

Zur Kenntniss der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandtheile.

I. Abhandlung.

Von

E. Winterstein.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaction zugegangen am 9. Mai 1894.)

Obgleich über die Zellmembranen der Pilze schon verschiedene Untersuchungen angestellt worden sind, so besitzen wir doch zur Zeit keine genauen Kenntnisse über die chemischen Bestandtheile dieser Zellwandungen. Es schien desshalb wohl wünschenswerth, eine diesbezügliche Untersuchung in Angriff zu nehmen, umso mehr als durch die Untersuchungen von E. Schulze¹⁾ und R. Reiss²⁾ dargethan worden ist, dass diejenige Substanz, welche die Botaniker schlechtweg als Cellulose bezeichnet haben, kein einheitlicher Körper ist und man daher für die Grundsubstanz der Pilzmembranen etwas Aehnliches erwarten durfte.

Eingangs dieser Arbeit scheint es zweckmässig, einen kurzen historischen Ueberblick über die bisher über diesen

¹⁾ Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen. Diese Zeitschrift, I. Abhandlung, Bd. 14, S. 227; II. Abhandlung, Bd. 16, S. 387.

²⁾ Ueber die Natur der Reservecellulose, Landwirthschaftliche Jahrbuch, Bd. 18, S. 711.

Gegenstand gemachten Untersuchungen und den dabei gewonnenen Resultaten zu geben.

Als einer der ersten, welcher sich mit der chemischen Beschaffenheit der Pilze beschäftigt hat, darf wohl M. Braconnot¹⁾ bezeichnet werden. Derselbe gibt an, dass alle Pilze eine und dieselbe Grundsubstanz enthalten, welche den Hauptbestandtheil derselben ausmachen. Diese Substanz, welche nach Entfernung fremder Bestandtheile, durch Extraction der Pilze mit kochendem Wasser und verdünnter Lauge, als eine mehr oder weniger weisse, weiche, elastische, geschmacklose Masse zurück bleibt, bezeichnet Braconnot mit dem Namen Fungin. Dasselbe gibt bei trockner Destillation empyreumatische, sauer reagirende Flüssigkeiten, von verdünnten Alkalien wird es nicht angegriffen, mit verdünnter Salzsäure erwärmt gibt es eine Gallerte.

Nachdem Payen durch seine grundlegenden Arbeiten nachgewiesen hatte, dass in den Zellwandungen der Phanerogamen eine Grundsubstanz von der Formel $C_6H_{10}O_5$ enthalten ist, welche die von H. von Mohl²⁾ beobachtete Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure zeigt, zog er auch einige Kryptogamen in Bereich seiner Untersuchungen³⁾. Bei der Elementaranalyse einiger Präparate, bei deren Darstellung er die Ausgangsmaterialien mit Aether, Alkohol, Säuren, Lauge extrahirte, erhielt er folgende Resultate⁴⁾:

Präp. aus <i>Agaricus edulis</i> :	Präp. aus <i>Boletus igniarius</i> :
C . . . 44,52 %.	C . . . 43,40 %.
H . . . 6,67 »	H . . . 6,11 »
O . . . 48,81 »	O . . . 50,49 »

Da diese Zahlen ziemlich gut auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen, schliesst Payen, dass das von Braconnot aufgestellte Fungin nicht bestehe, sondern, dass sich aus den Pilzen durch zweckmässige Behandlung derselben Cellulose gewinnen lässt.

¹⁾ Journal de Physique, 1811, T. 73, S.

²⁾ Vermischte Schriften 1846, XXV.

³⁾ Annales des sciences naturelles, Serie 2, T. II, p. 21.

⁴⁾ Mémoire sur les développements des végétaux.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Fromberg¹⁾ bei Analyse eines aus *Agaricus albus*, nach der von Payen angegebenen Weise, dargestellten Präparats:

C . . .	45,28 ‰
H . . .	6,27 ‰
O . . .	48,45 ‰

Ein Präparat, welches wiederholt mit den oben angegebenen Mitteln behandelt worden war, lieferte ihm folgende Zahlen:

C . . .	43,95 ‰
H . . .	6,21 ‰
O . . .	49,44 ‰

Aehnliche Ergebnisse erhielten auch J. Schlossberger und O. Doepping²⁾. Die Präparate, welche sie zur Analyse verwendeten, waren durch Behandlung der zerkleinerten Ausgangsmaterialien mit heissem Wasser, verdünnter Kalilauge, Salzsäure und Alkohol dargestellt. Sie erhielten folgende Resultate:

	<i>Polyporus fomentarius.</i>		<i>Polyporus destructor.</i>		<i>Daedalea quercina.</i>	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C . . .	45,42 ‰	45,32 ‰	43,93 ‰	43,90 ‰	45,58 ‰	45,46 ‰
H . . .	6,80 ‰	6,84 ‰	6,69 ‰	6,62 ‰	6,27 ‰	6,36 ‰
O . . .	—	—	—	—	—	—

Auch Kaiser³⁾ hat für ein aus *Amanita muscaria* ähnliche Resultate erhalten.

Obgleich man nach diesen Untersuchungen annehmen musste, dass die chemische Zusammensetzung der Grundsubstanz der Pilzmembranen eine ähnliche sei wie diejenige der Cellulose der Phanerogamen, so ergab sich doch, dass die Zellmembranen der Pilze auch nach Behandlung mit Kalilauge und darauffolgendem Digeriren mit einem Gemisch von Kalium-

¹⁾ Mulder, Allgemeine physiologische Chemie, Braunschweig 1851, S. 203; Scheikundige Onderzockingen, Deel. II, p. 52.

²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm., Bd. 52, S. 106.

³⁾ De Bary, Morphologie und Biologie der Pilze und Flechten.

chlorat und Salpetersäure, die für Cellulose charakteristische Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure nicht zeigten¹⁾ und dass sie sich auch in den meisten Fällen als unlöslich in Kupferoxydammoniak erwiesen. De Bary²⁾ unterschied daher jene Grundsubstanz als eine besondere Form der Cellulose und bezeichnete sie als Pilzcellulose.

Zur Erklärung des abweichenden Verhaltens der Pilzcellulose nimmt Dippel³⁾ an, dass der Zellstoff bei den Pilzen in einem sozusagen rudimentären Zustande bleibt, indem nach seinen Beobachtungen auch die Membranen ganz junger Zellen der Phanerogamen die Zellstoffreaction nicht zeigten.

Es ist bekannt, dass Fremy⁴⁾ bei seinen Untersuchungen der Zellwandbestandtheile zum Resultate gelangte, dass die Grundsubstanz der Pflanzengewebe keine einheitliche ist und dass man die Existenz mehrerer Cellulosen anzunehmen habe. Die am Gewebe des Champignons gemachte Beobachtung, dass dasselbe auch nach Einwirkung von Salzsäure in Kupferoxydammoniak unlöslich ist, veranlasste ihn zur Aufstellung einer besonderen Modification der Cellulose der Pilze, welche er Metacellulose nannte.

Gegen die Annahme einer besonderen Modification der Cellulose bei den Pilzen trat C. Richter⁵⁾ mit Entschiedenheit auf. Derselbe machte die Beobachtung, dass ein Polyporus (einer nicht näher bestimmten Species), ferner Polyporus fomentarius, welche mit Aether, Alkohol, heissem Wasser und Säuren und dann mehrere Wochen mit 7—8proc. Lauge behandelt worden waren, die Blaufärbung mit Chlorzink-

1) Vergl. Schacht, die Pflanzenzelle 1852, S. 9.

2) De Bary, Morphologie und Biologie der Pilze und Flechten, Leipzig 1884, S. 9.

3) Das Mikroskop II, S. 7—8, C. Richter (vergl. unten) hat jedoch gezeigt, dass die Zellstoffreaction eintritt, wenn man die Gewebe mit Salzsäure oder Kalilauge behandelt.

4) Jahresbericht 59, S. 529.

5) Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Zellmembran bei den Pilzen, Sitzungsberichte der Academie der Wissensch. zu Wien, Bd. 83, I, S. 494.

jod zeigten, bei *Daedalea quercina* und Mutterkorn, welche längere Zeit in Kalilauge gelegen hatte, constatirte Richter Violettfärbung mit Chlorzinkjod. Desgleichen gelang ihm die Reaction auch bei *Agaricus campestris*, der im frischen Zustand 2—3 Wochen mit Kalilauge in Berührung gewesen war, währenddem der getrocknete Pilz bei gleicher Behandlung keine Zellstoffreaction gab und die Reaction auch nach Kochen frischer Stücke des erwähnten Pilzes mit Kalilauge ausblieb. Dieser Umstand soll nach Richter's Ansicht darauf hindeuten, «dass das nunmehr coagulirte Eiweiss sowohl der Zerstörung durch Kali, als der Einlagerung von Jod in die Zellmembran Widerstand leistet¹⁾». Richter spricht sich am Schlusse seiner Abhandlung dahin aus, dass eine Pilzcellulose im Sinne De Bary's nicht existire, da es ihm gelang, bei einer Anzahl von Pilzen, deren Untersuchung den genannten Forscher zur Aufstellung der Pilzcellulose veranlasste, die Reactionen des gewöhnlichen Zellstoffs zu erzielen. Die Pilzcellulose ist nach seiner Aussage nichts anderes als gewöhnliche Cellulose mit fremden Beimengungen (in erster Reihe möglicherweise Eiweisskörper). Trotz dieses Befunds hält De Bary in seiner II. Auflage seines Werkes «Morphologie und Biologie der Pilze» die Bezeichnung Pilzcellulose aufrecht²⁾.

An die Frage, ob die Membranen der Pilze eine einheitliche Substanz sei, trat wohl zuerst Füsting³⁾ heran. Derselbe gelangte auf Grund der verschiedenen Färbungserscheinungen mit Jod zum Resultat, dass die Schlauchmembran der Verrucarien aus 2 isomeren in verschiedener Menge vorhandenen Verbindungen, von denen eine mit Jodwasser durch eigenthümliche Einlagerung von Jod roth gefärbt, während die andere infolge anderer Anordnung des eingelagerten Jods sich bläut. Die definitive Färbung ist das resultirende der Farben zweier Verbindungen und ist je nach dem Ueberwiegen der einen oder anderen eine rothe oder blaue.

1) Richter, loc. cit., S. 507.

2) Loc. cit., S. 14.

3) Botanische Zeitung 1868, S. 661.

Auch von W. Hoffmeister¹⁾ liegen Untersuchungen über diese Frage vor. Da derselbe nach der von ihm beschriebenen Methode aus zerriebenen Pilzen (*Boletus edulis*) nicht zu filtrirende, dickschleimige Massen erhielt, schlug er zur Isolirung des Zellstoffs aus genanntem Material folgenden Weg ein: Die unentfetteten, unzerkleinerten Pilze wurden mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumchlorat übergossen und in das Gemenge allmähig kleine Mengen Salzsäure zugefügt, bis die Pilze weiss erschienen, darauf wurden sie ausgewaschen und mit kaltem Ammoniak behandelt. Er erhielt auf diese Weise hornartige Massen, welche noch 2% Stickstoff enthielten. Der grösste Theil des erhaltenen Präparats löste sich in 5 proc. Natronlauge auf; aus dieser Lösung wurde auf Zusatz von Salzsäure und Alkohol eine lockere, voluminöse Masse erhalten. Der in Natronlauge unlösliche Theil löste sich vollständig in Salzsäure auf; aus dieser Lösung wurde auf Zusatz von Wasser ein stickstofffreier Körper von der Formel $C_{13}H_{22}O_{10}$ erhalten. W. Hoffmeister unterscheidet so eine pulverige und eine voluminöse Form des Zellstoffs des Steinpilzes. Keine Form der gewonnenen Pilzfaser gab die Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure und es erwiesen sich alle in Kupferoxydammoniak unlöslich. Als spezifische charakteristische Eigenschaft für die Steinpilzcellulose hebt Hoffmeister ihre Löslichkeit in Salzsäure und die vollkommene Löslichkeit in Natronlauge hervor und gibt dieses Verhalten als wichtiges Unterscheidungsmoment an, welches ihr der gewöhnlichen Cellulose gegenüber eine Sonderstellung anweist.

Die bisher gemachten Angaben beziehen sich auf die höheren Pilze. Ueber die Untersuchung niederer Pilze besitzen wir nur wenige zuverlässige Angaben. Die älteste diesbezügliche Angabe findet sich in der «Allgemeinen Physiologie von Mulder²⁾». Derselbe sagt, die Hefecellulose ist eine besondere, mit der gewöhnlichen Cellulose nicht zu verwechselnde

¹⁾ Die Rohfaser und einige Formen der Cellulose. Landwirthschaftl. Jahrbücher 1888, S. 239.

²⁾ Loc. cit., S. 315. Scheikundige Onderzockingen, Deel. II, S. 409.

Substanz, welche durch Jod und Schwefelsäure braun gefärbt wird.

Auch J. Schlossberger¹⁾ beschäftigte sich mit der Zellmembran der Hefe. Es gelang ihm, aus der Hefe durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge und Essigsäure eine Substanz zu isoliren, welche noch 0,5% Stickstoff enthielt und mit Jod gelb gefärbt wurde; dieselbe stimmte in ihrer Zusammensetzung mit derjenigen der gewöhnlichen Cellulose überein, wie aus nachstehenden Zahlen zu ersehen ist:

	I.	II.
C. . . .	45,04 %.	43,45 %.
H. . . .	6,60 »	6,87 »

Nach diesem Befund spricht Schlossberger aus, dass die Grundsubstanz der Zellmembranen der Hefe in ihrem chemischen Charakter mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmt.

Nach Nägeli und Löw²⁾ wird die Membran der Bierhefe (*Saccharomyces Cerevisiae*) durch wiederholtes Kochen mit Wasser in einen Schleim übergeführt, welcher, bei 110° getrocknet, eine der Formel $3 C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Von Nägeli³⁾ besitzen wir auch eine weitere Untersuchung über die Essigmuttermembran (*Mycoderma aceti*). Er konnte aus der Essigmutter durch Behandeln derselben mit Natronlauge und Salzsäure eine röthliche, häutige Masse isoliren, welche sich in Kupferoxydammoniak langsam löste und mit Schwefelsäure in Zucker umgewandelt wurde.

W. Hoffmeister⁴⁾ konnte aus einem selbstgezüchteten Bacillus durch Digeriren mit Kaliumchlorat und Salzsäure und darauffolgender Behandlung mit Ammoniak und Natronlauge

¹⁾ Annalen d. Chem u. Pharm., Bd. 51, S. 207. Ueber die Natur der Hefe.

²⁾ Journal f. prakt. Chem., N. Folge, 1878, S. 403. Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe.

³⁾ Loc. cit., S. 422.

⁴⁾ Loc. cit.

kleine Quantitäten einer Substanz isoliren, welche die Cellulose-reaction gab.

In einer Arbeit neueren Datums gibt M. Brown¹⁾ an, dass die Membranen eines rein gezüchteten Essigferments, des *Bacterium xylinum*, aus Cellulose bestehen. Dieselbe soll durch Schwefelsäure in eine Zuckerart übergeführt werden. Da diese Zuckerart die Polarisations ebene nach rechts ablenkt und alkalische Kupferlösung eben so stark reducirt wie Traubenzucker, hält Brown das Inversionsproduct dieser Cellulose für Dextrose.

E. Salkowski²⁾ erhielt aus den Zellwandungen der Hefe durch Behandlung derselben mit einer Reihe von Reagentien, unter denen jedoch die Säuren ausgeschlossen waren, eine Substanz, welche mit verdünnten Säuren einen rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker liefert. Da diese Substanz im Verhalten gegen verdünnte Säuren vollkommen verschieden von der gewöhnlichen Cellulose ist, schlägt der Genannte vor, dieselbe mit dem Namen Membranin zu bezeichnen.

Kurz vor meiner in den Berichten der deutschen botanischen Gesellschaft gemachten vorläufigen Publikation³⁾ «Ueber die Pilzcellulose» erschien eine Abhandlung von E. Gilson⁴⁾; in derselben erklärt der Genannte auf Grund von Versuchen, welche er mit *Mucor vulgaris*, *Thamnidium vulgare*, *Agaricus campestris* und einem nicht genau bestimmten Pilz angestellt hat, dass die Membranen der Pilze wahrscheinlich keine Cellulose enthalte, oder dass doch, falls letztere vorhanden ist, sie sich in einem Zustand vorfindet, welcher verschieden ist von demjenigen, in welchem man sie in den Membranen der anderen Vegetabilien antrifft.

Es sei noch erwähnt, dass A. Tschirch in seinem Handbuch der angewandten Pflanzenanatomie die die Cellulose-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, Referate S. 463. Chemical Society 1886, I, S. 432 und 1887, I, S. 643.

²⁾ Verhandlungen der Physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 1889—90, Nr. 12.

³⁾ Bd. XI, S. 441.

⁴⁾ La cristallisation de la cellulose et la composition chimique de la membrane cellulaire végétale. Extrait de la revue. La Cellule t. IX.

reaction gebende Grundsubstanz der Pilzmembranen mit dem Namen Mycin bezeichnet¹⁾).

Kurze Zeit nach meiner oben erwähnten Publikation veröffentlichte J. Dreyfuss eine Arbeit unter dem Titel «Ueber das Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen»²⁾. Ausgehend von dem Gedanken, dass die von verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate bezüglich der Grundsubstanz der Pilzmembran deshalb nicht einwurfsfrei sind, weil dieselben die zur Untersuchung benutzten Objecte ungenügend von anderen, den Zellwandungen nicht angehörigen Stoffen befreit hatten, verwendet Dreyfuss zur Isolirung der Cellulose aus Pilzen und Bacterien die von F. Hoppe-Seyler in dieser Zeitschrift³⁾ in Vorschlag gebrachte Methode. Es gelang dem Genannten, nach diesem Verfahren aus einigen Pilzen und Bacterien Substanzen zu isoliren, welche sich in Kupferoxydammoniak und Schwefelsäure lösten.

Die mit Wasser verdünnten Lösungen der gewonnenen Präparate in Schwefelsäure gaben nach dem Kochen und Entfernen der Säure Flüssigkeiten, welche die Fehling'sche Lösung reducirten und mit essigsäurem Phenylhydrazin Osazone lieferten, welche unter dem Mikroskop das Aussehen des Dextrosazons zeigten; auf Grund dieser Versuchsergebnisse schliesst Dreyfuss, dass die bei Hydrolyse entstandene Zuckerart Traubenzucker ist und dass sämmtliche zur Untersuchung gekommenen Pilzarten, sowohl die höheren, grosse Mycelverbände bildenden, als auch besonders jene kleinsten Lebewesen, die Bacterien, Cellulose enthalten und zwar im Sinne E. Schulze's «ächte» Cellulose, d. h. solche, die sich in verdünnter Mineralsäure nicht löst.

Der im Vorigen gegebene historische Ueberblick lässt erkennen, dass trotz der grossen Anzahl der vorliegenden Arbeiten die Frage nach der Natur der in den Membranen

¹⁾ Seite 191.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 18, S. 358.

³⁾ Bd. 13, S. 84. Ueber die Bildung von Huminsubstanzen.

der Pilze sich vorfindenden Bestandtheile keineswegs beantwortet ist. Ich habe mich daher veranlasst gesehen, diesen Gegenstand einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Als Material für meine Untersuchungen verwendete ich folgende Objecte: *Boletus edulis* (Steinpilz), *Agaricus campestris* (Champignon), *Cantharellus cibarius* (Pfifferling), *Morchella esculenta* (Spitzmorchel), *Polyporus officinalis* (Lärchenschwamm), *Penicillium glaucum*, *Botrytis*, einen nicht genauer bestimmten *Boletus* und einen *Lactarius* unbekannter Species.

Es sei gleich hier bemerkt, dass ich die von mir dargestellten Präparate nach dem Vorgange de Bary's¹⁾ als Pilzcellulose bezeichnen will.

Im Folgenden mache ich nun zunächst Mittheilung über die Art und Weise, in welcher ich die aufgezählten Objecte verarbeitete.

Darstellung der Pilzcellulosepräparate.

Die meisten der von mir benutzten Objecte wurden vor der Verarbeitung getrocknet und zerkleinert, einige hingegen verarbeitete ich im frischen Zustand.

Die Darstellung der Präparate geschah nach zwei ihrem Wesen nach ganz verschiedenen Verfahren. Erstens durch Behandlung der mit verschiedenen Extractionsmitteln behandelten Materialien mit einem Oxydationsgemisch, als solches kam entweder das F. Schulze'sche Reagens oder das in neuerer Zeit von W. Hoffmeister²⁾ empfohlene Gemisch von Kaliumchlorat und 10proc. Salzsäure in Anwendung. Zweitens verfuhr ich nach der von F. Hoppe-Seyler³⁾ in dieser Zeitschrift beschriebenen, später auch von G. Lang⁴⁾ und J. Dreyfuss⁵⁾ benutzten Methode, welche darin besteht, dass die zuvor mit verschiedenen Extractionsmitteln erschöpften

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose, Bd. 14, S. 283.

⁵⁾ Loc. cit.

Materialien mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser eine Stunde auf 180° erhitzt werden; dass man sodann aus der Schmelze die Cellulose gewinnt, indem man die letztere mit Wasser behandelt, die Lösung mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt und die dabei ungelöst bleibende Cellulose auf ein Filter sammelt.

Alle die oben erwähnten Pilze wurden, um sie der Einwirkung der Oxydationsgemische oder der Kalihydrate zugänglicher zu machen, vorher mit Aether, Alkali, Wasser und verdünnten warmen Säuren extrahirt, diese Vorbereitung war für die getrockneten Pilze die gleiche. Auch die Behandlung der dabei verbliebenen Rückstände war bei den verschiedenen Materialien im Wesentlichen dieselbe. Da aber die verschiedenen Objecte sich nicht genau gleich verhielten, so ist es nöthig, im Folgenden einige Angaben darüber zu machen, wie in den einzelnen Fällen verfahren wurde. Im Folgenden beschreibe ich nun die Darstellung der Präparate aus *Boletus edulis*. In Bezug auf die anderen Präparate kann ich mich kurz fassen, ist nur nöthig anzugeben, inwieweit bei diesen Objecten von der bei *Boletus edulis* angegebenen Methode abgewichen wurde.

I. *Boletus edulis*¹⁾). Der Pilz wurde zuvörderst, um ihn leichter pulverisiren zu können, längere Zeit bei einer Temperatur von circa 60° getrocknet, dann in einem Mörser grob zerstoßen und schliesslich auf einer Mühle fein gemahlen; das Pulver wurde nun zunächst in der Kälte mehreremals mit Aether extrahirt und darauf in einem Törner'schen Apparat möglichst vollständig entfettet²⁾). Das entfettete Pulver wurde nun in einem mit Rückflusskühler versehenen Kupferkessel mehrere Stunden mit 80—90 proc. Alkohol gekocht, der dabei entstandene braun gefärbte Extract abfiltrirt und der bei dieser Extraction verbliebene Rückstand durch Ab-

¹⁾ Ich erhielt diesen Pilz in 3 verschiedenen Portionen im getrockneten Zustande von einem Handelshause in Moskau.

²⁾ Aus dem ätherischen Extract habe ich eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz abscheiden können, die in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften den Cholesterinen nahesteht.

pressen vom Alkohol befreit und darauf noch einige Male auf angegebene Weise extrahirt und zuletzt noch mit 60 proc. Weingeist ausgekocht. Das so vorbereitete Pulver wurde sodann in mehrere hohe Cylinder vertheilt, erst einige Male mit lauwarmem und darauf so lange mit kaltem Wasser durch Decantation ausgewaschen, bis die Flüssigkeiten farblos wurden. Auf diese Weise gelang es, den grössten Theil eines braunen Farbstoffs zu entfernen. Behufs Entfernung der Eiweissstoffe wurde das Ungelöste sodann mit kalter 1 proc. Natron- oder Kalilauge unter ständigem Umrühren in Berührung gelassen, darauf mit Wasser durch Decantation ausgewaschen und auf angegebene Weise noch einmal mit $1\frac{1}{2}$ —2 proc. Lauge digerirt, nachdem das Alkali durch Auswaschen vollständig entfernt worden war, wurde der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte längere Zeit digerirt, um die Aschenbestandtheile noch möglichst zu entfernen.

Die auf solche Weise vom Fett, Farbstoffen, löslichen Kohlenhydraten und sonstigen Stoffen befreiten Rückstände, welche etwa 30% vom Gewicht des Ausgangsmaterials betragen, mussten der Hauptsache nach aus den Zellwandungen der verwendeten Pilze bestehen und konnte demnach vielleicht noch andere Zellwandbestandtheile einschliessen.

Ich versuchte nun zuerst die in verdünnten Säuren löslichen Bestandtheile der Zellmembranen, die Hemicellulosen, zu entfernen; zu diesem Zweck digerirte ich den oben erwähnten Rückstand mit $2\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, hierbei bildete sich eine ausserordentlich schleimige, dickflüssige Masse, welche erst nach dem Verdünnen mit grossen Quantitäten von Wasser vom ungelösten Theil des Rückstandes durch Filtriren getrennt werden konnte: ohne des Näheren hier zu erwähnen, will ich jetzt schon bemerken, dass ich aus dieser schleimigen Lösung einen Stoff abscheiden konnte, welcher als ein Kohlenhydrat angesehen werden kann; dasselbe bildet wahrscheinlich den Bestandtheil der schleimigen Pilzmembran¹⁾.

¹⁾ De Bary. Morphologie und Biologie der Pilze, S. 10.

Ob daneben noch Zellwandbestandtheile vorhanden waren, die durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht gelöst und invertirt werden, weiss ich nicht; die von der schleimigen Flüssigkeit getrennten Flüssigkeiten enthielten zwar Glucosen, dieselben konnten aber durch partielle Inversion des erwähnten Kohlenhydrats entstanden sein.

Der vom Schleim getrennte und bis zur neutralen Reaction mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand wurde vor dem Trocknen mit Alkohol und Aether behandelt und nach dem Trocknen ein Theil nach dem Macerationsverfahren von F. Schulze, ein anderer Theil nach Hoffmeister behandelt. Im ersten Falle übergoss ich denselben mit der 12fachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,05, setzte allmählig 0,8 Theile Kaliumchlorat hinzu und liess die Mischung 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Es hatte sich hierbei eine schleimige, hellgelbe Masse gebildet, welche auf Zusatz von Wasser ausserordentlich aufquoll und deshalb, erst nachdem ich dieselbe in mehrere hohe Cylinder vertheilt, durch Decantation ausgewaschen werden konnte. Ich will hier bemerken, dass das Auswaschen so grosser Quantitäten von Materialien, wie ich sie verarbeitete, eine ausserordentlich mühsame und langwierige Operation ist; es gelang erst nach 10—14 Tagen, die Flüssigkeit vollständig von der Säure zu befreien. Nachdem dies geschehen war, digerirte ich den Rückstand, ohne ihn vorher zu trocknen, mit verdünntem Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stunde bei 60° (50 cbcm. concentrirtes NH_3 auf 1 Liter). Das Ammoniak wurde sodann durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt, was eben soviel Zeit und Geduld erforderte, wie das Entfernen der Säure¹⁾. Nachdem nun das Ammoniak ausgewaschen war, brachte ich die voluminöse, schleimige Masse auf ein Filtrirtuch, wusch mit etwas verdünnter Salzsäure aus, um die Aschenbestandtheile zu entfernen, und übergoss den Filterinhalt sodann einige Male mit destillirtem Wasser, behandelte darauf mit 95 proc. Alkohol und liess nun die Masse einige Tage unter absolutem Alkohol stehen²⁾.

¹⁾ Die Massen sind ausserordentlich quellbar und schleimig.

²⁾ Diese Behandlung ist nöthig, um ein leicht pulverisirbares Material zu erhalten.

darauf wurde vom Alkohol abgepresst und mit absolutem Aether ausgewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Einen anderen Theil des erwähnten Rückstandes verarbeitete ich, wie bereits oben gesagt, nach der Hoffmeister'schen Methode wie folgt: Der Rückstand wurde mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,05 zu einem dickflüssigen Brei angerührt und zu dieser Mischung soviel Kaliumchlorat hinzugefügt, dass ein Theil ungelöst blieb; nach 24 Stunden war die Masse durch und durch gelb geworden, sie wurde nun in der oben angegebenen Weise von der Säure befreit. Auch hier traten wieder die gleichen Schwierigkeiten auf, sodass W. Hoffmeister angibt, man könne Cellulospräparate auf diesem Wege überhaupt nicht gewinnen; wenn ich dieses nicht als zutreffend anerkennen kann, so ist es doch richtig, dass die Darstellung der Präparate sehr viel Mühe macht. Die von der Säure befreite weisse Masse wurde wie angegeben mit verdünntem Ammoniak behandelt und im Uebrigen so verfahren wie im ersten Falle.

II. *Polyporus officinalis*. Anfangs verwendete ich ein von einer hiesigen Drogenhandlung im gemahlten Zustand geliefertes Object. Die Vorbereitung geschah nach dem bei *Boletus* beschriebenen Verfahren. Der bei Extraction mit den verschiedenen Agentien verbliebene Rückstand wurde zuerst nach dem Macerationsverfahren von F. Schulze verarbeitet, darauf wie angegeben mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, da aber das gewonnene Präparat trotz dieser Behandlung noch dunkel gefärbt war, digerirte ich dasselbe noch einmal mit Kaliumchlorat und 10 proc. Salzsäure und behandelte nach dem Entfernen der Säure mit Ammoniak wie angegeben und verfuhr im Uebrigen wie im ersten Falle.

Da ich aber nicht ganz sicher war, ob dem käuflichen, gemahlten Product nicht Holztheilchen beigemischt waren, verschaffte ich mir ein grosses Exemplar des genannten Pilzes, trennte die äussere braune Partie ab und verwendete nur das ganz weisse homogene Stück, welches nicht von Wurzeln oder Holztheilchen durchsetzt war. Dieses Product verhielt

sich wesentlich anders: Der bei Behandlung mit Aether, Lauge und Säure verbliebene Rückstand war schon nach 48stündiger Maceration mit Kaliumchlorat und 10proc. Salzsäure durch und durch gelb geworden und nach dem Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit erhielt ich ein nur wenig gefärbtes Präparat.

III. *Agaricus campestris*, *Morchella esculenta*¹⁾ und die beiden anderen nicht genauer bestimmten *Lactarius* und *Boletus*arten²⁾ wurden genau so wie bei *Boletus edulis* vorbereitet und die verbliebenen Rückstände mit dem Hoffmeister'schen Chlorgemisch 24—36 Stunden in Berührung gelassen und im Uebrigen wie bei *Boletus* angegeben behandelt.

IV. Eine Portion von *Agaricus campestris* wurde auch im Hinblick auf die Angaben Richter's, nach welchen die Membranen des im frischen Zustande mit Kalilauge längere Zeit behandelten Pilzes mit Chlorzinkjod blau gefärbt werden, während solches bei getrockneten nicht der Fall sein soll, im frischen Zustand verarbeitet. Ich verfuhr dabei folgendermassen: 450 gr. des frischen Pilzes wurden, um die äusserlich anhaftenden Sandpartikelchen zu entfernen, mit Wasser abgespült, darauf mit einem Messer in kleine Stücke zerschnitten. Letztere übergoss ich mit ca. 1,5 Liter 9proc. Kalilauge und liess das Gemenge 1 Woche bei Zimmertemperatur stehen, darauf wurde die alkalische Flüssigkeit durch Glaswolle vom Rückstand abfiltrirt und letzterer noch einmal mit der gleichen Menge Lauge angegebener Concentration 1 Woche digerirt, darauf verdünnte ich mit 3 Liter Wasser und liess noch mehrere Tage stehen, dann wurde mit kaltem Wasser durch Decantation ausgewaschen und die verbliebene Masse, ohne sie vorher zu trocknen, nach Hoffmeister behandelt³⁾, nachdem die Säure durch Auswaschen vollständig entfernt worden war, digerirte ich den Rückstand mit Ammoniakflüssigkeit (120 chem. concentrirtes Ammoniak auf 1 Liter) 1 Stunde

1) Diese Objecte lieferte mir eine hiesige Delicatessenhandlung.

2) Dieselben hatte ich selbst gesammelt.

3) Da die Massen ausserordentlich wasserhaltig waren, wurde in diesem Falle eine Säure vom specif. Gewicht 1,12 angewendet.

bei 70–80°; der vom Ammoniak zuerst durch Decantation, dann auf einem Filter durch Auswaschen mit Wasser befreite Rückstand wurde, um noch Aschenbestandtheile zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure übergossen, darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen, die vom Wasser abgepresste Masse mit 95 proc. Alkohol einige Male ausgezogen und schliesslich noch unter Aether gebracht.

V. *Penicillium glaucum*. Da es für meine Zwecke einer grösseren Quantität des Ausgangsmaterials bedurfte, bereitete ich mir zunächst in bekannter Weise eine Reincultur und übertrug dieselbe in eine grosse Anzahl 2-Literkolben, welche mit sterilisirter Nährlösung beschickt waren¹⁾. Als nach mehrwöchentlichem Stehen der Pilzrasen nicht mehr zunahm, wurde die unter demselben stehende Nährlösung durch frische sterilisirte ersetzt. Es gelang mir auf diese Weise im Laufe einiger Monaten eine für die Darstellung genügende Quantität des genannten Pilzes zu züchten. Ich wusch denselben, um die in der Nährlösung enthaltenen Kohlenhydrate und sonstige Stoffe zu entfernen, sehr oft mit destillirtem Wasser aus. Der mit etwas verdünntem Alkohol behandelte Pilz wurde nun so verarbeitet, wie bei *Boletus edulis* angegeben. Die Darstellung des Cellulosepräparats geschah nach dem Hoffmeister'schen Verfahren; die Digestion mit dem Chlorgemisch musste aber 3 Tage fortgesetzt werden, ehe die Masse gelb geworden war.

VI. *Botrytis*. Zuerst wurde auch wieder eine Reincultur dargestellt und dann züchtete ich mir eine grössere Quantität dieses Pilzes, wie bei *Penicillium* angegeben, und behandelte denselben im Uebrigen, wie unter V gesagt worden ist.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Pilzcellulosepräparate.

Wenn man nach den oben beschriebenen Methoden Cellulose aus Phanerogamen darstellt, so erhält man Präparate,

¹⁾ Als Nährlösungen verwendete ich in den meisten Fällen Malzextract oder Abkochungen von getrockneten Pflaumen; in einigen Fällen kam auch die von E. Schulze (diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 138) unter Zusatz von Rohrzucker in Anwendung.

welche entweder weiss oder doch nur sehr wenig gefärbt sind, sich in Kupferoxydammoniak leicht auflösen und durch Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod blau gefärbt werden, in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_6H_{10}N_2$ ungefähr entsprechen und nur äusserst geringe Mengen Stickstoff einschliessen.

Die von mir dargestellten Pilzcellulosepräparate hingegen besaßen wesentlich andere Eigenschaften; sie lösten sich in Kupferoxydammoniak nur spurenweise auf.

Mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod zeigte nur ein Präparat aus Polyporus und eines aus *Agaricus campestris* partielle Blaufärbung, die anderen wurden nur braun oder nach langer Einwirkung der Reagentien röthlich gefärbt.

Sie lösten sich zum grossen Theil in kalter verdünnter 5—10procentiger Lauge. In 60—70procentiger Schwefelsäure lösen sie sich schneller als gewöhnliche Cellulose; verdünnt man diese Lösung mit Wasser und kocht einige Zeit, so erhält man eine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit. Beim Destilliren mit 10procentiger Salzsäure gaben alle Präparate kleine Mengen von Furfurol¹⁾.

Was nun zunächst ihre Elementarzusammensetzung betrifft, so fand ich zu meiner Ueberraschung, dass sämtliche Präparate beträchtliche Mengen Stickstoff einschlossen. Es scheint, dass dies von denjenigen Forschern, welche sich früher mit der Pilzcellulose beschäftigt haben, fast stets übersehen worden ist. Allerdings gibt W. Hoffmeister an, dass er aus *Boletus edulis* durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein Cellulosepräparat erhalten hat, welches noch 2% Stickstoff einschloss, aber offenbar legt er diesem Befunde keine Bedeutung bei und will sogar ein stickstofffreies Präparat erhalten haben, als er den Rückstand, welcher bei Behandlung des stickstoffhaltigen Präparats mit 5procentiger Lauge übrig blieb, in Salzsäure löste und diese Lösung mit Wasser wieder ausfällte²⁾. Mir aber ist auch auf diesem Wege nicht gelungen, ein stickstofffreies Präparat zu erhalten. Ein so dar-

¹⁾ Die Furfurolausbeute betrug 1—2%.

²⁾ Loc. cit.

gestelltes Präparat gab bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl folgendes Resultat:

0,3940 gr. Substanz gaben 0,0182 gr. N = 13 chem. $\frac{1}{10}$ normaler Ammoniakfl. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 4,62 % N.

Die Elementaranalyse meiner Präparate führte ich folgendermassen aus. Die längere Zeit im Exsiccator gestandenen und dann — um sie vollständig vom Alkohol zu befreien — einige Stunden bei 60° getrockneten und schliesslich wieder lufttrocken gemachten Präparate¹⁾ verbrannte ich mit Kupferoxyd im beiderseitig offenen Rohr im Luft- beziehungsweise Sauerstoffstrom, wegen des Stickstoffgehalts wurde eine Silber- oder reducirte Kupferspirale vorgelegt. Da alle Präparate Asche enthielten, so hielt ich es Anfangs für nöthig, den zu verbrennenden Substanzen im Schiffchen ein wenig Bleichromat zuzusetzen. Da ich mich jedoch später überzeugte, dass die Asche fast nur aus Kieselsäure bestand und frei von Kohlen- säure war, so habe ich diesen Zusatz bei der Analyse einiger Präparate unterlassen; ich fand ferner, dass die Asche in den aus *Agaricus campestris* und *Cantharellus cibarius* dargestellten Präparaten sich nicht in gleicher Vertheilung befand, sodass verschiedene Portionen eines aus dem gleichen Gläschen herausgenommenen Präparats verschiedene Aschenmengen hinterliessen; um einen diesem Umstand entspringenden Fehler zu vermeiden, habe ich bei einigen der später ausgeführten Analysen die im Schiffchen zurückgebliebene Asche von der angewandten Trockensubstanz abgezogen. Die Resultate wurden dann in bekannter Weise auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

Die Stickstoffbestimmungen führte ich in den meisten Fällen nach der Kjeldahl'schen Methode aus. Behufs Controlle machte ich eine Reihe Stickstoffbestimmungen nach der volumetrischen Methode.

¹⁾ Verwendet man ein lufttrockenes Präparat für die Analyse, so wird ein Fehler vermieden, welcher dadurch verursacht werden kann, dass bei 100° oder noch höheren Temperaturen getrocknete Substanzen schnell wieder Wasser anziehen; letzteres kann während des Abwägens und Einbringens in die Verbrennungsröhre erfolgen.

Cellulose aus *Boletus edulis* nach Fr. Schulze dargestellt:

- I. 0,6836 gr. Substanz gaben 0,148 gr. H_2O und 0,0270 gr. Asche.
 a) 0,4374 gr. Substanz = 0,3184 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,4920 gr. CO_2 und 0,2910 gr. H_2O .
 b) 0,2776 gr. Substanz = 0,20146 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,3150 gr. CO_2 und 0,1784 gr. H_2O .
 c) 1 gr. Trockensubstanz gaben 0,0390 gr. N = 27,9 $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 d) 1 gr. Trockensubstanz gaben 0,0385 gr. N = 27,5 $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 e) 0,40892 gr. Trockensubstanz gaben 12,6 cbcm. Gas bei 14° und 722 mm.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgender C-, H- und N-Gehalt:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	42,14 %	42,64 %	—	42,39 %
H	6,66 »	6,28 »	—	6,47 »
N	3,90 »	3,85 »	3,94 %	6,89 »

Cellulose aus *Boletus edulis* nach W. Hoffmeister dargestellt:

- I. 0,3680 gr. Substanz gaben 0,120 gr. H_2O und 0,019 gr. Asche.
 a) 0,4520 gr. Substanz = 0,4141 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,6806 gr. CO_2 und 0,2470 gr. H_2O .
 b) 0,3780 gr. Substanz = 0,348 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,56 gr. CO_2 und 0,2096 gr. H_2O .
 b) 1 gr. Trockensubstanz gab 0,0365 gr. N = 26,1 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 d) 1 gr. Trockensubstanz gab 0,03612 gr. N = 25,8 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	44,82 %	44,36 %	44,59 %
H	6,23 »	6,32 »	6,27 »
N	3,65 »	3,61 »	3,33 »

Präparat aus *Polyporus off.* nach W. Hoffmeister dargestellt:

- a) 0,3500 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,5602 gr. CO_2 und 0,2042 gr. H_2O .
 b) 0,2052 gr. aschefreier Trockensubstanz gaben 0,3300 gr. CO_2 und 0,1192 gr. H_2O .

- c) 0,983 gr. Trockensubstanz gab 0,070 gr. N = 5 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.
 d) 0,983 gr. Trockensubstanz gab 0,0672 gr. N = 4,8 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	43,65 %	43,86 %	43,75 %
H	6,48 »	6,45 »	6,46 »
N	0,71 »	0,69 »	0,70 »

Präparat aus Polyporus durch Behandlung mit Schulze'schem und Hoffmeister'schem Oxydationsgemisch dargestellt:

- a) 1 gr. Trockensubstanz gab 0,02636 gr. N = 18,9 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.
 b) 1 gr. Trockensubstanz gab 0,02576 gr. N = 18,4 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.
 Daraus berechnet sich ein Gehalt von 2,60 % N.

Präparat aus Lactarius unbekannter Species nach W. Hoffmeister dargestellt:

- I. 0,6248 gr. Substanz gaben 0,0142 gr. H₂O und 0,015 gr. Asche.
 a) 0,3908 gr. Substanz = 0,3726 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,5728 gr. CO₂ und 0,2308 gr. H₂O.
 b) 0,4634 gr. Substanz = 0,4418 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,679 gr. CO₂ und 0,2754 gr. H₂O.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	41,92 %	41,91 %	41,91 %
H	6,87 »	6,92 »	6,89 »

Cellulosepräparat aus Cantharelius cibarius nach W. Hoffmeister dargestellt:

- a) 0,3340 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,5500 gr. CO₂ und 0,2100 gr. H₂O.
 b) 0,4130 gr. aschenfreier Trockensubstanz gaben 0,6816 gr. CO₂ und 0,2496 gr. H₂O.
 c) 0,9322 gr. Trockensubstanz gaben 0,0266 gr. 19 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm. NH₃.
 d) 0,9322 gr. Trockensubstanz gaben 0,02632 gr. N = 18,8 cbcm. NH₃.
 e) 0,4800 gr. Trockensubstanz gaben 13,8 cbcm. Gas bei 18° und 722 mm.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	44,90 %	44,84 %	—	44,87 %
H	6,98 »	6,73 »	—	6,85 »
N	2,82 »	2,85 »	3,15 %	2,97 »

Präparat aus *Agaricus campestris* nach W. Hoffmeister dargestellt:

- 0,3478 gr. Trockensubstanz aschenfrei in Rechnung gesetzt gaben 0,5620 gr. CO₂ und 0,2060 gr. H₂O.
- 0,3136 gr. Trockensubstanz aschenfrei in Rechnung gesetzt gaben 0,5124 gr. CO₂ und 0,1894 gr. H₂O.
- 0,2780 gr. Trockensubstanz gaben 9,6 cbcm. Gas bei 23,5° und 722 mm.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	44,08 %	44,56 %	44,32 %
H	6,58 »	6,71 »	6,64 »
N	3,58 »	—	3,58 »

Präparat aus *Botrytis* nach W. Hoffmeister dargestellt:

- 0,2940 gr. Substanz gaben 0,0084 gr. H₂O und 0,0048 gr. Asche.
- 0,3520 gr. Substanz = 0,3363 gr. Trockensubstanz aschenfrei in Rechnung gesetzt gaben 0,5220 gr. CO₂ und 0,2078 gr. H₂O.
- 0,3865 gr. Substanz = 0,36830 gr. Trockensubstanz aschenfrei in Rechnung gesetzt gaben 0,5650 gr. CO₂ und 0,2350 gr. H₂O.
- 0,3052 gr. Substanz = 0,2882 gr. Trockensubstanz gaben 10,4 cbcm. Gas bei 20° und 720 mm.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	42,33 %	41,84 %	42,08 %
H	6,50 »	6,16 »	6,33 »
N	3,90 »	—	3,90 »

Cellulosepräparat aus Morchella esculenta nach W. Hoffmeister dargestellt:

- a) 0,5 gr. Substanz gaben 0,01232 gr. N = 8,8 cbcm. NH_3 ($\frac{1}{10}$ Norm.).
 b) 0,5 gr. Substanz gaben 0,01232 gr. N = 8,8 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 Daraus berechnet sich ein Mittel an Stickstoffgehalt von 2,46 %.

Cellulosepräparat aus Penicillium glaucum vermittelt des Hoffmeister'schen Oxydationsgemisches dargestellt:

- a) 0,980 gr. Trockensubstanz gaben 0,03108 gr. N = 22,2 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm. NH_3 .
 b) 0,490 gr. Trockensubstanz gaben 0,01680 gr. N = 12 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 . Daraus berechnet sich im Mittel ein Gehalt von 3,30 %.

Cellulose aus ungetrocknetem Agaricus campestris vermittelt des Hoffmeister'schen Oxydationsgemisches dargestellt:

- a) 0,4820 gr. Substanz gaben 0,0182 gr. N = 13 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 b) 0,4820 gr. Substanz gaben 0,0182 gr. N = 13 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.- NH_3 .
 Daraus berechnet sich ein Gehalt von 3,78 % Stickstoff.

Ueberblickt man diese Resultate, so sieht man, dass sämtliche von mir dargestellten Pilzcellulosepräparate noch beträchtliche Mengen Stickstoff einschlossen, dass aber der Stickstoffgehalt ein schwankender war. Am niedrigsten war derselbe bei einem aus Polyporus offic. dargestellten Präparat, welches nur noch 0,7 % N einschloss, während die aus den anderen Objecten erhaltenen Präparate nahezu 4 % N enthielten. Auch der Gehalt der Präparate an Kohlenstoff und Wasserstoff war ein schwankender.

Ich musste mir nun zunächst die Frage vorlegen, ob der in den Pilzcellulosepräparaten von mir vorgefundene Stickstoff darin noch in Form von Eiweiss vorhanden war. Die Behandlung, welcher ich die auf feinste gepulverte Objecte behufs Darstellung der Cellulosepräparate unterworfen hatte, nämlich die Extraction mit verdünnter Natronlauge und die darauffolgende Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit, genügen ja bekanntlich bei der Darstellung von Cellulosepräparaten aus Phanerogamen, um die Eiweissstoffe bis auf einen mini-

malen, gar nicht in Betracht kommenden Rest zu entfernen, und es ist nicht einzusehen, warum bei den Pilzen die Proteinstoffe dieser Behandlung sollten widerstehen können.

Dass in der That in den von mir dargestellten Pilz-cellulosepräparaten nur noch minimale Mengen von Proteinstoffen vorhanden waren, geht aus folgenden Thatsachen hervor: 1. Dass ich in denselben nur Spuren von Phosphor und Schwefel nachweisen konnte¹⁾. 2. Weiter konnte ich auch keine Eiweissreaction mit Millon'schem Reagens erhalten. 3. Die vermitteltst 70 proc. Schwefelsäure hergestellten und dann mit Wasser verdünnten Lösungen meiner Präparate gaben weder in saurer noch in neutraler Flüssigkeit Niederschläge mit den bekannten Fällungsmitteln (Phosphorwolframsäure, Tannin) für Eiweissstoffe²⁾. 4. Auch das Verhalten gegen kochende Laugen beweist, dass der Stickstoffgehalt nicht auf Eiweissstoffe zurückzuführen ist; durch Kochen mit 5 proc. und 10 proc. Lauge konnte ich nicht mehr als einen geringen Bruchtheil der stickstoffhaltigen Substanz herausbringen. Ueber die Details der diesbezüglichen Versuche theile ich Folgendes mit:

5 gr. Pilzcellulose aus *Boletus edulis* nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellt, wurden mit 200 cbcm. 10 proc. Kalilauge 2 Stunden am Liebig'schen Kühler gekocht und die hierbei übergehende Flüssigkeit in 5 cbcm. $\frac{1}{2}$ Norm.-Schwefelsäure eingeleitet, nach Beendigung des Kochens wurden 20 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-Ammoniakflüssigkeit verbraucht. Es waren also nur 0,007 gr. oder 0,14% Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetrieben worden. Der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand wurde nun zuerst durch

¹⁾ In meiner ersten Publikation, Berichte der d. botan. Gesellschaft, Bd. XI, S. 441, habe ich angegeben, dass die Präparate keinen Schwefel und Phosphor enthalten. Jetzt, da ich im Besitz grösserer Quantitäten gelangt war, habe ich für den Nachweis von Schwefel und Phosphor jeweilen 1 gr. mit Natroncarbonat und Soda geschmolzen und Spuren von Schwefelsäure und Phosphorsäure nachweisen können.

²⁾ Als ich ein Gemenge von gewöhnlicher Cellulose und Pflanzeneiweiss so behandelte, bekam ich mit Phosphorwolframsäure starke Niederschläge.

Decantation, dann auf dem Filter vollständig ausgewaschen und in demselben der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; er enthielt jetzt 5,83% N, wie aus nachstehenden Zahlen zu ersehen ist:

0,5 gr. Substanz gaben 0,02926 gr. N = 20,9 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

0,5 gr. Substanz gaben 0,02912 gr. N = 20,8 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

II. Ein Pilzcelluloseapparat aus *Boletus edulis* nach dem Fr. Schulze'schem Macerationsverfahren dargestellt gab bei 1 stündigem Kochen mit 5 proc. Kalilauge auch nur 0,12% N. Der verbliebene Rückstand enthielt 5,60% N.

0,5 gr. Substanz gaben 0,028 gr. N = 20 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Einen Beweis für die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit der stickstoffhaltigen Substanz gibt auch die Tatsache, dass auch nach dem Hoppe-Seyler'schen Verfahren klargestellte Pilzcellulosepräparate stickstoffhaltig waren. Ein Präparat aus *Boletus edulis* nach diesem Verfahren dargestellt enthielt im Mittel 5,69% N.

a) 0,5 gr. Substanz gaben 0,02884 gr. N = 20,6 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

b) 0,8448 gr. Substanz gaben 0,0476 gr. N = 34 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Ein Präparat aus *Agaricus campestris* enthielt 4,55% N.

1 gr. Substanz gab 0,0455 gr. N = 32,5 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Ein Präparat aus *Cantharellus cibarius* enthielt 4,58% N.

0,5 gr. Substanz gaben 0,0249 gr. N = 17,8 cbcm. NH₃.

Alle diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass in den von mir dargestellten Pilzcellulosepräparaten Proteinstoffe nur noch in einer minimalen, gar nicht in Betracht kommenden Quantität enthalten sein konnten, ebensowenig aber kann man annehmen, dass die Präparate Nuclein und Plastin einschlossen, denn diese stickstoffhaltigen Verbindungen sind bekanntlich löslich in Alkalien.

Ich habe nun noch versucht, einigen Aufschluss über die Natur der stickstoffhaltigen Substanz zu gewinnen. Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an: 5 gr. Pilzcellulose aus *Boletus edulis* nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellt, wurden mit 20 gr. ca. 65 proc. Schwefel-

säure zusammengebracht, die Mischung 24 Stunden stehen gelassen, die hierbei entstandene dickflüssige Lösung mit Wasser verdünnt, von den geringen Mengen des Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat auf 200 ccm. gebracht. 40 gr. dieser Lösung = 1 gr. Substanz wurden nun mit concentrirter Lauge längere Zeit erhitzt und das Destillat in titrirte Schwefelsäure aufgefangen. Hierbei waren 1,6% N in Form von Ammoniak abgespalten worden.

a) 40 ccm. Lösung = 1 gr. Substanz gaben 0,01388 gr. N = 9,9 ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

b) Die gleiche Menge gab 0,01274 gr. N = 9,2 ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Nach 2stündigem Kochen gaben 40 ccm. der Lösung 0,01625 gr. N = 11,6 ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃. Es waren also auch nach 2stündigem Kochen mit sehr concentrirter Lauge nur 1,62% N in Form von Ammoniak ausgetrieben worden. Das Ammoniak bildet sich aber nicht beim Lösen der Substanz in Schwefelsäure, sondern wird erst unter dem Einfluss der Lauge gebildet. Dies beweist noch folgender Versuch: 40 ccm. der erwähnten Lösung wurden mit Natriumcarbonat nahezu neutralisirt und dann unter Zusatz von Magnesiumoxyd und Wasser destillirt, hierbei war in die vorgelegte Schwefelsäure kein Ammoniak übergegangen. Diese Versuche beweisen also, dass die stickstoffhaltige Substanz ausserordentlich widerstandsfähig ist und dass dieselbe nur ganz allmählig durch kochende Laugen in Ammoniak übergeführt wird.

Als Abschluss über die Eigenschaften der Pilzcellulosepräparate sei noch erwähnt, dass dieselben beim Kochen mit verdünnten Säuren stärker angegriffen werden, als Cellulose aus Phanerogamen. Die Ausführung der diesbezüglichen Versuche geschah in folgender Weise: Eine abgewogene Menge lufttrockner Substanz, deren Feuchtigkeitsgehalt durch Austrocknen bei 105° bestimmt worden war, wurde in einem 500 ccm. fassenden Erlenmeyer-Kolben eine Stunde mit 200 ccm. 1¼ proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, das Ungelöste nach Erkalten der Flüssigkeit auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und der Rückstand auf dem Filter bis zum völligen Verschwinden der

Schwefelsäure ausgewaschen. Das Filter wurde nun sammt Inhalt bei 195° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann gewogen.

Ausser der bei dieser Behandlung erfolgenden Gewichtsabnahme meiner Präparate suchte ich noch die Zuckermenge, welche aus dem bei Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure in Lösung gegangenen Antheil der Cellulose sich bildete, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat nebst den ersten Antheilen des Waschwassers auf 150 cbcm. eingengt und diese Flüssigkeit behufs Vollendung der Verzuckerung noch weitere 2 Stunden gekocht, dann mit Natronhydrat neutralisirt und die Zuckermenge nach der Allihn'schen Methode bestimmt. Es zeigte sich, wie im Hinblick auf den Stickstoffgehalt zu erwarten war, dass die in dieser Weise gefundene Dextrosemenge in keinem Falle diejenige Quantität so gross war, wie die Gewichtsabnahme der Substanz beim Kochen mit Säuren.

Pilzellulose nach W. Hoffmeister aus:	Verluste durch 1%, proc. Schwefelsäure.	Dextrose in der Lösung.
Boletus edulis	10,83 %	5,86 %
Cantharellus cibarius	19,10 »	10,33 »
Polyporus officinalis	22,38 »	10,58 »
Agaricus campestris	16,05 »	10,31 »

Analytische Belege. Cellulose aus Boletus. 0,0386 gr. Substanz gaben 0,1480 gr. H_2O . a) 1 gr. Substanz = 0,7661 gr. Trockensubstanz gaben 0,6820 gr. Rückstand. b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,6860 gr. Rückstand. Bei der Bestimmung der Glucosen erhielt ich folgende Zahlen: a) 0,0940 gr. Cu = 0,0479 gr. Dextrose. b) 0,0900 gr. Cu = 0,0459 gr. Dextrose.

Cellulose aus Cantharellus. 0,728 gr. Substanz gaben 0,0494 gr. H_2O . a) 1 gr. Substanz = 0,9322 gr. Trockensubstanz gaben 0,7580 gr. Rückstand. b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,7500 gr. Rückstand. Die Bestimmung der Glucosen gab folgende Resultate: a) 0,1920 gr. Cu = 0,0984 gr. Dextrose. b) 0,1840 gr. Cu = 0,0942 gr. Dextrose.

Cellulose aus Agaricus campestris. 0,9200 gr. Trockensubstanz gaben 0,7640 gr. Rückstand. b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,7720 gr. Rückstand. Die Bestimmung der Glucosen gab folgende Zahlen:

Wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt¹⁾, erleiden die aus verschiedenen Phanerogamen dargestellten Cellulosepräparate bei gleicher Behandlung eine Gewichtsabnahme von 1,56—2,96%. Meine Pilzcellulosepräparate wurden also, wie aus obenstehenden Zahlen zu erschliessen, von verdünnter kochender Säure stärker angegriffen.

Ich habe nun auch das Verhalten zweier Präparate gegen 5proc. Schwefelsäure geprüft. Bei 1stündigem Kochen mit dieser Säure war die Gewichtsabnahme etwas grösser als bei gleicher Kochdauer mit 1 $\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure.

Pilzcellulose nach W. Hoffmeister aus:	Verlust durch 5proc. Schwefelsäure.	Dextrose in der Lösung.
Boletus edulis	17,86 %	—
Cantharellus cibarius	22,80 »	12,72 %

Untersuchung der bei der Hydrolyse der Pilzcellulose entstehenden Producte.

Wie schon im Anfang des vorigen Abschnittes erwähnt ist, geben sämtliche Cellulosepräparate eine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit, wenn man dieselben in Schwefelsäure löst und die mit Wasser verdünnte Lösung eine Zeit lang kocht. Bei Inangriffnahme dieser Arbeit hatte ich mir auch die Frage vorgelegt, welche Producte die Pilzcellulose bei der Hydrolyse liefern.

Im Hinblick auf die von der gewöhnlichen Cellulose abweichenden Eigenschaften und auf den beträchtlichen Stickstoffgehalt meiner Präparate, liess sich jedoch von vornherein

a) 0,1810 gr. Cu = 0,0926 gr. Dextrose. b) 0,1900 gr. Cu = 0,0973 gr. Dextrose.

Cellulose aus Polyporus off. 1 gr. Substanz = 0,9938 gr. Trockensubstanz gaben 0,7716 gr. Rückstand. Bei der Dextrosebestimmung erhielt ich folgende Zahlen: 0,2050 gr. Cu = 0,1053 gr. Dextrose.

Cellulose aus Boletus. 1 gr. Substanz = 0,7671 gr. Trockensubstanz gaben 0,6302 gr. Rückstand.

Cellulose aus Cantharellus. 1 gr. Substanz = 0,9322 gr. Trockensubstanz gaben 0,7198 gr. Rückstand. Die Bestimmung der Glucosen gab folgende Zahlen: 0,2300 gr. Cu = 0,1185 gr. Dextrose.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 391.

erwarten, dass die Hydrolyse derselben nicht so glatt verlaufen würde, wie bei gewöhnlicher Cellulose. Dieser Erwartung entsprach auch das Ergebniss; bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure lieferten mir die für diesen Zweck verwendeten Präparate Flüssigkeiten, welche neben Glucosen Essigsäure und eine stickstoffhaltige Substanz einschlossen.

Ich führte die Hydrolyse aller Präparate in gleicher Weise aus. In Folgendem beschreibe ich zunächst das Ergebniss, welches ich bei den aus *Polyporus offic.* dargestellten Präparaten erhielt.

Das getrocknete Präparat wurde mit der 4fachen Menge 70 proc. Schwefelsäure übergossen, wobei es sich im Verlauf mehrerer Stunden verflüssigte. Das Gemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung ca. 3% Schwefelsäure enthielt und darauf 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach Beendigung des Kochens wurde die Flüssigkeit mit Barythydrat nahezu neutralisirt und die vom ausgeschiedenen Barymusulfat getrennte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit zum Syrup eingedampft, letzterer mit 95 proc. Alkohol in der Wärme ausgezogen, wobei ein brauner Rückstand hinterblieb, welcher 5,04% N enthielt¹⁾. Der gewonnene alkoholische Extract lieferte beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, welche noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt folgende Eigenschaften besaßen: Die wässrige Lösung war rechtsdrehend; eine solche Lösung, welche in 20 cbcm. 0,722 gr. Trockensubstanz enthielt, drehte im 20 mm-Rohr bei Zimmertemperatur 23,1° S.-V.²⁾ nach rechts. Aus diesen Zahlen berechnet sich $[\alpha]_D = 48,38^\circ$. Bei der Gährung mit Hefe gaben 0,1 gr. dieser Krystalle 15,2 cbcm. Gas, während die gleiche Menge von reinem Traubenzucker unter gleichen Versuchsbedingungen 16 cbcm. gab³⁾. Das in bekannter Weise durch Erhitzen mit essigsauerm Phenyl-

¹⁾ a) 1 gr. Rückstand gab 0,0154 gr. N = 11 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

b) 1 gr. Rückstand gab 0,0168 gr. N = 12 cbcm. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

²⁾ Die Drehung war anfänglich höher, es war also Birotation vorhanden.

³⁾ Der Versuch wurde nach der Vorschrift von Stone und Tollen- ausgeführt. Ann. d. Chem. u. Pharm. 249, S. 259.

hydrazin dargestellte Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus 70 proc. Weingeist bei 204° . Ich oxydirte nun ferner den von den Krystallen abgepressten Syrup mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 und konnte hierbei nach dem bekannten Verfahren von Gans und Tollens zuckersaures Silber isoliren, welches durch die Silberbestimmung im Letzteren identificirt. Ich erhielt folgende Zahlen: 0,1190 gr. zuckersaures Silber gaben 0,0610 gr. Ag = 51,26% Ag. Die Theorie verlangt 50,94% Ag im zuckersauren Silber.

Auch bei der Hydrolyse des zweiten nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellten Präparats erhielt ich in der gleichen Weise einen krystallisirten Zucker, dessen Drehungsvermögen dem Traubenzucker sehr nahe steht, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist: 0,4220 gr. Trockensubstanz drehten bei Zimmertemperatur im 200mm-Rohr $12,4^{\circ}$ S-V nach rechts, daraus berechnet sich ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D + 50,90^{\circ}$.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schliessen, dass die bei Hydrolyse dieser Präparate gebildete Glucose Traubenzucker war. Allerdings stimmt das im ersten Fall gefundene spezifische Drehungsvermögen nicht ganz auf Traubenzucker, doch ist die Abweichung nicht so bedeutend, dass sie gegenüber den anderen Ergebnissen ins Gewicht fielen, sie kann auf geringe Beimengungen zurückgeführt werden.

Bei der Hydrolyse zwei anderer aus *Boletus edulis* und *Agaricus campestris* nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellten Pilzcellulosepräparate konnte ich nach der eben beschriebenen Methode keinen krystallisirten Zucker erhalten, sondern nur braun gefärbte Syrupe; auch als ich die zuerst gewonnene weingeistige Lösungen wieder eindunstete und wieder mit 95 proc. Alkohol auszog, erhielt ich keine zur Krystallisation zu bringende Producte. Auch diese Inversionsproducte hinterliessen bei der Extraction mit Alkohol braune Rückstände, welche stickstoffhaltig waren. Der Rückstand aus *Boletus edulis* enthielt 5,04% N¹⁾; ein solches aus *Agaricus*

¹⁾ a) 1,5 gr. Rückstand gaben 0,0784 gr. N = 56 cbem. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

b) 1,5 gr. Rückstand gaben 0,0728 gr. N = 52 cbem. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

campestris 3,50% N¹). Dass aber diese Syrupe Dextrose einschlossen, geht aus ihrem Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure und aus dem Schmelzpunkt des in bekannter Weise dargestellten und aus Weingeist umkrystallisirten Osazons hervor; ferner gährten die mit Hefe zusammengebrachten Lösungen ebenso schnell wie Traubenzucker²).

Das aus dem bei Hydrolyse des ersten Präparats, vergleiche oben, gewonnene Product gab ein Osazon, welches bei 201,5° schmolz. Bei der Oxydation entstand zuckersaures Silber, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich: 0,0490 gr. Silbersalz gaben 0,0250 gr. Ag oder 51,02%. Die Theorie verlangt 50,94%.

Das aus dem zweiten Präparat gewonnene Osazon schmolz bei 198°.

Es schien nun auch wünschenswerth, die Quantität der bei Hydrolyse der Cellulosepräparate gebildete Glucose zu bestimmen. Es war natürlich von vornherein zu erwarten, dass dieselbe eine beträchtlich geringere sein würde, als diejenige Menge, welche bei der Inversion gewöhnlicher, aus Phanerogamen dargestellter Cellulosepräparate gebildet würde; diese Vermuthung wurde durch die nachstehenden Versuchsergebnisse bestätigt. Ueber die diesbezüglichen Versuche ist Folgendes anzugeben: Abgewogene Substanzmengen (gewöhnlich 1 gr. Trockensubstanz) wurden mit ca. 5 gr. 70 proc. Schwefelsäure angerührt, das Gemenge 12 Stunden stehen gelassen, die dünnflüssig gewordene Masse mit Wasser verdünnt, von dem geringen Antheil des Ungelösten abfiltrirt, die mit 200 chem. Wasser verdünnte Lösung wurde sodann 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und in einem aliquoten Theil derselben die Glucosemenge nach Allihn ausgeführt. Die Resultate habe ich so berechnet, als ob nur Dextrose vorgelegen hatte.

I. Präparat aus *Boletus edulis* nach dem Macerationsverfahren von Fr. Schulze dargestellt. Angewendet 1 gr.

1) 1 gr. Rückstand gab 0,0350 gr. N = 25 chem. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

2) Bei den anderen Producten habe ich diesen Versuch nicht ausgeführt.

= 0,847 gr. aschenfreie Trockensubstanz. 200 cbcm. Flüssigkeit, je 20 cbcm. gaben:

a) 0,274 gr. Cu = 0,1422 gr. Dextrose.

b) 0,258 gr. Cu = 0,1335 gr. Dextrose.

Aus diesen Daten berechnet sich, dass das gesammte Präparat bei der Hydrolyse 65,19% Glucose gab.

II. Präparat aus *Polyporus officinalis* nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellt. Angewendet 1 gr. = 0,983 aschenfreie Trockensubstanz. 300 cbcm. Flüssigkeit, 50 cbcm. davon gaben:

a) 0,298 gr. Cu = 0,1554 gr. Dextrose.

b) 0,296 gr. Cu = 0,1543 gr. Dextrose.

Dieses Präparat gab demnach 94,72% Glucose.

III. Präparat aus *Agaricus campestris*. Angewendet 0,5 gr. = 0,431 gr. aschenfreie Trockensubstanz. 200 cbcm. Flüssigkeit, je 50 cbcm. davon gaben:

a) 0,1242 gr. Cu = 0,0632 gr. Dextrose.

b) 0,1264 gr. Cu = 0,0644 gr. Dextrose.

Dieses Präparat gab demnach 59,13% Glucose.

IV. Präparat aus *Morchella esculenta* nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellt. Angewendet 1 gr. = 0,930 gr. aschenfreie Trockensubstanz. 250 cbcm. Flüssigkeit, 55 cbcm. davon gaben:

a) 0,2200 gr. Cu = 0,1132 gr. Dextrose.

b) 0,2214 gr. Cu = 0,1139 gr. Dextrose.

Daraus berechnet sich dieses Präparat bei der Hydrolyse 60,10% Glucose.

V. Präparat aus *Cantharellus cibarius*, zweimal mit Kaliumchlorat und 10procentiger Salzsäure behandelt. Angewendet 1 gr. = 0,9322 gr. aschenfreie Trockensubstanz. 150 cbcm. Flüssigkeit, 50 cbcm. davon gaben:

a) 0,1950 gr. Cu = 0,100 gr. Dextrose.

a) 0,1980 gr. Cu = 0,1015 gr. Dextrose.

Daraus berechnet sich, dass dieses Präparat bei der Hydrolyse 64,86% Glucose gab.

IV. Präparat aus Botrytis nach dem Hoffmeister'schen Verfahren dargestellt. Angewendet 0,5 gr. Substanz = 0,4150 gr. aschenfreie Trockensubstanz. 200 ccm. Flüssigkeit, 50 ccm. davon gaben:

a) 0,1230 gr. Cu = 0,0526 gr. Dextrose.

b) 0,1230 gr. Cu = 0,0626 gr. Dextrose.

Dieses Präparat gab demnach 60,82% Glucose.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass man bei der Inversion eines aus Lupinenschalen dargestellten Cellulosepräparats 93,86% der theoretisch möglichen Menge Dextrose erhalten kann. Vergleicht man die eben mitgetheilten Resultate mit dieser Zahl, so sieht man, dass die aus sämtlichen Pilzcellulosepräparaten bedeutend von jener Quantität abweichen; es ist ferner noch darauf aufmerksam zu machen, dass jenes Präparat aus Polyporus officinalis, welches nur 0,7% Stickstoff einschloss, die grösste Ausbeute an Glucose lieferte.

Als ich die bei Hydrolyse der genannten Präparate von der Schwefelsäure befreiten zuckerhaltigen Flüssigkeiten zur Syrupconsistenz eindampfte, bemerkte ich einen Geruch nach Essigsäure, die vermitteltst kochenden Weingeistes gewonnenen Extracte rochen stark nach Essigäther, es lag also der Gedanke nahe, dass aus den Präparaten bei der Hydrolyse Essigsäure gebildet wird, dass dies in der That der Fall war, geht aus folgender Versuchsreihe hervor. Ich löste wieder eine abgewogene Menge Substanz in 70 proc. Schwefelsäure, filtrirte die mit Wasser verdünnte Lösung vom geringen Rückstand ab und destillirte die Flüssigkeit bei kleiner Flamme am Liebig'schen Kühler bis auf ein kleines Volumen ab. Das Destillat wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat neutralisirt, die Lösung eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Ich erhielt auf diese Weise ein Salz, welches das Aussehen des Baryumacetats besass und auch im Baryumgehalt mit demselben übereinstimmte. Mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt gab dasselbe Essigäther. Im Folgenden

¹⁾ Landwirthschaftliche Versuchsstation, Bd. 41, S. 375.

gebe ich nun die Zusammenstellung der bei Hydrolyse der Präparate entstandenen Quantitäten an Essigsäure.

- I. Angewendet ein Präparat aus *Boletus edulis*; 2 gr. = 1,694 gr. aschenfreie Trockensubstanz gaben 0,4592 gr. Baryumacetat; daraus berechnet sich, dass dieses Präparat bei der Hydrolyse 12,52 % Essigsäure lieferte. Die Baryumbestimmung in diesem Salze gab folgendes Resultat: 0,4592 gr. Substanz gaben 0,4182 gr. Baryumsulfat = 53,55 %. Die Theorie verlangt 53,80 % Baryum im Baryumacetat.
- II. 1 gr. eines Präparats aus *Polyporus off.* gab 0,0210 gr. Baryumsalz; dasselbe lieferte also bei der Hydrolyse 1,06 % Essigsäure.
- III. Präparat aus *Agaricus campestris*. 1 gr. Substanz gab 0,1690 gr. Baryumacetat; daraus berechnet sich, dass dieses Präparat bei der Hydrolyse 9,09 % Essigsäure lieferte. Die Baryumbestimmung im vorliegenden Salz gab folgende Zahlen: 0,1460 gr. Baryumsulfat = 53,54 % Ba.
- IV. 0,5593 gr. eines Präparats aus *Cantharellus* lieferten 0,0982 gr. Baryumsalz. Dieses Präparat gab demnach 8,09 % Essigsäure.
- V. 0,598 gr. eines Präparats aus *Morchella esculenta* gaben 0,111 gr. essigsäures Baryum. Daraus berechnet sich, dass dieses Präparat 8,58 % Essigsäure lieferte.
- VI. 0,4012 gr. eines Präparats aus *Botrytis* lieferten 0,0580 gr. Baryumsalz. Dieses Präparat lieferte demnach 8,89 % Essigsäure.

Auch aus diesen Resultaten geht hervor, dass sich das Präparat aus *Polyporus* wesentlich anders verhielt — dasselbe lieferte nur wenig Essigsäure.

Schlussbetrachtungen über die Pilzcellulose.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu ersehen, dass sämtliche von mir nach den verschiedenen Methoden dargestellten Pilzcellulosepräparate beträchtliche Mengen Stickstoff einschlossen und dass dieser Stickstoff nicht in Form von Proteinstoffen (Eiweisssubstanzen, Nuclein etc.) vorhanden waren, dass dieselben ferner bei der Hydrolyse neben einer stickstoffhaltigen Substanz Essigsäure und Traubenzucker, vielleicht daneben auch noch andere Glucosen, lieferten.

Es ist nun zunächst die Frage zu stellen, ob trotz des eigentlichen Verhaltens meiner Pilzcellulosepräparate der Hauptbestandtheil derselben eigentliche Cellulose war, welche nur durch die Anwesenheit einer stickstoffhaltigen Substanz un-

bekannter Art verhindert wurde, die gewöhnlichen Celluloseactionen zu geben¹⁾).

Diese Frage glaube ich verneinen zu müssen und zwar aus folgenden Gründen:

1. Aus einem solchen Gemenge hätte doch wohl Kupferoxydammoniak die eigentliche Cellulose ausziehen müssen. Allerdings ist bekannt, dass in manchen Fällen die Cellulose aus den Membranen durch Kupferoxydammoniak nicht direct aufgelöst werden kann; man weiss aber auch, dass alle nach den im Vorigen beschriebenen Methoden aus Phanerogamen dargestellten Cellulosepräparate in Kupferoxydammoniak löslich sind und es wäre demnach zu erwarten gewesen, dass den nach den gleichen Methoden aus Pilzen dargestellten Präparaten, wenn dieselben aus einem Gemenge von Cellulose und einem stickstoffhaltigen Körper bestanden hätten, durch Kupferoxydammoniak die Cellulose hätte entzogen werden können.

2. In kalter 70 proc. Schwefelsäure lösen sich jene Präparate ebenso leicht als gewöhnliche Cellulose²⁾ und man kann nicht wahrnehmen, dass hierbei sich ein stickstoffhaltiger Körper abscheidet, auch ist es mir nicht gelungen, aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Fällungsmittel einen stickstoffhaltigen Körper zur Ausscheidung zu bringen. Auch in einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Chlorzink lösen sich die Cellulosepräparate allmähig auf, ohne dass eine stickstoffhaltige Substanz abgeschieden wird. Allerdings bleibt in beiden Fällen ein ganz geringer Rückstand, das gleiche beachtet man auch bei Cellulosepräparaten aus Phanerogamen³⁾).

3. Wenn man die Pilzcellulosepräparate mit kalter 5 proc. Natronlauge behandelt (wobei ein Theil in Lösung geht) und den dabei ungelösten Antheil mit concentrirter Salzsäure übergiesst, so löst sich letzterer auf. Die klare durch Glaswolle filtrirte Lösung gibt auf Zusatz von Wasser einen

¹⁾ Vergleiche die von Richter ausgesprochene Anschauung.

²⁾ Die Präparate lösen sich viel schneller als gewöhnliche Cellulose auf.

³⁾ Vergl. F. Flechsig, diese Zeitschrift, Bd. 7, p. 523.

Niederschlag; derselbe enthält noch ungefähr ebensoviel Stickstoff, wie das ursprüngliche Präparat und gibt wie dieses bei der Hydrolyse einen die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker; aus diesem Niederschlag kann sogar bei anhaltendem Digeriren durch $2\frac{1}{2}$ proc. Natronlauge die stickstoffhaltige Substanz auch nicht extrahirt werden¹⁾).

4. Wenn man gewöhnliche Cellulose mit circa 70 proc. Schwefelsäure behandelt, die Säure sodann durch Auswaschen mit Wasser entfernt, so bildet sich bekanntlich ein gallertartiger Körper, das Amyloid, welches durch Jod blau gefärbt wird; der gleiche Versuch gab bei den von mir dargestellten Pilzcellulosepräparaten¹⁾ allerdings auch eine Gallerte, aber dieselbe wurde durch Jod nicht blau gefärbt.

Ich habe also überhaupt kein Mittel finden können, denjenigen Antheil der Pilzcellulosepräparate, welcher bei der Hydrolyse Zucker gibt, von der stickstoffhaltigen Substanz zu trennen; erst die bei Hydrolyse entstandenen Spaltungsproducte lassen sich trennen.

Gestützt auf diese Versuchsergebnisse glaube ich die oben gestellte Frage verneinen zu müssen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass in meinen Präparaten der in Zucker überführbare Atomcomplex sich in chemischer Verbindung mit einer stickstoffhaltigen Gruppe vorfand. Es ist denkbar, dass ebenso wie in verholzten Pflanzengeweben die Cellulose sich in chemischer Verbindung mit gewöhnlich stickstofffreien «inkrustirenden Stoffen» vorfindet und in Folge dessen in ihren Eigenschaften verändert ist, hier ein stickstoffhaltiger Körper als inkrustirende Substanz mit der Cellulose auftritt, wobei freilich ein Unterschied darin liegt, dass diejenigen Mittel, durch welche die inkrustirende Substanz bei den Phanerogamen entfernt werden kann, hier nicht wirksam waren. Allerdings ist noch nicht bewiesen, dass die dieser

¹⁾ a) Ein Präparat aus *Boletus edulis* enthielt nach dieser Behandlung 5,56 % N, 0,2770 gr. Trockensubstanz gaben 0,01540 gr. N = 11 cbem. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃. b) Ein Präparat aus *Agaricus campestris* enthielt nach dieser Behandlung 4,89 % N, 0,355 gr. Trockensubstanz gaben 0,01736 gr. N = 12,4 cbem. $\frac{1}{10}$ Norm.-NH₃.

Anschaung entsprechende Annahme, dass der in der Pilzcellulose enthaltene stickstofffreie Atomcomplex, welcher bei der Hydrolyse Glucose liefert, mit der gewöhnlichen Cellulose identisch ist, aber Letzteres kann doch nicht für unmöglich und nicht einmal für unwahrscheinlich erklärt werden. Denn bekanntlich geben die Zellmembranen mancher Pilze oder gewisser Theile von solchen¹⁾ Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure und scheinen demnach wirklich einen mit der gewöhnlichen Cellulose identischen Körper zu enthalten. Es ist denkbar, dass die aus den obengenannten Objecten dargestellten Pilzcellulosepräparate einen mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmenden stickstofffreien Atomcomplex einschlossen, welcher aber durch seine Verbindung mit diesem stickstoffhaltigen Stoff andere Eigenschaften erhalten hat.

Da nun, wie oben erwähnt worden ist, allem Anschein nach gewöhnliche Cellulose vorkommen kann, so ist die oben von mir gemachte Schlussfolgerung, nach welcher die von mir dargestellten Präparate kein Gemenge von gewöhnlicher Cellulose und einem stickstoffhaltigen Körper gewesen sein können, nicht so zu verstehen, als ob nicht auch diese Präparate neben eigentlicher Pilzcellulose geringe Mengen von gewöhnlicher Cellulose eingeschlossen haben können.

Nun ist freilich noch zu bemerken, dass die bei der Elementaranalyse der Pilzcellulosepräparate erhaltenen Zahlen nicht dafür sprechen, dass die Präparate homogene Substanzen waren, auch lassen sich die Differenzen, welche sich zwischen verschiedenen Präparaten in der Zusammensetzung zeigten, wahrscheinlich nicht durch die Annahme erklären, dass Gemenge einer einheitlichen Substanz (Pilzcellulose) mit geringen Quantitäten eigentlicher Cellulose vorlag. Es ist im Gegentheil wahrscheinlich, dass die Grundsubstanz verschiedener Präparate aus verschiedenen Stoffen sich zusammensetzte. Besonders auffallend ist der Unterschied im Stickstoffgehalt zwischen dem aus Polyporus und den aus anderen Objecten dargestellten Pilzcellulosepräparaten. Im Hinblick auf diesen grossen Unterschied scheint es fast, dass

¹⁾ De Bary, loc. cit., Seite 9.

die Grundsubstanz der aus Polyporus dargestellten Pilzcellulose von derjenigen aus anderen Objecten dargestellten verschieden war.

Wie stimmen nun mit den im Vorigen ausgesprochenen Anschauungen die Ansichten überein, die man auf Grund des mikrochemischen Verhaltens ausgesprochen hat. Darauf ist zu antworten, dass in einigen Punkten Uebereinstimmung stattfindet, in anderen dagegen nicht. Was zunächst die Arbeit Richter's betrifft, so konnte derselbe zwar bei einigen Objecten die Cellulosereaction mit Chlorzinkjodlösung erhalten, bei anderen hingegen gelang dies nicht. Er sucht dies durch die Annahme zu erklären, dass Eiweissstoffe in die Membran eingelagert seien und dadurch die Reactionen verhindern. Diese Annahme aber kann nicht für richtig erklärt werden, denn die von mir dargestellten Präparate, welche jene Reaction gleichfalls nicht gaben, enthielten zweifellos keine Eiweissstoffe. Dass einige Präparate partiell die Färbung gaben, was mit den Angaben Richter's übereinstimmt, habe ich oben mitgetheilt (vergl. S. 537). Wenn aber auf Grund dieser Beobachtungen auch zugegeben werden muss, dass die Pilze in einigen Theilen ihrer Membranen eigentliche Cellulose enthalten, so kann doch Richter's Annahme, dass diese Membranen aus eigentlicher Cellulose beständen und dass Letztere nur deshalb die gewöhnlichen Reactionen nicht geben, weil sie Beimengungen enthalten, nicht als zutreffend erklärt werden; es geben demnach Richter's Beobachtungen keinen genügenden Grund, die Existenz einer besonderen Pilzcellulose, wie sie von de Bary angenommen wurde, zu verwerfen.

In gewisser Uebereinstimmung mit den von mir erhaltenen Versuchsergebnissen und den daraus gezogenen Schlussfolgerungen stehen die Beobachtungen, welche L. Mangin¹⁾ über das mikrochemische Verhalten der Membranen der Pilze macht — Angaben, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

¹⁾ Observations sur la constitution de la membrane chez les champignons. Compt. rend. 1893, CXVIII, Nr. 23, S. 816.

Ueber die durch verdünnte Säuren in Lösung zu bringenden Bestandtheile der Pilzmembranen.

Es ist bemerkenswerth, dass man aus den die Membranen einschliessenden Rückständen, welche bei Behandlung der feingepulverten Pilze mit Aether, Alkohol, Wasser verdünnter Lauge und sehr verdünnter kalter Säure zurückbleibt, sich durch heisse verdünnte Schwefelsäure Kohlenhydrat ausziehen kann, welche wohl kaum etwas anderes sein können, als Bestandtheile jener Membran. Im Folgenden beschreibe ich ein aus *Boletus edulis* dargestelltes Kohlenhydrat solcher Art, sowie auch die Ergebnisse, welche ich bei gleichem Vorgehen an *Polyporus* erhielt.

Boletus edulis. Der fein gemahlene Pilz wurde, wie auf S. 531 beschrieben, mit Alkohol Aether und Lauge extrahirt, den dabei verbliebenen Rückstand digerirte ich längere Zeit in der Wärme mit $2\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure; es bildete sich hierbei nach einiger Zeit eine dickflüssige, schleimige Lösung, die beim Erkalten zu einer Gallerte gestand. Um nun die Substanz, welche diese Erscheinung bedingte, vom ungelösten Theil des Rückstandes zu trennen, verdünnte ich die Flüssigkeit, um sie filtrirbar zu machen, mit viel Wasser, goss sie noch warm auf ein Sehtuch und liess das trübe, gelb gefärbte Filtrat einige Zeit in grossen Cylindern stehen, hierbei setzten sich die in Suspension gehaltenen feinen Theilchen zu Boden, die über dem Bodensatz sich befindende klare Lösung wurde nun abgehebert und auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingeengt¹⁾, durch vorsichtiges Zufließenlassen von 90—95 procentigem Alkohol zu der concentrirten Flüssigkeit bewirkte ich die Ausscheidung einer compacten Gallerte, welche sich nach einigem Stehen auf der Oberfläche ansammelte und leicht von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Diese Gallerte wurde nun behufs Entfernung der Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgewaschen, darauf mit absolutem Alkohol und Aether behandelt und im Exsiccator getrocknet. Das so gewonnene

¹⁾ Die Substanz wird nur ausserordentlich langsam invertirt.

Product stellt eine weisse, bis hellgelbe amorphe, feinfaserige Masse dar, welche sich allmählig in 5procentiger Kalilauge löst. Blei-, Zink- oder Aluminiumsalze fallen aus dieser Lösung keine Gallerte, wohl aber Alkohol; in Kupferoxydammoniak ist sie nicht löslich. Verdünnte Schwefelsäure bildet bei längerem Kochen eine schleimige Lösung und bewirkt nur nach sehr langem Kochen eine Inversion; Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure färben die Substanz gelb, durch Behandeln mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,05. und darauffolgendem halbstündigem Digeriren mit verdünntem Ammoniak bei 60° wird sie vollständig gelöst. Ob diese Substanz optisch activ ist, habe ich bisher nicht entscheiden können, da die alkalischen Lösungen opalisiren und gefärbt sind; die gewonnenen Präparate enthielten geringe Mengen Stickstoff.

Um nun die Elementarzusammensetzung des in Rede stehenden Körpers zu ermitteln, behandelte ich einen Theil der von mir dargestellten Präparate mit sehr verdünnter Kalilauge, entfernte dieselben durch Auswaschen mit Wasser, behandelte den Rückstand wieder mit Alkohol und Aether¹⁾. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde im beiderseitig offenen Rohr, im Luft- beziehungsweise Sauerstoffstrom verbrannt. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

- a) 0,2144 gr. Trockensubstanz gaben 0,3370 gr. CO₂ und 0,13466 gr. H₂O.
 b) 0,1377 gr. Substanz gaben 0,225 gr. CO₂ und 0,0810 gr. H₂O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Gehalt von:

	I.	II.	Mittel.
C . . .	44,61 %	44,52 %	44,56 %
H . . .	6,28 »	6,05 »	6,16 »

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel C₆H₁₀O₅.

¹⁾ Durch diese Behandlung, welche allerdings mit grossem Verlust an Substanz verbunden war, konnte ich ein nur wenig gefärbtes, nahezu stickstoffreies Präparat erhalten.

Es schien nun angezeigt, über die bei der Hydrolyse entstehenden Glucosen dieses Körpers Aufschluss zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr. Substanz mit 40 gr. 65 proc. Schwefelsäure zusammengebracht, der hierbei entstandene dickflüssige Syrup nach 24 Stunden mit 1 Liter Wasser versetzt und die Flüssigkeit gekocht, die vermittelst Barythydrat von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingengt und der Syrup mit 95 proc. Alkohol ausgezogen. Der weingeistige Extract wurde zur Verdunstung hingestellt; nach einigen Wochen hatten sich Krystalle abgesetzt, welche, wiederholt aus 95 proc. Alkohol umkrystallisirt, das Verhalten des Traubenzuckers zeigten, wie aus folgenden Versuchsergebnissen zu schliessen ist. Eine wässrige Lösung, welche in 10 cbcm. 0,5612 gr. enthielt, drehte nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur im 200 mm-Rohr $15,9^{\circ}$ S.-V. nach rechts, daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 48,93^{\circ}$. Das specifische Drehungsvermögen reines Traubenzuckers beträgt in 10 proc. Lösung $+ 52,74^{\circ}$ in verdünnterer Lösung etwas niedriger; die Abweichung der von mir gefundenen Zahl ist aber nicht so bedeutend, dass sie nicht auf eine geringe Menge von Nebenproducten zurückzuführen wäre; leider war ich nicht im Besitz einer grösseren Quantität Zuckers, um denselben noch aus Aethyl- beziehungsweise Methylalkohol umzukrystallisiren, denn erst dadurch gelingt es bekanntlich, ganz reine Dextrose zu erhalten. Ein Theil der erhaltenen Krystalle nebst dem von den Krystallen abgepressten Syrup oxydirte ich nach der Vorschrift von Gans und Tollens mit Salpetersäure, führte das Oxydationsproduct in das Kaliumsalz über und stellte aus letzterem das Silbersalz dar. Bei der Silberbestimmung in demselben erhielt ich folgendes Resultat: 0,0408 gr. zuckersaures Silber gaben 0,02050 gr. Ag = 50,03 %. Das in bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei $200,5^{\circ}$. Bei der Gährung mit Hefe gaben 0,1 gr. Substanz 13,8 cbcm. Gas, eine gleiche Quantität reinen Traubenzuckers gab 15 cbcm. Gas.

Soweit ich aus der mir zugänglichen Litteratur ersehen konnte, liegen keine Angaben über ein derartiges Kohlen-

hydrat vor¹⁾. Ich schlage desshalb vor, dasselbe einstweilen als Paradextran zu bezeichnen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Kohlenhydrat den Hauptbestandtheil der «schleimigen oder gelatinösen Pilzmembran» ausmacht, für welche schon de Bary vermuthete, dass dieselben aus, der Cellulose nahestehenden, Kohlenhydraten bestehen. Durch die vorliegende Untersuchung ist wohl bewiesen, dass diese Vermuthung keine irrig war.

Polyporus officinalis. Auch dieses Object enthielt ein leicht in heissen verdünnten Säuren lösliches Kohlenhydrat, dasselbe ist leichter invertirbar als die im Vorigen beschriebene Substanz. Ich verfuhr folgendermassen: Der bei Extraction mit Aether, Alkohol und Laugen verbliebene Rückstand wurde auf dem Wasserbade mit einer grossen Quantität 2 $\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure mehrere Stunden digerirt, die entstandene Lösung filtrirte ich vom Ungelösten ab und kochte die Flüssigkeit behufs vollständiger Inversion noch 3 Stunden am Rückflusskühler, die vermittelt Baryhydrats von der Säure befreite zuckerhaltige Flüssigkeit wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und der dabei verbliebene Syrup mit 95 proc. Alkohol in der Wärme ausgezogen und zur Verdunstung über Schwefelsäure gebracht; nach mehreren Wochen hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche aus Weingeist umkrystallisirt die Eigenschaften der Dextrose zeigten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Zuckersäure. Die Silberbestimmung im letzteren gab folgendes Resultat: 0,1200 gr. Silbersalz gab 0,0605 gr. Ag = 50,41%. Das Osazon, in bekannter Weise dargestellt, schmolz bei 202°. Bei der Gährung mit Hefe lieferten mir 0,1 gr. Substanz 13,9 ccm. CO₂, die gleiche Quantität reinen Traubenzuckers gab 14,5 (bei gleichen Versuchsbedingungen), also liegt Traubenzucker vor.

¹⁾ Nach Boudier (Die Pilze, Th. Husemann, Berlin 1867) enthalten verschiedene Hutpilze einen dem Flohsamen ähnlichen Stoff, welchen er Viscosin nennt. Champignon hat in einem unterirdischen Pilz-Fouhling aus China eine Substanz von der Formel C₂₀H₄₈O₂₈ aufgefunden, welche, mit verdünnter Säure behandelt, eine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit liefert. Die Pflanzenstoffe. Husemann, S. 281.

Es darf wohl angenommen werden, dass dieses durch verdünnte Säuren in Lösung zu bringende Kohlenhydrat ein Bestandtheil der Membranen dieses Pilzes ist. Bekanntlich bezeichnet E. Schulze¹⁾ die durch heisse verdünnte Säuren leicht in Lösung gehenden Bestandtheile der pflanzlichen Membranen als Hemicellulosen; es darf wohl nicht als uninteressant bezeichnet werden, dass auch die Membranen der Pilze solche Hemicellulosen einschliessen.

Die anderen Objecte, welche ich in Bereich meiner Untersuchung gezogen hatte, ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls grosse Quantitäten glucosehaltiger Flüssigkeiten, doch habe ich dieselben bis jetzt noch nicht zur Krystallisation bringen können. Dieselben gaben beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin Osazone, welche bei 200—202° schmolzen und es ist wahrscheinlich, dass diese Syrupe Traubenzucker einschliessen.

Diese Resultate gewinnen an Interesse, wenn man die Ergebnisse, welche Mangin bei Untersuchung der Pilzmembranen auf mikrochemischem Wege erhalten hat, mit meinen Resultaten vergleicht. Derselbe gelangt zum Schluss, dass diese Membranen aus Pectinkörper, Cellulose und Callose bestehen; es ist möglich, dass die ersteren mit den von mir gefundenen Hemicellulosen übereinstimmen. Die Cellulose habe ich, wie schon mitgetheilt, auch mikrochemisch nachweisen können, was die chemische Natur der Callose betrifft, welche L. Mangin auch in den Siebröhren der Phanerogamen nachgewiesen hat, lässt sich aus den vorliegenden Angaben noch nichts sagen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 387.