häute bildete.

Fermentbildende Stoffe. Viele saftige Schwämme (so *Ag. russula*, *cantharellus*, *emeticus*) in einer Flasche mit enger, aber nicht verschlossener Oeffnung mehrere Tage aufbewahrt, gehen nach Schlossberger und Döpping ganz von selbst in geistige Gährung über. Sie nehmen dabei einen sehr angenehmen Geruch nach Weinmost an und durch fractionirte Destillation lässt sich aus dem ausgepressten Saft Weingeist gewinnen. Es treten dabei echte Hefenzellen auf und es findet eine kräftige Kohlensäure-Entwicklung statt.

Die Proteïnsubstanz der Pilze scheint sonach sehr leicht in diejenige Umsetzungsphase zu gerathen, in welcher sie den in den Pilzen befindlichen Zucker oder zuckerliefernden Stoff (Inulin oder ähnliche Substanzen) in Gährung bringen kann. Solche im Zustande der

Alkoholbildung versetzten Schwämme zeigten selbst nach achttägigem Stehen an der Luft durchaus keinen fauligen, sondern nur einen säuerlichen Geruch. Bei Versuchen über die Gasarten, welche durch frische Pilze ausgehaucht worden, fanden Schlossberger und Döpping kein freies Wasserstoffgas, wohl aber grosse Mengen von Kohlensäuregas, wozu bei einzelnen Pilzen noch Kohlenwasserstoffgas kam.

Der wässerige Auszug von *Daedalea quercina* wurde an der Luft stehend bald unter Entwicklung sehr übelriechender Gasarten und unter Trübung der Flüssigkeit zersetzt; unter den Gasarten liess sich etwas Schwefelwasserstoffgas mit Sicherheit erkennen. (Schlossberger und Döpping.)

Die Bestandtheile der Bierhefe erfordern ein specielles Studium und sind es hauptsächlich Schlossberger, Mulder, Mitscherlich, Wagner, Pasteur, die sich der chemischen Untersuchung derselben hingegeben haben. Die Hefenproteinsubstanz zeigt Eigenthümlichkeiten, die sie nicht mit dem gewöhnlichen Albumin oder anderen bekannten Proteinstoffen zusammenfallen lassen.

Extractivstoffe. Solche werden namhaft gemacht von Gobley unter den Bestandtheilen des *Ag. campestris*, von Wiggers unter denen des Mutterskorns (er führt sie unter dem Namen vegetabilisches Osmazom auf, von dem er 7,767 Proc. fand). Wir wissen Alle, dass hierunter keine wohlcharakterisirten Stoffe, sondern Gemenge zu verstehen sind, deren sorgfältiges Studium interessante Funde verspricht.

Ammoniaksalze. Gobley fand Chlorammonium in *Ag. campestris*.

Eine aasartig riechende organische Basis will Apoiges (*Buchner's Repert.*, 3. R. 7, 289) in der *Amanita muscaria* gefunden haben

Schon Letellier (*Pharm. Centralblatt* 1830. No. 6) wollte das giftige Princip des Fliegenschwammes und

anderer giftigen Pilze isolirt haben. Er stellte es dar durch Zerreiben des Pilzes, Auspressen des Saftes, Erhitzen zum Sieden, Entfernung des geronnenen Eiweisses, Fällern mit überschüssigem Bleiessig, Einleiten von HS in das Filtrat, und Eindampfen der von PbS abfiltrirten, fast farblosen Flüssigkeit. Das hinterbleibende braune, unkrySTALLisirbare, sehr alkalisch reagirende Extract ist alles andere eher als ein reines Product, aber dessen ungeachtet nannte es Letellier Amanitin und Andere sagten es ihm nach. Frösche sollen daran gestorben sein. Apoiger behauptet nun, aus dem Letellier'schen Amanitin eine coniinartig oder vielmehr faulig-unreines, aasartig (dem Stapelin ähnlich) riechende flüchtige Basis abgeschieden zu haben, der die giftigen Eigenschaften des Fliegenschwamms nicht zukämen, wohl aber eine durch essigsaures Bleioxyd fällbare im Aether lösliche Säure. Ausserdem sei ein flüchtiges nach Champignons riechendes Oel im Fliegenschwamm.

Bornträger fand Ammoniak und Propylamin im Fliegenschwamm; dazu eine flüchtige Säure als Träger der giftigen Eigenschaften desselben.

Propylamin soll nach Winkler im Mutterkorn vorkommen. Leider sind keine Elementaranalysen mit diesen Basen angestellt worden und der blosse Geruch ist ein trügerisches Merkmal.

Von einer riechenden Materie des *Ag. campestris* spricht Lefort.

Farbstoffe. Die Oberhaut von *Ag. camp.* enthält nach Schlossberger und Döpping einen durch Schwefelsäure schön roth werdenden Stoff. Auch Lefort spricht von einem Farbstoffe dieses Pilzes.

Manche Schwämme färben sich auf der Bruchfläche blau. Nach Schönbein enthält der alkoholische Auszug solcher Pilze z. B. von *Ag. sanguineus*, *Boletus lucidus* eine farblose Substanz, die sich gegen Ozon wie Guajactintur verhält. Der ausgepresste Saft der genannten Pilze verwandelte das gewöhnliche Sauerstoffgas in Ozon. Isolirt

sind weder das Chromogen, noch der Farbstoff, noch dieser Ozoneerzeuger.

Das Wiggers'sche Ergotin ist ein amorphes, dem Chinarothe ähnliches rothbraunes Pulver; ausserdem spricht Wiggers auch noch von 2,325 Proc. eines stickstoffhaltigen gummigen Extracts, das durch einen blutrothen Körper gefärbt sei. Nach Winkler ist dieser rothe Mutterkornfarbstoff eisenhaltig.

A. und W. Knop extrahirten *Sphaeria deusta* mit mässig verdünnter Salzsäure. Der braunschwarze bis schwarze in Salzsäure unlösliche Körper, bei 120° C. getrocknet und auf aschenfreie Substanz berechnet enthielt

C	H	N	O
61,6	4,0	1,2	33,2 Proc.

Diese Zahlen ergeben ein Verhältniss des Kohlenstoffs zu Wasserstoff und Sauerstoff wie C¹⁰H⁴O⁴ oder auch wie C¹⁸H⁷O⁷, wenn man die kleinen Mengen Stickstoff unberücksichtigt lässt. Also ein Humuskörper.

Justus Wolff erwähnt unter den Bestandtheilen des Birkenschwamms Phlobaphen, Huminsäure, eisengrüne Gerbsäure und Bitterstoff.

Oxalsäure fand Bolley in *Clavaria flava* Pers.; Peschier in *Polyporus (Boletus) sulfureus*; Braconnot fand oxalsäuren Kalk im *Ag. atramentarius*.

Fumarsäure. Bolley und Dessaignes haben bewiesen, dass die von Braconnot in *Boletus pseudoignarius* Bull. (*Polyporus dryadeus* Fr.) aufgefundene sogenannte Boletsäure nichts als Fumarsäure ist. Braconnot fand seine Boletsäure auch noch in *Peziza nigra* Bull., *Hydnum repandum*, *Hydn. hybridum*, *Polyporus squamosus* und *Cantharellus cibarius*.

Fumarsäure fand Bolley in *Ag. piperatus*; Dessaignes in *Ag. muscarius* und *Ag. tormentosus* Fr. und Lefert in *Ag. campestris*. Weinsäure soll nach J. Wolff im Birkenschwamme vorkommen neben den beiden folgenden Säuren.

Aepfelsäure und Citronensäure. Dessaignes

bewies, dass die Schwammsäure Braconnots eine mit Citronensäure und Phosphorsäure verunreinigte Aepfelsäure ist. Dieses Säuregemenge findet sich in *Boletus pseudoignarius*, und nach Goble und Lefort in *Ag. campestris* neben Fumarsäure.

Milchsäure will Schrader in *Helvella esculenta* gefunden haben; Essigsäure Braconnot in *Bol. pseudoignarius*, *Bol. viscidus*, *Cantharellus cibarius*, *Hydnum hybridum*, *Hydnum repandum* und *Phallus impudicus*.

Eigenthümliche giftige Säuren im Fliegenschwamme.

Apoiger fand in *Amarita muscaria* eine durch essigsaures Bleioxyd fällbare Säure, welche in Aether löslich ist, krystallisirbar, im Wasser etwas schwierig löslich, auf Kaninchen auffallend giftig wirkend (*Buchner's Rep.* 3. R. 7. 289). Nach Bornträger (*K. W. Jahrsb. für 1857. S. 515*) geht bei der Destillation des Fliegenschwammes mit Wasser ein farbloses, schwach sauer reagirendes Destillat von dem unangenehmen Geruche des Schwamms über. Die darin enthaltene Säure giebt mit Baryt ein concentrisch strahlig krystallisirtes Salz, daraus abgeschieden, zeigt sie einen penetranten Geruch und giftige Eigenschaften.

Bei Destillation des so erschöpften Fliegenschwammes mit verdünnter Schwefelsäure geht Propionsäure über und der Rückstand giebt bei der Destillation mit Kalilauge Ammoniak und Trimethylamin oder Propylamin. (Siehe auch weiter oben.)

Fette und wachsartige Stoffe in den Pilzen. Fettes Oel fand Braconnot in *Phallus impudicus*, *Helvella esculenta*, *Hydnum repandum*, *H. hybridum*, *Polyporus squamosus*, *Canth. cibarius*, *Ag. volvaceus* und den Sporen von *Ag. atramentarius*. Goble in *Ag. campestris* und Triepier in *Pol. sulfureus*.

Gelbes Fett fand Braconnot im *Bol. pseudoignarius*.

Fettes farbloses eigenthümliches Oel (35 Proc.), eigenthümliches, sehr weiches, krystallisirbares

Fett (1,05 Proc.), und Cerin (0,76 Proc.) fand Wiggers im Mutterkorn. Dieser auffallende Reichthum an Fetten (36,80 Proc.) ist sehr charakteristisch.

Fett fand Tripier in *Polyporus sulfureus*.

Wallrathartiges Fett fand Braconnot in *Phall. impud.*, *Hydn. rep.*, *Hydn. hybridum*, *Ag. volv.*, *Canth. cibarius*, *Ag. campestris* (das sogenannte *Agaricin* Braconnots oder *Adipocire Vanquelin*). Schrader fand solches in *Helvella esculenta*.

Margarin ist nach Gobley in *Ag. campestris* vorgefunden; Talg nach Braconnot in *Pol. squamosus*; Lichesterinsäure nach Bolley in *Ag. muscarius*; Wachs nach Braconnot im *Ag. volvaceus*; Pseudowachs und Harz nach Trommsdorff in *Pol. officinale*; verschiedene Harze fanden Bucholz und Bley in *Bol. Laricis*; Martius fand *Laricin* (nach H. Will = $C^{14}H^{12}O^4$).

Mannit wurde gefunden: von Lefort in den Trüffeln (keinen gährungsfähigen Zucker); von Riegel in *Tuber cibarium* Sibth.; von Böttcher in *Elaphomyces granulatus* Nees (*Lycoperdon cervinum* L.); von Braconnot in *Phall. impudicus*, *Peziza nigra* Bull., *Hydn. repandum*, *Hydn. hybridum*, *Pol. squamosus* Fr. seu *Bol. juglandis* Bull., *Ag. volvaceus*, *Ag. atramentarius* Bull.; von Bolley in *Clavaria flava*; von Liebig und Pelouze in *Clavaria coralloides*, *Canth. cibarius*; von Schrader in *Helv. esculenta*; von Vauquelin in *Ag. theogalus* Bull. und *Ag. campestris*, von Knop und Schnedermann in *Ag. piperatus* Scop; von Gobley und Lefort in *Ag. campestris*.

Mutterkornzucker (Wiggers), Mykose = $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$ (Mitscherlich) fand Wiggers im Mutterkorn zu 1,553 Proc. Statt der Mykose findet sich nach Mitscherlich mitunter auch Mannit im Mutterkorn, zuweilen weder Mannit, noch Mykose.

Die Mykose ist nach Neubauer gährungsfähig. Da nun Braconnot seinen Schwammzucker (*Sucre*

des *Champignons*) ebenfalls gährungsfähig fand, aber weniger süß als Rohrzucker und in rechtwinklig vierseitigen Säulen krystallisirend, so ist es wahrscheinlich, dass dieser später für Mannit erklärte Süsstoff ebenfalls Mykose war (*Kraut, in Gmelin's Handb. der Chem. 1861. S. 734*). Syrupzucker fand J. Wolff im Birkenschwamm.

Krystallisirbaren Zucker fand Tripier in *Pol. sulfureus*; gährungsfähigen Zucker fanden Schlossberger und Döpping in vielen Pilzen neben Mannit (vergleiche weiter oben).

Gummi und Bassorin fand Braconnot in *Peziza nigra*; Gummi fand Wolff in Birkenschwamm.

-Stärkemehl will Tripier in *Pol. sulf.* gefunden haben. Schlossberger und Döpping konnten durch blosses Betupfen der Schwämme mit Jodtinctur in keinem einzigen Falle eine blaue Färbung hervorgerufen. Unter dem Mikroskope erkannten sie in einzelnen Fällen einzelne durch Jod blau werdende Körner z. B. in dem ausgepressten Saft von *Canth. cibarius*. Doch wurden daneben ganz deutlich viele, zum Theil in Grösse und an Gestalt der Stärkekörnchen ähnliche Körner beobachtet, die aber durch Jod nur intensiv gelb wurden; an einigen wenigen Stellen entstanden grüne Färbungen durch Jod, wohl durch das Zusammentreffen von gelb und blau gefärbten Körnchen (Schlossberger und Döpping).

Herr Apotheker Gonnermann in Neustadt bei Coburg schreibt mir über den vermeintlichen Stärkemehlgehalt der Pilze unterm 20. October 1861 Folgendes: „Ihre Bemerkung in Bezug der Prüfung verschiedener Pilze auf Amylum habe ich zufällig schon seit mehreren Jahren, d. h. seitdem ich mich mit Sammlung der Pilze beschäftige, im Auge gehabt, da mehrseitig auf den Genuss der Pilze als Nahrungsmittel für die ärmere Classe hingewiesen wurde. Während ich alle Pilze, wie ich sie gesammelt, nach der Natur gezeichnet und unterm Mikroskope gehabt habe, fiel es mir auf, dass ich immer nur Zellen in den verschiedensten Formen fand, allein

niemals eine Spur von Amylumkörnern in den Pilzen beobachten konnte. Angenommen, dass der Stickstoffgehalt wohl doch nicht allein der nahrhafte Bestandtheil der Pilze sein, und Amylum wohl in einer andern als der bekannten Form sich finden könnte, habe ich schon seit längerer Zeit Reactionsversuche darauf vorgenommen und kann Ihnen mittheilen, dass ich sowohl die *Agarici* als *Boleti*, die in meiner Sammlung vorkommen, grösstentheils geprüft — nicht nur die ganzen Pilze zerquetscht, sondern auch die einzelnen Theile, als Hutzellensubstanz, bei den *Agaricis* die Lamellen, bei den *Boletis* die Poren und beider Sporen, sowohl kalt als auch erwärmt und bis zum Sieden erhitzt, aber nie eine Reaction mit Jod erhalten habe. Ich machte die Versuche mit Jodwasser, Jodtinctur, Jod und Jodkalium, unter Salzsäure- oder Salpetersäurezusatz, auch mit untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure. Es ist mir daher die Ueberzeugung geworden, dass in den Pilzen kein Amylum enthalten ist, während jeder Gegenversuch mit Amylum in Minimo dieses bestätigt.“

Wenn Schlossberger und Döpping blau- und gelbgefärbte Körnchen erhalten haben, so beruht dies jedenfalls auf einer Täuschung, denn zerquetschte Pilze, ausgepresst, liefern eine trübe Flüssigkeit, welche unterm Mikroskop nur Sporen und Zelltheile enthalten und geben mit Jod keine blaue Reaction, wie ich dies mehr als funfzigmal wiederholt habe.

Aus der Familie *Galorheus* (Milchblätterpilz), als z. B. *Ag. piperatus*, *torminosus*, *ichoratus*, *turpis*, *subdulcis*, *rufus* u. s. w. habe ich den weissen, bei *Ag. deliciosus* den orangegelben Milchsaff ganz allein auf Amylum geprüft, aber auch hier weder eine blaue oder grüne, noch eine gelbe Reaction erhalten. (Gonnermann.)

Nach Hermann Schacht (*Grundriss der Anatomie und Physiologie der Gewächse*. 1859, S. 37) fehlt den Pilzen das Chlorophyll, geformtes Stärkmehl (Stärkmehl-

körner) sind sowohl für die Gruppe der Pilze, als auch für die der Flechten nicht bekannt.

Als Beispiel einer vollständigen Analyse eines Pilzes stelle ich Gobley's Untersuchung des essbaren Blätterschwammes, *Ag. campestris* Auct. (*Chamgignon comestible des conches*) her.

100 Theile desselben gaben bei der Analyse:

90,50	Proc.	Wasser
3,20	"	Cellulose
3,80	"	extractive Substanzen
0,60	"	Albumin
0,35	"	Mannit
0,25	"	Agaricin, Margarin und Olein
0,85	"	NaCl, KCl phosphors., citrons., äpfels., u. fumars. Kali
0,45	"	salzsaures Ammoniak, phosphors. und kohlens. Kalk
<hr/>		
100,00	Proc.	

Die Gesamtmenge der festen Stoffe beträgt 9,5 Proc.

Die Cellulose wurde durch Behandlung des Champignons mit kaltem Wasser, Kalilauge, Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether gereinigt und gab bei der Analyse

C	H	O
44,6	6,0	49,4 Procent.

Die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ verlangt, wie oben mitgetheilt

C	H	O.
44,44	6,17	49,38 Proc.

Das Albumin findet sich im kalt bereiteten wässrigen Auszuge, der frisch schwach rosenroth gefärbt ist, aber mit der Luft in Berührung, sich bald sehr dunkel färbt. Beim Erhitzen zum Sieden gerinnt es, wird aber beim Trocknen schwarz, ist neutral, nimmt Spuren von kohlen-saurem und phosphorsäurem Kalk mit sich nieder. Gobley constatirte den Stickstoff- und Schwefelgehalt desselben.

Die extractiven Substanzen liessen sich weiter zerlegen in 2,00 im Wasser lösliche, im Weingeist unlösliche Theile und in 1,80 in Wasser und Weingeist löslichen Theilen. Eine weitere Isolirung der darin vermengten Stoffe wurde nicht vorgenommen.

Den Mannit erhielt Gobley in farblosen, seideglänzenden Krystallen, bei einigen Graden über 1000°C . schmelzbar, krystallinisch erstarrend; gab mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure.

Gährungsfähigen Zucker konnte Gobley nicht finden.

Agaricin, Margarin und Olein gehen in den Aetherauszug des getrockneten Champignons über.

Das Agaricin bildet weisse, glimmerartige Schüppchen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt zwischen $148 - 1500^{\circ}\text{C}$., erstarrt bei $138 - 1400^{\circ}\text{C}$. Unlöslich im Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, in jedem Verhältniss löslich in Aether. Durch Kalilauge wird es selbst nach langem Kochen weder verseift noch gelöst. Die Elementaranalyse gab $\text{C} = 78,40$, $\text{H} = 11,10$, $\text{O} = 10,50$ Proc.

Die Formel $\text{C}^{40}\text{H}^{34}\text{O}^4$ verlangt

$\text{C } 78,43 \text{ H } = 11,11 \text{ O } = 10,46$.

Dem Lactucon (Lenoir) oder Lactucerin (Ludwig) kann die sehr nahe stehende Formel $\text{C}^{40}\text{H}^{33}\text{O}^3$ bis $\text{C}^{40}\text{H}^{35}\text{O}^5$ zugetheilt werden.

Fumarsäure, Citronensäure und Aepfelsäure bestimmte Gobley nach der Methode von Bolley und Dessaignes (*Journ. de Chim. et de Pharm.* 3. S. Tom. XXIX. pag. 81—91. Févr. 1856.)

Dessaignes erhielt durch Concentration der aus *Boletus pseudoigniarius* gewonnenen sauren Flüssigkeit bei ruhigem Stehen eine Krystallisation von reiner Fumarsäure. Aus dem Silbersalze abgeschieden und im Vacuum getrocknet, lieferte dieselbe bei der Elementaranalyse $\text{C} = 41,85$ $\text{H} = 3,73$ $\text{O } 54,42$ Proc. Die Formel der Fumarsäure $= 2\text{HO}$, $\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^6$ verlangt

$\text{C} = 41,38 \text{ H } = 3,45 \text{ O } = 55,07$ Proc.

Das bei 1000°C . getrocknete fumarsaure Silberoxyd 2AgO , $\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^6$ gab $65,01$ Proc. Ag; die Formel verlangt $65,45$ Proc. Silber. Die Mutterlauge der Fumarsäure mit Ammoniak gesättigt und mit Chlorcalcium vermischt

gab eine beträchtliche Menge von phosphorsaurem Kalk. Als das Filtrat zum Sieden erhitzt wurde, entstand sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der als citronsaurer Kalk erkannt wurde, denn, in verdünnter Salpetersäure gelöst, gab diese Lösung bei längerem Stehen keine Krystalle. Auch als dieselbe mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde, krystallisirte der Bleiniederschlag nicht. Durch Kochen mit Wasser wurde nur eine kleine Menge des Bleisalzes gelöst; der unlösliche Theil mit HS zersetzt gab eine saure Lösung, die verdunstet, concentrisch gruppirte Prismen von Citronensäure lieferte.

Das Silbersalz dieser Säure gab

$C = 13,96 \quad H = 1,21 \quad O = 22,16 \quad Ag = 62,67 \text{ Proc.}$

Das citronensaure Silberoxyd $3 AgO, C^{12}H^5O^{11}$ verlangt $C = 14,03 \quad H = 0,98 \quad O = 21,84 \quad Ag = 63,15 \text{ Proc.}$

Die Flüssigkeit, welche in der Wärme von dem citronensauren Kalk abfiltrirt war, wurde mit Bleizuckerlösung, darauf mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag, in die Wärme gestellt, krystallisirt beinahe vollständig. Durch Abschlämmen von einem lockern amorphen Pulver getrennt, wurden die Krystalle mit HS behandelt, die abgeschiedene Aepfelsäure zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt und zum Krystallisiren gebracht. Durch Umkrystallisiren liess sich das äpfelsaure Ammoniak leicht reinigen. Essigsaures Bleioxyd fällte aus dessen Lösung vollständig krystallisirendes äpfelsaures Bleioxyd. Die daraus durch HS abgeschiedene Aepfelsäure krystallisirte, verwandelte sich in der Hitze in Fumarsäure; gab mit Kalk fast neutralisirt und zum Kochen erhitzt ein pulveriges Kalksalz, das in verdünnter Salpetersäure gelöst aus dieser Lösung als zweifach-äpfelsaurer Kalk krystallisirte. Das saure äpfelsaure Ammoniak lieferte beim Erhitzen auf $180^{\circ} C.$ die schwerlösliche Substanz, die das auf andere Weise gewonnene Salz ebenfalls liefert.

Das bei 100⁰ C. getrocknete Silbersalz zeigt die Formel $2\text{AgO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8$:

gefunden C = 13,59 H = 1,58 O = 22,70 Ag = 62,13 Proc.
berechnet C = 13,79 H = 1,15 O = 22,99 Ag = 62,07 „

Was Braconnot für die den Pilzen eigenthümliche Säure (die er Boletsäure und Schwammsäure nannte) gehalten hatte, zerlegte, wie angegeben, Dessaignes in Fumarsäure, Phosphorsäure, Citronensäure und Aepfelsäure (*Dessaignes, Compt. rend. Nov. 1853. pag. 782. Journ. für prakt. Chemie. Bd. 61. S. 97.*)

Viele schädliche Pilze werden von gewissen Thieren ohne Nachtheil verzehrt. Darüber schreibt mir Herr Apotheker Gonnermann aus Neustadt: „Ich habe oftmals die Beobachtung gemacht, dass gewisse für schädlich angenommene Pilze der Familie *Amanita*, so *A. muscaria*, *pantherina*, *phalloides*, *strobiliformis*, *viros.*, *rubescens*, solche aus der Familie *Russula*, als *R. emetica*, *adusta*, *heterophylla*, *xerumptino*, *virescens*, *nigricans*, solche der Familie *Galorheus*, aus *G. rufus*, *torminosus*, *ichoratus*, *helous*, *fuliginosus*, sodann der Familie *Boletus*, als *B. purpureus*, *variegatus*, *felleus*, *satanas* etc. von den *Limax*-Arten, namentlich von *Limax ater* benagt werden, ohne dass es den Thieren Nachtheil zu bringen scheint, während bekanntlich den Fliegen eine ungemein geringe Quantität des Aufgusses der *Amanita muscaria* schnell tödtlich wird.“

Reichthum der *Amanita muscaria* an Fett. Herr Apotheker Gonnermann hatte mir aus 60 Unzen frischer *Amanita muscaria* durch Zusatz von Weingeist von 90 Vol. Proc., 4tägige Maceration, Auswaschen und Filtriren eine Tinctur bereitet und zugesendet, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Der bei 25⁰ C. getrocknete Pressrückstand wog nur 2¹/₂ Unzen. Auch die mit kaltem Weingeist extrahirte rothe Epidermis desselben Schwammes wurde mir durch die Güte des genannten Herrn zur Disposition gestellt. Mit Aether ausgezogen, gaben die Epidermialgewebe 12,5 Proc. but-

terartig erstarrendes Oel und die innere Gewebsmasse der *Amanita muscaria* 30 Proc. eines ähnlichen Fettes.

Herr Beyer, Mitglied meines Instituts, der die Bestimmung mit Sorgfalt ausführte, analysirte auch die Asche jener Gewebe, suchte vergeblich nach Phosphorsäure (sie musste in die weingeistige Tinctur übergegangen sein) und fand nur kohlensaures Kali, wenig schwefelsaures Kali, Chlorkalium, wenig Kieselerde und Spuren von Kalk- und Talkerde.

Dieser Fettreichthum erinnert an die ungemeine Menge von fettem Oel im Mutterkorn, die schon Wiggers fand, und welche mein früherer Assistent Herr Fiedler bestätigt. Herr Gonnermann schreibt mir darüber: „Die Zellen des Mutterkorns enthalten merkwürdig viel Oel, so dass man durch vorsichtiges Reiben mit dem Deckgläschen auf dem Objectivglase die Oeltröpfchen zu grösseren Kugeln, resp. Tropfen vereinigen kann. Auch einen Reichthum an Ammoniaksalzen zeigt nach Fiedler's Beobachtungen in meinem Laboratorium das Mutterkorn; der daraus dargestellte Platinsalmiak giebt mit Natronlauge übergossen einen unverkennbaren Coniingeruch neben dem des Ammoniaks aus.“

Dieses Zusammentreffen eines Fettreichthums der Pilze mit ihrer Giftigkeit ist bedeutungsvoll, um so mehr, als das Coniin als Dibutyrylamin durch eine Reaction des Ammoniaks auf die bei Fäulnissprocessen auftretende Buttersäure entstehen könnte.

Aus der Untersuchung des weingeistigen Auszuges der *Amanita muscaria* kann ich für jetzt das interessante Resultat herausheben, dass sich Leucin unter den Bestandtheilen des Fliegenschwamms befindet, bekanntlich ein Hauptproduct der Fäulniss der Eiweisskörper und auch der Hefe. Da Leucin ein normaler Bestandtheil des Fliegenschwamms ist, so liegt der Gedanke nahe, dass andere Fäulnissproducte von Proteinkörpern ebenfalls normale Bestandtheile jenes Pilzes sein mögen. Dass

Bornträger Propionsäure und Propylamin darin fand, ist eine Bestätigung dieser Ansicht.

Wenn man auch mit Schlossberger und Döpping nach wie vor annehmen muss, dass Eiweisskörper das Nahrhafte in den essbaren Pilzen ausmachen, so stelle ich als Ergänzung den Satz auf: in den schädlichen, giftigen Pilzen sind Zersetzungsproducte der Eiweisskörper die giftigen Principien.

In *Russula emetica*, von welcher mir Herr Apotheker Gonnermann ebenfalls einen frischen alkoholischen Auszug bereitete, fand Herr Schellhas, Mitglied meines Instituts, neben reichlichen Mengen Mannit einen im Weingeist löslichen, durch Gerbsäure fällbaren, leicht veränderlichen Proteinkörper, und etwas fettes Oel, dem ein durch Natronlauge abscheidbarer flüchtiger Stoff in kleiner Menge folgte, ekelhafter Geruch nach ranzigem Fett, faulem Fleisch und Canthariden.

Denselben ekelhaften Geruch nach ranzigem Fett, Ammoniak und verdorbenen Proteinstoffen entwickelte das weingeistige Extract von *Boletus purpureus*, dessen weingeistige Tinctur aus frischem Pilz bereitet, ich ebenfalls der Güte des Herrn Apothekers Gonnermann in Neustadt bei Coburg verdanke.

Welcher Natur ist die stickstoffhaltende Substanz in dem sogenannten Fungin Braconnots. Das Fungin Braconnots, aus *Ag. volvaceus*, *piperratus* und *stypticus*, *Boletus juglandis* und *Pseudoignarius*, *Phallus impudicus*, *Merulius Cantharellus*, *Hydnum repandum* und *hybridum* und *Mucor septicus* abgeschieden, dann von Vauquelin in *Ag. campestris*, *bulbosus*, *theogalus* und *muscarius*, endlich von Schrader in *Helvella mitra* gefunden, wurde abgeschieden durch Auspressen der genannten Schwämme und Ausziehen des Pressrückstandes mit Wasser, Weingeist und verdünntem wässerigen Kali, wo dann das Fungin ungelöst blieb als weisse, fibröse, im feuchten Zustande weiche, wenig elastische Masse von fadem Geschmack (Braconnot), im feuchten

Zustande fast ungefärbt und lederartig biegsam, im trocknen Zustande hart und schwarz (Schrader).

Auch in verdünnten Säuren ist es unlöslich. Das feuchte Fungin nimmt aus Galläpfelaufguss viel Gerbstoff auf. 100 Th. Fungin gaben Braconnot bei der trocknen Destillation 30,3 gelbes, wässeriges Destillat, welches essigsaures Ammoniak und wenig kohlsaures Ammoniak enthielt, 21 Th. dickes braunes Oel und 26,3 Theile Köhle, welche 7,9 Asche lieferte, die aus phosphorsaurem Kalk, nebst wenig kohlsaurem Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Sand bestand. Vauquelin erhielt bei der trocknen Destillation eine saure, wenig Ammoniak enthaltende Flüssigkeit, braunes dickes Oel, gelbes krystallinisches Sublimat und Kohle, die phosphorsäuren und kohlsauren Kalk enthielt. Mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sich nach Braconnot das Fungin unter Entwicklung von Blausäure, in Pikrinsäure, künstlichen Gerbstoff, Oxalsäure, oxalsauren Kalk und eine wachs- oder talgartige Substanz. Mit Wasser hingestellt, fault es nach einiger Zeit mit anfangs fadem, dann thierischem Geruch, indem es mit Beibehaltung seiner Form weicher wird und an das Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt, einen durch Essigsäure fällbaren Schleim und Schwefelwasserstoffgas abgiebt (Braconnot).

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt das Fungin und erzeugt schweflige Säure und Essigsäure (Braconnot). Salzsäure verwandelt es fortgesetzt beim Kochen in eine gallertartige auflösliche Substanz, durch Kali fällbar. (Braconnot). Bei fortgesetztem Kochen mit Kalilauge schmilzt das Fungin zum Theil und bildet eine seifenartige durch Säuren in Flocken fällbare Auflösung. (Braconnot, *C. Gmelins Handb. der Chem. 3. Aufl. S. 814. 1829.* — *Handwörterb. der Chem. von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. Bd. III. S. 207. 1848.*)

Wie Eingangs erwähnt, zeigten Payen, Fromberg, Schlossberger und Döpping, dass das sogenannte Fungin der Hauptsache nach aus Cellulose bestehe,

der noch stickstoffhaltige Substanzen beigemischt seien. Fromberg kochte eine Quantität von getrocknetem *Ag. albus* so lange mit Wasser aus bis sich keine Reaction mit Jod mehr zeigte, die sich durch die gelbe Farbe offenbarte, und bis die Flüssigkeit farblos ablief. Darauf wurde dieselbe mit einer schwachen Lauge von Aetznatron heiss ausgezogen, so lange bis in der Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr entstand. Dies währte sehr lange und die Menge des gebildeten Niederschlags war sehr gross, während die Substanz selbst stark anschwell. Dieselbe war gefärbt durch viel Harz und verlor nach der Behandlung mit Alkohol sogleich ihre Farbe. Nun wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, ausgepresst und so lange mit Alkohol bei 30° C. ausgezogen bis dieser sich nicht mehr färbte, darauf einige Male mit Aether und endlich mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Nach wiederholtem Auswaschen mit destillirtem Wasser, zuletzt mit Alkohol wurde die Substanz getrocknet und analysirt. Sie enthielt noch 2,7 Proc. Asche, nach deren Abzug die Elementarzusammensetzung der Pilzcellulose sich zu $C = 45,57 - 45,28$ $H = 6,29 - 6,27$ $O = 48,14 - 48,48$ Proc. ergab. Nach fernerer Reinigung mit schwacher Aetznatronlauge, mit verdünnter Salzsäure und Aether, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen lieferte die Substanz 3,62 Proc. Asche und $C = 43,77 - 44,09 - 43,95$ $H = 5,90 - 6,25 - 6,21$ und $O = 50,33 - 49,66 - 49,84$ Procent.

Die Formel der Cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ verlangt $C = 44,449$ — $H = 6,17$ und $O = 49,383$. Die stickstoffhaltigen Stoffe waren also durch die langwierige Behandlung mit Säuren, Alkalien und indifferenten Lösungsmitteln entfernt worden. (Fromberg, Journ. für prakt. Chem. Bd. 32. S. 198.)

Schlossberger und Döpping verfahren in ähnlicher Weise, um reine Cellulose aus Pilzen zu gewinnen; so wurde z. B. *Pol. fomentarius* zerkleinert, erst mit

kalt, dann mit heissem Wasser, verdünntem wässerigen Aetzkali, Salzsäure und Weingeist ausgezogen und so eine stickstofffreie Substanz erhalten, Pilzcellulose, die nur nach langem, anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker überführbar war.

Während die oben genannten Chemiker es vermochten durch fortgesetzte Einwirkung verdünnter Säuren und verdünnter Alkalien den Stickstoff aus dem Pilzgewebe zu entfernen, fanden Knop (A. und W.) bei *Sphaeria deusta* einen braunschwarzen bis schwarzen in Salzsäure unlöslichen Gewebsstoff, der wie oben angegeben, noch 1,2 Proc. Stickstoff enthielt und dessen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoffgehalt nach meiner Berechnung der Formel $C^{10}H^4O^4$ oder auch $C^{18}H^7O^7$ entspricht.

Die Formel des Chitins (der Hauptbestandtheil der Körperdeckung, Stacheln, Schuppen und Haare der Gliederthiere) ist nach Städeler $C^{18}H^{15}NO^{12}$. Zieht man davon H^3N ab, so bleiben $C^{18}H^{12}O^{12}$, aus welcher durch Entfernung von 5 HO die Knop'schen Humuskörper entstehen könnten. Ich möchte deshalb die Behauptung aufstellen, dass in den Pilzen, namentlich in den Sporen derselben, die sich durch eine ungemeine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Lösungsmittel auszeichnen, echtes Chitin vorkomme. Unterstützt wird diese Ansicht durch die Betrachtung, dass die Insekten unter anderen auf die Pilze als Nahrungsmittel hingewiesen sind. Eine unverkennbare Aehnlichkeit mit Chitin in chemischer Beziehung hat auch das sogenannte Pollenin und namentlich das aus *Lycopodium* abgeschiedene. (Vergl. darüber Dr. J. Schnauss, chem. Untersuchung des Sem. *Lycopodii* im Archiv der Pharm. Bd. CXXVII., S. 124—133 und Fritsche's Untersuchungen, Handb. der Chem. v. Liebig, Poggendorff u. Wöhler. Bd. VI. S. 616.)

Wie wichtig der Blütenstaub den Insekten als Nahrungsmittel ist, brauche ich nicht weiter aufzuführen. Das Braconnot'sche Fungin giebt Essigsäure bei Be-

handeln mit concentrirter Schwefelsäure; Essigsäure ist auch ein Zersetzungsproduct des Chitins.

Als hierher gehörig, berichte ich über Versuche, welche ich (schon im Juli 1851) mit dem Staubbrenne (*Uredo carbo* De Candolle) der Gerste angestellt habe. Der lufttrocken gewordene Staubbrenn hatte eine dunkelbraune Farbe, war theils pulverig, theils locker und wollig.

0,200 Grm. desselben gaben im Platintiegel eingeäschert nur 0,008 Grm. = 4 Proc. weisse Asche. Diese löste sich grösstentheils in kaltem Wasser, die Lösung bräunte stark das gelbe Curcunapapier, trübte sich deutlich nach Zusatz überschüssiger Weinsäure; salpetersaures Silberoxyd gab einen gelblichweissen Niederschlag, völlig löslich in Salpetersäure, Chlorbaryum einen geringen weissen Niederschlag, völlig löslich in Salpetersäure. Der im Wasser unlösliche Theil der Asche löste sich mit Hinterlassung einer Spur Kohle ohne Brausen in Salpetersäure; die Lösung gab mit AgO , NO^5 nebst einer genau zur Sättigung ausreichenden Menge von Ammoniak eine gelblichweisse Fällung. Oxalsaures Kali gab Trübung, ebenso phosphorsaures Natron. Die Asche des Gerstenstaubbrenns bestand sonach grösstentheils aus kohlensaurem Kali, mit etwas phosphorsaurem Kali und phosphorsaurer Erddalkalien. Zur Aufsuchung der Kieselerde war die Aschenmenge zu gering.

Der heiss bereitete wässrige Auszug des Gerstenstaubbrenns besass weingelbe Farbe, reagirte neutral auf Curcuma- und Lackmuspapier, entwickelte mit Kalilauge kein Ammoniak, wurde durch Bleizuckerlösung, so wie durch Bleiessig nur schwach gefällt, der Niederschlag war bräunlichgelb.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt weder für sich, noch mit Ammoniak im Verein eine Veränderung, weder Fällung, noch Färbung. Der heiss bereitete weingeistige Auszug (mit Weingeist von 78 Vol.-Proc. Alkoholgehalt) besass weingelbe Farbe, trübte sich nur unbedeutend

beim Mischen mit Wasser, Kalkwasser und salpetersaurem Silberoxyd; mit Bleizucker entstand schwache Trübung. Mit Aether ausgezogen, blieb ein grünlichbrauner Rückstand, während der Aether sich gelblich färbte, aber nur sehr wenig gelöst hatte. Der in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Theil des Staubbrandes wurde mit wässerigem kohlensaurem Natron gekocht und ein Auszug gewonnen, der filtrirt, hellgelbbraun erschien, mit Salzsäure angesäuert hellbraune Flocken fallen liess, während die überstehende Lösung gelb gefärbt blieb.

Der in kohlensaurer Natronflüssigkeit unlösliche Theil des Staubbrandes wurde jetzt mit Kalilauge gekocht, wobei ein dunkelgrünbrauner Auszug erhalten wurde, der mit Salzsäure angesäuert, ebenso gefärbte Flocken fallen liess. Das nach allen diesen Extractionen noch in reichlicher Menge ungelöst bleibende Gewebe des Staubbrandes besass eine grünlichschwarze Farbe.

Eine Portion der mit Wasser, Weingeist und Aether behandelten Substanz gab beim Kochen mit Essigsäure eine farblose Lösung, welche weder durch Salpetersäure noch durch Gerbsäure gefällt wurde, auch nicht durch Kaliumeisencyanür. Die in Essigsäure unlösliche Substanz wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht. Die darauf mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gab ein farbloses Filtrat und einen schwärzlichen unlöslichen Rückstand. Die löslichen Theile des Staubbrandes enthielten sicherlich eine der Huminsäure angehörende Substanz, und der unlösliche Theil war wohl eine der von Knop analysirten Gewebssubstanz aus *Sphaeria deusta* ähnlicher Stoff, dessen nähere Prüfung ich damals unterliess, da mir erst jetzt die Idee gekommen ist, dass auch chitinartige Stoffe Bestandtheile von Pflanzen sein mögen.

Ueber das Zerfliessen der Pilze und das Ausstreuen ihrer Sporen habe ich im Herbst des vorigen Jahres (am 23. September 1861 und folgende Tage) die folgenden Beobachtungen angestellt. Ein prächtiges Exemplar von *Ag. comatus* Müller (*Ag. fimentarius* Boll.,

Ag. cylindricus With., *Ag. typhoides* Bulk., *Ag. porcellaneus* Schäffer) mit langem cylindrischen, unten knolligem weissem Stiel, von ziemlich dichter Beschaffenheit, weissem kegelförmig-glockigem Hute, auf dessen Oberfläche sich gekräuselte Fasern zeigten, wurde in einen Glascyliner und dieser in eine grosse Porcellanschale gestellt.

Ueber Nacht hatte sich der Hut geschwärzt, es war ein Ring von demselben abgefallen, in der Porcellanschale war eine klebrige braune Flüssigkeit (die durch Zerfliessen der Lamellen des Hutes gebildet war) befindlich und über die ganze einen Fuss im Durchmesser haltende Porcellanschale lag rund um den Glascyliner, in welchem der Pilz stand, ein feiner schwarzer Staub zerstreut. Eine der frischen Lamellen zeigte unter dem Mikroskope ein weitmaschiges Zellgewebe, und in demselben zu je 4 gestellte Sporen; von Zeit zu Zeit sah man, wie die einzelnen Sporen aus den elastisch aufspringenden Zellen herausgeschleudert wurden. Mit welcher Kraft dies geschah, ergibt sich aus dem eben Gesagten. Die Sporen selbst erschienen dem unbewaffneten Auge schwarz, zeigten aber bei 300facher Linearvergrösserung schön violette Färbung; die Form der Sporen war elliptisch. Während die Masse des Hutes zerflossen war und beim Verdünnen mit Wasser durchs Filter lief, blieben die Sporen selbst auf dem Filter haften und die Substanz des Stieles blieb unverändert faserig, weiss im Glascyliner zurück. Die filtrirte Flüssigkeit war braun gefärbt, roch etwas pilzartig, schmeckte fade und reagirte sehr schwach sauer. Eine Probe derselben entwickelte mit kalter Natronlauge deutlich Ammoniak. Eine neue Probe der concentrirten Flüssigkeit gab mit Weinsäurelösung eine krystallinische Fällung von saurem weinsaurem Kali. Auf Zusatz von Salpetersäure schied die Lösung braune Flocken ab.

Essigsaures Bleioxyd, ebenso salpetersaures Silberoxyd gaben braune Fällungen, während die überstehende Flüssigkeit farblos erschien. Eine Probe der Flüssigkeit,

mit Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge gekocht, bewirkte keine Reduction von Kupferoxydul. Also kein Zucker vorhanden, aber Zellsubstanzen (leicht veränderlich im Hute, beständig im Strunk und den Sporen), Eiweissstoffe, violetter Farbstoff, humusartige Säuren, Ammoniak und Kali. Welcher Natur die zerfliessliche Substanz, verdient genaue Untersuchung.

Die vorliegende Mittheilung möge als Orientirung auf einem wenig bekannten Gebiete betrachtet werden, das nur mit Vorsicht betreten werden darf, um nicht im Sumpfe vager Angaben zu ersticken. Die Wichtigkeit einer genauen Kenntniss der Pilzbestandtheile muss aber dazu anspornen, ein biischen Schlamm nicht zu fürchten, um der Wahrheit auf die Spur zu kommen.

Jena, den 3. April 1862.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums in Hannover.

7. Ueber die Aether der Mellithsäure;

von

Dr. Karl Kraut.

Diese Körper, die man vergeblich nach den älteren Methoden zur Darstellung von zusammengesetzten Aethern zu erhalten versuchte, bilden sich leicht und in der Regel ohne weitere Nebenproducte beim Zusammenbringen von mellithsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl, Jodmethyl oder Bromamyl*).

*) Ich lese in Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Abth., Braunschweig 1862, pag. 1095. — Mellithsäure-Aethyläther, $C^8(2C^4H^5)O^8$ (Limpricht und Scheibler). — Auf mellithsaures Silber lässt man Jodäthyl einwirken. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bleibt er als farbloses, sehr zähes Liquidum, das sich beim Erhitzen zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst er sich sofort unter Abscheidung rhombischer Blättchen von Mellamid; beim Verdunsten der davon abgegossenen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt mellaminsaures Ammonium in büschelförmig vereinigten, leicht löslichen, feinen Nadeln, deren