

29885

8371
Qsp 26

Chemische Untersuchung

über einen an der

Betula alba

und verwandten Arten vorkommenden Pilz.

Einer hochverordneten Medicinischen Facultät der Universität Dorpat zur Erlangung des Grades eines Magisters der Pharmacie eingereicht

von

Dr. phil. G. Dragendorff.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
51776



St. Petersburg.

GEDRUCKT IN DER BUCHDRUCKEREI VON R. GOLICKE.

1864.

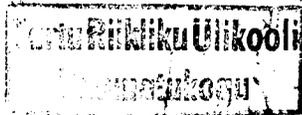
Einleitung.

Der Druck dieser Dissertation ist unter der Bedingung gestattet, dass so gleich nach Beendigung desselben die vorschriftmässige Zahl von Exemplaren der Censurbehörde eingereicht werde.

Dorpat d. 7 August 1864

Dr. R. Buchheim
z. Z. Decan d. med. Fakultät.

N^o 208.



437491

In der «medizinischen Zeitung Russlands,» Jahrgang 15 (1858) N^o 20, spricht sich Herr Staatsrath Dr. v. Froben über ein Volksheilmittel aus, welches in den nördlichen Theilen Russlands, besonders im Olonetz'schen Gouvernement gegen Krebs- und ähnliche Krankheiten Anwendung gefunden hat¹⁾. Der Fall, durch welchen genannter Arzt auf dieses Mittel aufmerksam geworden ist, betrifft einen Marinematrosen Peter Romschiu, welcher, nachdem er längere Zeit im hiesigen Marine-Hospital an einem für höchst bösartig und unheilbar gehaltenen Krebs der Ohrdrüse gelitten hatte, in Folge dessen als dienstunfähig verabschiedet und in seine Heimath geschickt worden war, dort durch alleinige innerliche und äusserliche Anwendung des weiter unten zu beschreibenden Mittels vollständig wiederhergestellt worden sein will, so dass er nach kurzer Zeit nach Petersburg zurückkehren konnte und 1862 (Privatmittheilungen) d. h. 12 Jahre nach jenem Vorfall, — während welcher Zeit Herr Dr. Froben fortwährend Gelegenheit hatte, ihn zu beobachten, — noch völlig gesund war.

Das angewandte Mittel ist ein eigenthümlicher Auswuchs einzelner Birkenarten, welcher unmittelbar unter der Epidermis im Rindenparenchym der genannten Pflanzen (unter denen namentlich *Betula alba* häufig betroffen wird) entsteht, oft eine sehr beträchtliche, bis fussgrosse Ausdehnung gewinnt, auch wohl hie und da, wenn auch selten, das Epithel spaltet und so zu Tage kommt. H. Dr. Froben hielt diese Substanz in seiner erwähnten Abhandlung für einen *Polyporus Betulae* (d. h., wie ich vermuthe, die auf Birken wachsende Form des *Polyporus*

¹⁾ Vergl. die dort vorhandene Abhandlung unter dem Titel «Glückliche Behandlung einer krebshaften Ohrendrüsengeschwulst durch Birkenschwamm.»

igniarius Fries?) glaubte aber später nach geschehener Consultation mit mehreren Botanikern¹⁾ diese Ansicht widerrufen und dahin modificiren zu müssen, dass es kein bisher bekanntes cryptogamisches Gewächs sein könne, sondern eher eine «pathologische Veränderung der Rinden- und Fasersubstanz einzelner Birkenpecies», welche namentlich nach der Krone zu und an solchen Exemplaren beobachtet werde, die auf einem sumpfigen Boden und in dichten Waldungen gewachsen.

Der fragliche Auswuchs stellt sich als eine unregelmässig gelbbraune, dem Zunder ähnlich gefärbte, mehr oder minder dichte und holzige Masse dar, welche nur hie und da Streifungen im Gefüge wahrnehmen lässt und zwar vorherrschend in radialer Richtung (vom Mittelpunkte des Baumstammes aus gedacht). Diese Streifungen sind hervorgebracht durch Unregelmässigkeiten in der Textur, indem die dunklere und dichtere Hauptmasse des Auswuchses mit mehr lockeren und helleren unregelmässigen cylindrischen und röhriigen Parthien durchzogen ist, deren ganzer Habitus an die Porencanäle der sogenannten Schlauchschicht (Hymenium) des *Polyporus igniarius* Fr.²⁾ erinnern. Die jüngeren Theile des Auswuchses zeigen eine hellere Farbe, welche durch Schwefelgelb ins völlig Farblose übergeht. Dort, wo die Masse des Auswuchses die Birkenrinde durchbrochen hat und der freien Luft exponirt war, fand sich die Oberfläche derselben dunkler, fast schwarz, glänzend und wie verkohlt, mit oft sehr tief gehenden Sprüngen und Rissen und an einzelnen Stellen mit weisslichem Pilzmycelium versehen. Eine Andeutung von irgend welchem Formgesetz, nach welchem diese Masse sich, correspondirend der äusseren Form der gewöhnlichen *Polyporus*-Arten, angeordnet, war durchaus nicht aufzufinden, wohl aber gleicht die mikroskopisch erkennbare Structur im Allgemeinen ziemlich derjenigen, die in den älteren dichteren Theilen des *Polyporus igniarius* Fr. nachweisbar ist. Lange, meistens in einander geschlungene fadenförmige oder bandförmige glatte Zellen ohne erkennbare Verdickungsschichten, an den älteren Theilen dunkel gefärbt, an den jüngsten Stellen fast farblos, bildeten die Masse. In der That kann ich das ganze Gebilde im Wi-

¹⁾ Vergl. dieselbe Zeitschr. Jahrg. 16 (1859) № 32.

²⁾ Vergl. die Abbild. desselben in Berg's vortrefflichem «Atlas zur pharm. Waarenkunde» Berlin, 1863. Lief. I. Tafel I.

derspruch zu der neueren Ansicht des Herrn Dr. Froben nur für einen Pilz halten, wenn ich auch zugeben muss, dass mir nicht-möglich war, ausgebildete Fructificationen an demselben aufzufinden. Herr Akademiker Dr. Ruprecht, dem ein Exemplar durch Herrn Dr. Lorenz vorgelegt wurde, bestätigte meine Ansicht; ich will indessen vorläufig dahingestellt lassen, ob dieser Pilz identisch mit einer der bisher gekannten *Polyporus*-Arten (z. B. *fomentarius*, *igniarius* Fr. etc.) ist, etwa nur eine durch die Wachstumsbedingungen (den Widerstand der Birkenepidermis z. B., unter der er vegetirt, während die genannten Arten auf oder in der Rindenepidermis entstehen) veränderte Varietät derselben, oder eine bisher ungekannte Art.

Der Pilzartige Auswuchs kommt ausser im Olonez'schen Gouvernement, so viel ich erfahren konnte, noch in Finnland und auf der Insel Oesel, wenn auch an letzterem Orte in etwas kleineren Exemplaren vor. Auf ein vorzüglich schönes und grosses Exemplar wurde ich durch die Güte des Herrn Provisor Schmieden aufmerksam gemacht. Dasselbe befand sich in ziemlicher Höhe an einem der grössten Stämme der *Betula alba*, welche auf Christowsky bei St. Petersburg vorkommen, ist jedoch das einzige, welches mir in dieser Gegend aufgefallen ist. Wenige Tage, bevor ich von diesem letzteren erfuhr, war der Baum an der mit dem Pilz besetzten Stelle geknickt. Es war hier also möglich, den Einfluss, welchen die Gegenwart des Pilzes auf das Wachstum der Birke ausgeübt und die Veränderungen, welche ihr Gewebe durch jenen erfahren, näher zu verfolgen.

Der Pilz ist durch sein allmählig immer tiefer in die Masse des Baumes eindringendes Mycelium sehr fest mit derselben verwebt, so dass es schwer hält, ihn vollständig von derselben zu trennen. Entfernt man, den bei weitem grössten Theil so setzt der Rest ungefährdet sein Wachstum fort. Nur dort, wo z. B. Spechte, Häher und andere Thiere den Pilz in einem sehr frühen Entwicklungsstadium völlig extirpiren, vernarbt mitunter die von ihm besetzt gewesene Stelle, ohne dass er wiederkehrt. (Privatmittheilung). Das in das Rinden- Holz- und Markgewebe des Baumes eindringende Mycelium ist blasgelb oder farblos und bildet ähnliche Fäden, wie solche in der eigentlichen Masse des Pilzes (dem Hymenium) vorkommen. Sie gleichen ausserordentlich dem Mycelium des sogenannt trockenen Hausschwammes (*Polyporus destructor* Fries) und üben denselben Einfluss auf das Holz des Baumes aus, wie letzterer, namentlich auf Kiefern und auf den Balken

feuchter Gebäude vorkommende Parasit. Man verfolgt jene Pilzfäden unter dem Mikroskop sehr leicht und bemerkt, dass dieselben das Zellgewebe des Rinden- und Markparenchyms sowohl, wie der Holz- und Gefässzellen durchdringen; wie in Folge dessen jene Gewebe morsch, von gelblicher, später bräunlicher Farbe werden, wie allmählig die getroffenen Zellenparthien theilweise resorbirt, theilweise chemisch verändert werden, so dass sogar die dem eigentlichen Zellstoff zukommenden Reactionen mit Schwefelsäure, Chlorzink und andererseits Jod nicht mehr eintreten.

Die Art der Anwendung dieses Mittels zu dem obenangezeigten medicinischen Zwecke war bisher eine ziemlich einfache. Der verkleinerte Pilz wurde mehrfach mit reinem Wasser ausgekocht, die Abkochungen gemengt und nachdem sie colirt, in einem gewöhnlichen russischen Ofen zur Consistenz eines Mellago abgeraucht. Von der so erhaltenen Flüssigkeit wurden nicht nur 4—5 Mal täglich Umschläge auf die leidende Stelle gemacht, sondern auch eben so oft ein Theelöffel bis zu einem Esslöffel voll innerlich angewendet.

Romschin musste auf Anrathen der Person, welche ihm zu diesem Mittel verhalf, den ersten Monat hindurch in einem starkgeheizten Raum verleben.

Wie Herr Dr. Froben (l. c. und Privatmittheilung) behauptet, hat nicht allein er selbst, sondern haben auch mehrere andere Aerzte in derselben Weise mehrfach die Wirkung des Mittels erprobt und auch noch in letzterer Zeit Gelegenheit gehabt, günstige Resultate zu beobachten. Auf Vorschlag des genannten Herrn, unternahm ich die folgenden Untersuchungen beregter Substanz, die ich, ohne mir irgend wie ein Urtheil über die Zulässigkeit dieses Mittels für den vorgeschlagenen Zweck anmassen zu wollen, lediglich als einen chemischen Beitrag zu dem von ihm mitgetheilten Material angesehen wünschte. Sollten dieselben geeignet sein, die Aufmerksamkeit kompetenter ärztlicher Autoritäten auf dieses vermeintliche Heilmittel zu richten und weitere Versuche, die seinen Werth oder Nichtwerth darthun können, anzuregen, so würde mir dies zur Befriedigung gereichen. Ich halte es für gleich wichtig für die practische Medicin, ein brauchbares Heilmittel dem Arzneischatze zuzuführen, als ein unbrauchbares von der Aufnahme auszuschliessen.

Wenn sich mir im Laufe meiner Untersuchungen mancherlei Erscheinungen darboten, welche theilweise für die Analyse von Wich-

tigkeit erschienen, theilweise einiges Licht in die bisher nur wenig untersuchte Chemie dieser Pflanzenformen warfen, so erlaube ich mir auch diese als Beiträge zu den resp. Theilen der Naturlehre vorzulegen.

Herrn Apotheker Pfeffer in St. Petersburg, welcher mir das zu meinen Untersuchungen nöthige Material lieferte, sage ich hier meinen besten Dank für dasselbe.

Chemische Untersuchung des Pilzes.

Das zu den folgenden Untersuchungen angewendete Material war im Herbst 1863 gesammelt, es war bei etwa 35—40° C. getrocknet und enthielt, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Zimmer an der Luft aufbewahrt, 17,65% Wasser. Alle Quantitätsbestimmungen sind mit einem Material von dem genannten Feuchtigkeitsgehalte angestellt und es beziehen sich, wo nichts Anderes gesagt ist, die einzelnen Procentangaben auf einen solchen. (Der frisch gesammelte Pilz bei 110° C. ausgetrocknet, verlor 57,61% Feuchtigkeit). Der Aschengehalt betrug 12,9% des lufttrockenen Pilzes¹⁾. Mit Wasser behandelt, wird der Pilz ziemlich bald von demselben benetzt, saugt dabei eine beträchtliche Menge ein, ohne stark zu erweichen, oder durch Aufquellen an Volum zu gewinnen. Schon kaltes Wasser, reichlicher aber kochendes, löst eine dunkelbraun gefärbte Substanz, welche namentlich durch Mineralsäuren aus dieser Lösung zum grössten Theil gefällt wird. Der Geschmack und Geruch dieser Lösungen ist gleich dem des trocknen und angefeuchteten Pilzes wenig ausgesprochen, höchstens etwas erdig oder moderig zu nennen. Lackmus wird von dem Dekokt kaum bemerkbar geröthet, wohl aber bei längerer Einwirkung unter Zutritt der Luft allmählig gebleicht, welche letztere Eigenschaft in auffälliger Weise dem Extract mancher stark humöser Erdgemische (Torf etc.) zukommt. Angezündet verbrennt der Pilz, den Zunderpilzen ähnlich, leicht und vollständig, unter Hinterlassung rein weisser Asche und unter Entwicklung eines Geruches, völlig gleich dem brennenden Zunders.

¹⁾ Schlossberger und Döpping fanden im Polyporus fomentarius 3%, Asche (auf die trockne Substanz berechnet).

Aschenanalyse.

Die Asche, welche fast völlig in Wasser löslich ist, erwies sich folgendermassen zusammengesetzt:

| | | |
|--|----------------------|---------------------------------------|
| Kieselerde | 0,0802% | } des lufttrock- nen Pilzes. |
| Phosphorsaures Eisenoxyd mit phosphorsaurem Kalk | 0,2290 » | |
| Kohlensaurer Kalk | 0,9980 » | |
| Schwefelsaures Kali | 0,5605 » | |
| Chlorkalium und Chlornatrium | Spuren ¹⁾ | |
| Kohlensaures Kali | 10,9476 » | |

Es sind demnach 84,86% der ganzen Asche kohlen-saures Kali. In der That ist mir keine Substanz im Pflanzenreiche bekannt, deren Asche so reich an diesem Gemengtheile ist und mag dieser Umstand als Erklärung dafür dienen, wenn wir sehen, dass z. B. in den nördlichen Gegenden Finnlands diejenigen Bewohner, welche sich mit Darstellung der Pottasche beschäftigen, sich als Material dazu möglichst verkrüppelter Birken und besonders der schwammigen Rindenwucherungen derselben bedienen.

Es erschien mir namentlich geboten, auf die Aufsuchung von Jod- und Bromverbindungen möglichste Sorgfalt zu verwenden. Ich habe deshalb nicht allein die Asche auf dieselben geprüft, sondern, (da ich mich mehrfach überzeugt, wie beim Einäschern von jodhaltigen Vegetabilien, selbst wo man dieselben vorher mit Kalilauge befeuchtete, Spuren von Jod sich verflüchtigen) auch die Producte der trocknen Destillation, jedoch nur negative Resultate erlangen können.

Untersuchung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

Mit destillirtem Wasser mehrmals ausgekocht, gab der gepulverte Pilz an dasselbe 14,750% in Wasser löslicher Bestandtheile ab. Der im dunkelschwarzbraunen Dekokt vorhandene Farbstoff fixirt sich mit grosser Energie auf der Haut z. B. der Hände; nach längerem Arbeiten mit einem concentrirten wässrigen und sehr schwach alkalischen Dekokte des Pilzes wurden die letzteren gelbbraun, äusserst rauh und

¹⁾ 0,7120 gr. Asche lieferten nur 0,0050 gr. Chlorsilberniederschlag.

stiessen nach einigen Tagen die Oberhaut vollständig ab. Das Dekokt mit Salzsäure, oder Schwefel-Oxal- und Essigsäure versetzt, lässt bräunliche Flocken fallen, die in reinem Wasser, auch in verdünnter Natronlösung wieder löslich sind. Die Flüssigkeit wird nach der Fällung jener Flocken gelblich. Das Dekokt wird ferner mit Ammoniak, Aetznatron und den kohlen-sauren Alkalien dunkler ohne Bildung eines Niederschlages. Mit essigsäurem Bleioxyd und Bleiessig, Chlorbarium, Barytwasser, Chlorcalcium, Kalkwasser, Zinnchlorür, salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd entstehen, während die Flüssigkeit blasgelblich bleibt, bräunliche amorphe Niederschläge, von denen diejenigen des Bleies allmählig theilweise krystallinisch werden, der Silberniederschlag aber am Lichte schnell dunkelt und getrocknet, erhitzt, explodirt. Mit Goldchlorid wird das Dekokt weinroth, gekocht, dunkel violett. Eisenchlorid erzeugt im Dekokt schwarzbräunliche Flocken. Mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, phosphorsaurem Natron, Ferro- und Ferridcyan-kalium trat auch beim Kochen keine nennenswerthe Reaction ein. Wurde der im Dekokt durch Essigsäure entstandene Niederschlag abfiltrirt und das saure Filtrat mit Chlorcalcium versetzt, so entstand nun kein Niederschlag, welcher auf Anwesenheit von Oxalsäure hätte schliessen lassen. Beim Kochen des Dekoktes mit saurem chrom-sauren Kali und Schwefelsäure bildeten sich keine auffällig reagirenden flüchtigen Produkte. Jod schien die Flüssigkeit wenig dunkler, aber durchaus weder bläulich noch grünlich zu färben. Wurde etwas der Originalsub-stanz des Pilzes mit salzsaurem Wasser kurze Zeit gekocht, so gab Jod auch in diesem Decoct keine Spur von löslichem Stärkmehl (Amidulin) wie endlich alkalische Kupferlösung weder im reinen noch im salzsauren Dekokte eine Reaction auf Zucker oder Dextrin anzeigte.

Das Dekokt hinterlässt beim Eindampfen im Wasserbade ein sprödes, braunes, glänzendes und fast geschmackloses Residuum, welches allerdings aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit aufsaugt, jedoch mit derselben nicht zerfliesst. Dieser Rückstand gab an Weingeist 0,544% des angewendeten Pilzes von einer braunen, schwachbitterlich schmeckenden, ganz indifferenten Substanz ab, welche in Wasser gelöst, mit Kali versetzt, bei Zusatz von Kupferlösung die Fällung des Kupferoxydhydrates nicht verhindert und beim Kochen keine Reduktion desselben zu Oxydul veranlasste, also auch hier ein Resultat, welches die Abwesenheit von Zucker und Mannit der

thut. Das beim Abdampfen des wässrigen Dekoktes hinterbleibende Residuum giebt beim Verbrennen eine reichliche Menge weisser Asche, die ebenfalls fast völlig aus kohlen-saurem Kali besteht, und, da das Dekokt fast neutral reagirt, auf Anwesenheit einer organischen Säure deutet, welche in Form ihres neutralen Kalisalzes vorhanden ist.

Aus dem zur Syrupsdicke eingedampften Dekokte scheidet sich auf Zusatz der nöthigen Menge von absolutem Alkohol ein reichlich dunkelbrauner Niederschlag aus, während die Flüssigkeit gelb gefärbt bleibt. Ersterer, nach einiger Zeit mit dem Mikroskop betrachtet, erwies sich theilweise krystallinisch. Auch in diesem Niederschlag war kein Dextrin (und Gummi) nachweisbar, ebenso wenig im Filtrate Mannit oder Zucker. Das Gewicht des durch Alkohol gefällten Niederschlages betrug nach dem Trocknen bei 110° C. $11,0205\%$ des angewendeten Pilzes; er enthielt auf den Pilz überrechnet $3,09\%$ desselben an Asche. — Der durch Alkohol entstandene Niederschlag, der nach dem angegebenen bedeutenden Aschengehalte das Kalisalz der vermutheten Säure enthalten musste, wurde wiederum in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker versetzt, worauf ein bräunlicher Niederschlag entstand und zwar bei Anwendung von $1,364$ gr. des Alkoholniederschlags $2,0357$ gr. Bleiniederschlag. Letzterer in Wasser suspendirt und einige Zeit aufbewahrt, wurde theilweise krystallinisch, genügend lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte er nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies und Entfernen des überflüssigen Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat eine schwachweingelb gefärbte Flüssigkeit¹⁾, die im Wasserbade auf ein kleines Volum eingengt beim Erkalten ziemlich lange Krystallprismen von fast weisser Farbe ansetzte. In Wasser waren diese Krystalle schwerlöslich und konnten daher durch Abspülen von der Mutterlauge, die gelb gefärbt war, leicht getrennt werden.

Die umkrystallisirte ebenerhaltene Substanz schmeckte schwach sauer, röthete Lackmus stark, entband aus kohlen-sauren Salzen, indem sie sich löste, die Kohlensäure. Sie war auch in warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether nicht ganz leicht löslich. In mäs-

¹⁾ Das Schwefelblei hält einen sehr grossen Theil des braun gefärbten Gemengtheiles der ersten Lösung zurück; eine Bestätigung der u. A. von Gräger (vergl. Arch. f. Pharm. B. CXVIII p. 101) wahrgenommenen Anwendbarkeit des Schwefelbleies zum Entfärben.

sig concentrirter Salpetersäure löste sie sich ohne Entwicklung rother Dämpfe. Sie verflüchtigte sich, auf Platinblech erhitzt, vollständig. Ihr Schmelzpunkt konnte nicht genau beobachtet werden, jedenfalls lag er über 200° C. Die heisse concentrirte Lösung in Wasser schied auf Zusatz von essigsäurem Blei, namentlich wenn noch etwas Essigsäure zugefügt wurde, oft anfangs keinen, sondern erst beim Erkalten einen schön krystallisirten Niederschlag ab, welcher von verdünnter Salpetersäure in der Hitze wiederum gelöst wurde. Die kalte mit Natron neutralisirte Lösung scheidet, mit Bleizucker versetzt, sofort einen weissen, amorphen Niederschlag ab, der beim Kochen nicht harzig zusammenballt und sich hiedurch vom äpfelsauren Blei unterscheidet. Einige Male erschien es mir, als ob der Bleiniederschlag nach längerem Aufbewahren in der Fällungsflüssigkeit Anfänge von Krystallisation zeigte, was sich aber auch bei dem Bleiniederschlag anderweitig dargestellter Fumarsäure beobachten liess. In der That stimmen alle Reaktionen der erhaltenen Säure, nachdem dieselbe gehörig gereinigt worden, vollständig mit denjenigen der Fumarsäure überein. Ihr neutrales Bleisalz, bei 110° getrocknet und gewogen, ergab nach dem Verbrennen $69,511\%$ Bleioxyd. Die Säure mit kohlen-saurem Kali genau gesättigt, gab ein im Wasser leicht lösliches Salz, welches durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung wiederum gefällt wurde und dessen Anwesenheit im unveränderten Pilze nach den oben angegebenen Reactionen desselben wahrscheinlich ist. Die mässig concentrirte wässrige Lösung dieses Kalisalzes mit Essigsäure versetzt, liess einen schwerlöslichen Niederschlag von saurem fumarsäurem Kali fallen. — Die wässrige Lösung der Säure mit neutralem essigsäurem Manganoxydul versetzt, schied einen schwerlöslichen gelben Niederschlag ab, wodurch unter andern die Nichtidentität mit der Bernsteinsäure dargethan sein dürfte.

Die Mutterlauge von der Fumarsäure ist stark sauerschmeckend, gelblich und scheidet bei vorsichtigem Eindampfen noch kleine Mengen von Fumarsäure aus. Im Ganzen konnten durch Krystallisation $3,02\%$ von Gesamtgewichte des Pilzes an Fumarsäure gewonnen werden. Nachdem alle durch genannte Methode abscheidbare Fumarsäure erlangt war, wurde die Mutterlauge wiederum eingedampft, wobei ein Rückstand blieb, der nur äusserst geringe Anzeichen von Krystallisation besass, an der Luft zerfloss, überhaupt wie es schien

mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar war. Die wässrige Lösung wurde mit einer Bleizuckerlösung versetzt, wodurch ein weisslicher, amorpher Niederschlag erhalten wurde, der nach einigen Tagen fast völlig krystallinisch wurde. Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff und ausgeschiedenen Schwefel befreit, endlich mit Thierkohle behandelt und zuletzt zur Trockne gebracht. Der Rückstand von stark saurer Reaction war ebenfalls völlig amorph, glasig. Das aus dieser gereinigten Säure dargestellte Bleisalz ballte beim Erhitzen nach Art des äpfelsauren Bleies zusammen, wie denn im Allgemeinen die Säure der Apfelsäure sehr ähnlich war. Ihre Menge betrug 0,63% des angewendeten Pilzes. Wie sich indessen aus dem Bleioxydgehalte ihres neutralen Bleisalzes ergab, war sie jedenfalls nicht völlig rein und in der That konnte ich durch fractionirte Fällungen mit Bleizucker und Zersetzen dieser Niederschläge noch einen kleinen Antheil von Fumarsäure abscheiden, welche letztere durch Krystallisation nicht von der Apfelsäure zu trennen war. Die wässrige Lösung der Apfelsäure, mit Fumarsäure versetzt, löst von dieser weit mehr wie reines Wasser und in solchen combinirten Lösungen von Fumar- und Apfelsäure nimmt die erstere so völlig die Eigenschaften der letzteren an, dass man nur durch die Atomgewichtsbestimmung auf ihre Anwesenheit aufmerksam wird. Derartige Combinationen scheinen Veranlassung gewesen zu sein zu der irrthümlichen Aufstellung einer sogenannten Boletsäure (Braconnot 1810), deren wahre Natur erst von Bollig richtig erkannt worden ist.

Eisenbläuende oder grünende Gerbsäuren waren nicht erkennbar.

Wurde von dem gepulverten Pilz durch Maceration bei 35° C. ein Auszug dargestellt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit wenig Essigsäure gekocht, so schied sich kein Eiweiss ab. Wurde der so bleibende Rückstand des Pilzes später mit Essigsäure haltendem Wasser ausgekocht, so nahm auch dieses keine stickstoffhaltigen, dem Eiweiss oder Pflanzencasein verwandten Stoffe auf, die nach der Neutralisation mittelst Ammoniak gefällt worden wären.

Der Umstand, dass selbst in dem verdünnten wässrigen Dekokte Säuren neben dem Entstehen brauner Flocken fast völlige Entfärbung veranlassten, dass ferner säurehaltiges Wasser selbst nach längerem Kochen mit dem Pilze kaum gefärbt wurde, dass selbst nach 20-maligem Auskochen des Pilzes mit immer neuen Mengen Wasser an dieses

noch eine ziemlich gesättigte Farbe abgegeben wurde, das Aussehen der zur Trockne gebrachten wässrigen Extracte, endlich die Nichtkrystallisirbarkeit der durch Säuren in dem wässrigen Dekokte entstandenen Niederschläge mussten zu der Vermuthung führen, dass in dem Pilze eine humöse Substanz vorhanden sei, wie dieselbe in faulendem Holz und dergl. sich bildet. Es wurde, um hierüber Gewissheit zu erlangen, ein Theil des Pilzes mit schwach salzsäurehaltigem Wasser, dann mehrmals mit reinem Wasser ausgekocht. Diejenigen wässrigen Abkochungen, welche braune Farbe besaßen, wurden mit Salzsäure gefällt, die braune ausgeschiedene Substanz getrocknet und vorläufig bei Seite gelegt. Der mit salzsaurem und reinem Wasser behandelt gewesene Pilzrückstand wurde nun mehrmals mit immer neuen Mengen einer sehr verdünnten Sodalösung (1 : 200) ausgekocht. Die dunkelbraunen Dekokte wurden gereinigt, mit Salzsäure gesättigt, mit schwach salzsaurem und endlich mit reinem Wasser ausgewaschen, bis sich die Masse wieder zu lösen begann. Der Niederschlag trocknete zu einer schwarzen, spröden, glänzenden Masse von muschligem Bruch ein; sein Gesamtgewicht¹⁾ betrug 3,1012% vom Gewicht des angewendeten Pilzes. Die Reaction dieser Masse war neutral, in salzsaurem Wasser war sie so gut wie unlöslich, ebenso in absolutem Alcohol und Aether. Schwacher Weingeist und sehr verdünnte Essigsäure vermochten etwas mehr zu lösen; reines Wasser löst bei Weitem mehr; am leichtesten wird die Masse von den Lösungen der Alkalien und kohlensauren Salzen derselben aufgenommen. Die trockne Substanz nimmt aus der Luft sehr bedeutende Mengen Feuchtigkeit auf, die nur bei sehr hoher Temperatur wiederum abgegeben wird und welche sie, ähnlich der Kohle, dem Humus der Erdgemische, ja sogar manchen Harzen²⁾ lediglich durch Molekularattraction an sich zu fesseln scheint. Aehnliche Anziehung übt die vorliegende Substanz auf eine Reihe von Salzen (namentlich des Ammoniaks und der Alkalien) aus, deren Lösungen sie beim Gefälltwer-

¹⁾ Mit dem aus dem wässrigen Dekokt Abgeschiedenen.

²⁾ In Bezug auf diese letzteren erinnere ich an die Versuche H. Rose's mit den Harzen des Euphorbium, Elemi u. s. w. Die dort wahrgenommene Erscheinung hatte ich selbst bei meinen Untersuchungen über das Harz der *Sarracenia purpurea* (Vergl. Pharm. Zeitschr. für Russland, Jahrg. II. pag. 314, 344 und 369 und über einen Absatz aus einer alten Euphorbiumtinktur (ibid. Jahrg. II pag. 215) zu beobachten Gelegenheit.

den einen Theil der vorhandenen Salze entzieht. Diese mit zu Boden gerissenen Salze sind durch Auswaschen nicht völlig zu entfernen, wesshalb die getrocknete Substanz immer kleine Mengen solcher enthält und zwar als Mittel aus mehreren Versuchen mit den Resultaten verschiedener Bereitungen 0,0477% ihres Gewichtes. Mit den löslichen Salzen der schweren Metalloxyde entstanden meistens Fällungen von brauner Farbe, ebenso mit den Lösungen der alkalischen Erden, es konnten indessen in den Niederschlägen des Baryts und Bleies keine Proportionen nachgewiesen werden, auf Grundlage derer eine Aequivalentbestimmung möglich gewesen, wie auch bei den verschiedenen Versuchen mit ein und demselben Fällungsmittel keine übereinstimmenden Zahlen erlangt wurden. Durch fractionirte Fällungen war die Masse nicht in verschiedene Producte zu spalten. Bei der trocknen Destillation entstanden brennbare gasförmige Produkte, Benzin und ähnliche Kohlenwasserstoffe, während Kohle hinterblieb. Die Substanz war hiebei nicht geschmolzen.

Die angegebenen physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten bestätigen die Meinung, dass hier ein Glied jener so merkwürdigen Gruppe von Körpern vorliege, die wir mit dem Namen der «Humussubstanzen» zusammenfassen und die bisher ihrer Einreihung in ein wissenschaftlich chemisches System unüberwindliche Schwierigkeiten entgegengesetzt haben. Ausser den angegebenen Aschenbestandtheilen enthielt dieser Humuskörper noch sehr geringe Mengen Stickstoff, wahrscheinlich von mit zu Boden gerissenen Ammoniaksalzen und ausserdem:

| | |
|---------------------|---------|
| Kohlenstoff | 48,5273 |
| Wasserstoff | 5,7546 |
| Sauerstoff | 45,6704 |
| | 99,9523 |

1,9387 gr. der Substanz gab 3,4487 gr. CO_2 und 1,0037 gr. H_2O .

Dieser Humuskörper ist, wie die meisten bisher untersuchten, ein sogenanntes Kohlenhydrat.

Zwischen der aus der rein wässrigen und alkoholischen Abkochung ausgeschiedenen Humussubstanz liess sich kein wesentlicher Unterschied herausfinden.

Specialbestimmung von Stickstoff, Ammoniak, Salpetersäure.

Der gänzliche Mangel an Eiweissartigen Gemengtheilen veranlasste eine weitere Untersuchung auf die Gesamtmenge des Stickstoffs, welcher in dem Pilz vorhanden war und eine specielle fernere Bestimmung der in demselben enthaltenen Ammoniakartigen Verbindungen. Erstere, auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Natronkalk vorgenommen, ergab 0,660% vom Gesamtgewichte des Pilzes an Stickstoff. Letztere wurde folgendermassen ausgeführt. 20 gr. des gepulverten Pilzes wurden in einer Kochflasche mit mässig concentrirter Natronlauge (20% Aetznatron enthaltend) zum dünnen Brei verwandelt. Letztere war luftdicht mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden, an dessen unterem Ende eine kugelförmige Vorlage ebenfalls luftdicht befestigt war. In einem zweiten Tubulus dieser war ein unten verzweigtes Glasrohr so befestigt, dass alle aus dem Apparat austretenden Gase durch dasselbe gehen mussten und hier mit Glasstücken in Berührung kamen, die mit Salzsäure befeuchtet waren. Nachdem das Gemenge in der Kochflasche 24 Stunden sich selbst überlassen worden, wurde zu demselben ein gleiches Volumen Weingeist von 95% Tr. zugesetzt und nun das ganze Gemenge, nachdem es wieder einige Stunden macerirt war, der Destillation unterworfen, bis aller Alkohol abdestillirt war. Der Alkoholzusatz und die folgende Destillation wurden noch einmal wiederholt und nach Beendigung derselben die Ueberzeugung gewonnen, dass die entwickelten Dämpfe ferner kein Ammoniak entführten¹⁾. Der Vortheil dieser Methode liegt in dem Umstande, dass die leichter flüchtigen Alkoholdämpfe aus dem Gemenge das Ammoniak weit leichter entfernen, wie dies bei der Destillation wässriger Flüssigkeiten gelingt, dass immer nur eine verdünnte Aetznatronlauge auf die Substanz und bei einer Temperatur unter der Siedehitze des Wassers einzuwirken braucht und dadurch weniger Gelegenheit geboten wird zur Neubildung von Ammoniak aus andern stickstoffhaltigen Gemengtheilen. — Versuche, die ich anstellte, das Ammoniak des Pilzes durch Kochen mit Blei-

¹⁾ Es braucht wohl nicht weiter bemerkt zu werden, dass sowohl Inhalt der Vorlage, wie die an den Glassplitttern haftende Flüssigkeit abgespült, gemischt, mit Platinchlorid zur Trockne verdunstet und aus dem erhaltenen Platindoppelsalze in gebräuchlicher Weise der Ammoniakgehalt berechnet wurde

oxydhydrat und Wasser auszutreiben, wie dies in der That beim Behandeln einer Salmiaklösung mit demselben gelingt, führten nicht zu befriedigenden Resultaten, wahrscheinlich weil durch die Anziehung des Pilzgewebes in diesem ein Theil der Ammoniaksalze so festgehalten wurde, dass er nicht in Lösung gelangte, also auch nicht mit dem Bleioxydhydrat in Berührung kam.

Auf die oben beschriebene Weise wurden

0,0511% Ammoniak nachgewiesen, was

0,0421% Stickstoff entspricht, so dass

0,6175% des letzteren in anderer Form als in der von Ammoniak angenommen werden mussten.

Eine Untersuchung auf Salpetersäure wurde nach der von Schulze neuerdings veröffentlichten Methode¹⁾ unternommen, jedoch diese Säure nicht gefunden. Es ist dieses Resultat insofern nicht ohne Interesse, als durch Versuche Knop's auch das relativ geringe Vorkommen dieser Säure in stark humösen Erdgemischen dargethan worden, während andererseits neuere Untersuchungen meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. Fr. Schulze so wie auch anderer Experimentatoren immer mehr auf das Vorhandensein derselben in so vielen Pflanzen aufmerksam gemacht haben.

Untersuchung zwecks Auffindung alkaloidischer Substanzen.

Bei der Destillation des gepulverten Pilzes mit Natronlauge (von 20%) wurde allerdings ein Destillat erhalten, welches mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet, einen weissen Rückstand gab; derselbe war indessen in absolutem Alkohol völlig so schwer löslich als Chlorammonium und überhaupt mit diesem völlig identisch. Aehnliche Resultate wurden bei der Destillation des Pilzes mit Aetzkalk oder gebrannter Magnesia erlangt. Wurden 100 Gr. des gepulverten Pilzes mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, abgepresst, die Abkochung noch ein Mal wiederholt, die gemischten Flüssigkeiten filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak gesättigt, darauf mit Amylalkohol

¹⁾ Vergl. «Die gasvolumetrische Analyse» Rostock 1863 — Stillersche Buchhandlung. Auch abgedruckt in Fresenius Zeitschr. für anal. Chem. J. II.

geschüttelt; letzterer, welcher farblos blieb, vorsichtig abgehoben und verdunstet, so hinterblieben beim Verdunsten nur Spuren einer weissen, geschmacklosen, harzigen Substanz, von der man durch Ausziehen mit sehr wenig Schwefelsäure haltigem Wasser Nichts entfernen konnte, was nach geschehener Sättigung der freien Säure mit Ammoniak, Verdunsten zur Trockne und Extraktion des Rückstandes mit Amylalkohol, von diesem aufgenommen worden wäre. Die, wie oben gesagt, mit Amylalkohol behandelte Abkochung des Pilzes wurde später mit Aether geschüttelt, jedoch mit gleichem Erfolge. Zuletzt wurde dieselbe im Wasserbade zur Trockne gebracht, der erhaltene Rückstand nach einander mit Aether, Amylalkohol und Chloroform extrahirt, ohne dass ein anderer Erfolg als der obige erzielt worden wäre. Als endlich dieser Rückstand noch mit Alkohol ausgekocht wurde, so lösten sich auch hier ausser geringen Mengen einer gelblichen, salzig-schmeckenden Substanz, die nur aus Chlorkalium und einem Ammoniaksalze bestand (Fumarsaurem Ammoniak?), keine nennenswerthen Gemengtheile auf. Auch der Rückstand von den oben erwähnten Destillationen mit Magnesia und Kalk gab, zur Trockne gebracht, an Aether nur harz- und wachsartige Stoffe ab. Es wäre hie mit wohl die Abwesenheit alkaloidischer Bestandtheile dargethan.

Prüfung auf Glycoside und verwandte Stoffe.

Wenn es nach dem Mitgetheilten nicht wahrscheinlich ist, dass bei dieser Untersuchung ein positives Resultat erlangt werden könne, so unternahm ich dieselbe dennoch der Vollständigkeit halber. Es wurde zu diesem Zweck eine neue Portion des wässrigen Dekoktes mit Bleioxyd längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiet, dann im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand nach einander mit Aether und Alkohol extrahirt. Die so erhaltenen Rückstände, wiederum in Wasser gelöst, waren geschmacklos, gaben keine Reaction auf alkalische Kupferlösung, lieferten auch nach längerem Kochen mit Salzsäure kein Produkt, welches zu einer solchen befähigt war und waren überhaupt nur so gering, dass sie kaum zu den nothwendigsten Versuchen hinreichten. Immer-

hin konnte auch hier kein Anzeichen eines Glycosides erhalten werden, wie ebenfalls wiederum Gelegenheit war, sich von der Abwesenheit Mannit- oder Zuckerartiger Verbindungen zu überzeugen. Pektinartige Körper, sowie in Wasser löslicher Pflanzenschleim konnten ebenfalls nicht constatirt werden.

Untersuchung auf flüchtige Pflanzensäuren.

Dieselbe wurde durch Destillation eines Theiles des gepulverten Pilzes mit mässig verdünnter Phosphorsäure ausgeführt. Im Destillat war keine hierhergehörige Säure aufzufinden.

Untersuchung des in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Theiles.

Der Rückstand des Pilzes nach 6-maligem Auskochen desselben mit reinem Wasser wurde wiederum getrocknet, dann dreimal mit Weingeist von 96% Tr. extrahirt in der Weise, dass zunächst jedesmal mehrere Tage macerirt und dann zum Schluss eine Zeitlang mit dem Alcohol gekocht wurde. Die vermischten Tinkturen wurden auf $\frac{1}{20}$ eingeeengt, worauf sich beim Erkalten 0,051% des angewendeten Pilzes an einer weissen wachsartigen Substanz abschied. Das Filtrat von letzterer zur Trockne verdunstet, hinterliess einen gelblichen warzenförmig gruppirten Harzrückstand, welcher in Alcohol wieder völlig gelöst wurde, neutral reagirte, geschmacklos war und von dem anhängenden Farbstoff leicht durch Behandlung mit gereinigter Thierkohle befreit werden konnte. So gereinigt, schied sich das Objekt bei folgendem Abdampfen in warzigen weissen Harzmassen ab, die 0,85% vom Gesamtgewicht des Pilzes betragen. Weitere Untersuchungen ergaben, dass hier ein indifferentes Harz vorliege, wie solches aus den meisten Vegetabilien erhalten werden kann, und dessen sämtliche Reactionen ich namentlich völlig identisch mit dem aus der Birkenrinde von mir in ähnlicher Weise abgeschiedenen Harze fand. Es war auch völlig gleich mit dem bei der Untersuchung auf Alkaloide durch Aether und Amylalkohol aus der wässrigen Abkochung des Pilzes abscheidbaren harzigen Rückstande. Woraus gefolgert werden darf, dass beim Kochen des Pilzes mit (schwefelsäurehaltigem) Wasser ein Theil des Harzes gelöst werde, dasselbe also nicht ganz

unlöslich in wässrigen Flüssigkeiten ist, diesen aber wiederum durch Schütteln mit Aether etc. entzogen werden könne.

Die geringen Spuren färbender Substanz, welche der alkoholischen Tinktur durch Thierkohle entzogen werden konnten, wurden auch entfernt, wenn man die genannte Tinctur mit einer Spur Bleizucker versetzte. Unter diesen Umständen entstand ein röthlich flockiger Bleiniederschlag, der getrocknet durch Schwefelsäure rothbraun wurde, dessen sehr geringe Menge aber leider nicht gestattet nachzuweisen, ob, wie ich vermuthen muss, diese gelbe färbende Materie mit der Chrysophansäure der Flechten und des Rhabarbers identisch ist.

Untersuchung des in Wasser und Alkohol unlöslichen, in Aether löslichen Theiles.

Der Rückstand nach der ebenbeschriebenen Extraktion mit Alcohol wurde wiederum getrocknet, zweimal mit Aether kalt ausgezogen. Der abgepresste und filtrirte ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten 0,0921% des Pilzes an einer braunen in Alcohol sehr schwerlöslichen Harzmasse, ebenfalls indifferent, nicht zu entfärben, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin löslich, schwerlöslich in Kalilauge. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Masse, dieselbe dunkelrothbraun färbend. Diese Lösung mit Wasser verdünnt, scheidet das Harz wieder in gelbbraunen Flocken ab. Beim Verbrennen gab das Harz keinen an Akrolein erinnernden Geruch; dem Korkwachs, welches Döpping aus der Rinde der Korkeiche¹⁾ abgeschieden, war es hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Alcohol nicht gleich. Es war nicht warzenförmig gruppirt, sondern nur völlig amorph zu erhalten, und unterschied sich schon hiedurch von dem auf gleiche Weise aus Birkenrinde abzuschheidenden Harze (welches aus ihr durch Alcohol nicht ausgezogen werden konnte). Am meisten Aehnlichkeit hatte das vorliegende Harz mit demjenigen, welches ich Gelegenheit hatte aus einzelnen Torfarten durch Extraction mit Benzin oder Aether (Schwefelkohlenstoff) abzuschneiden, über dessen Vorkommen in den benannten Gebilden der Erdrinde namentlich Mulder ausführliche Mittheilungen gemacht hat.

¹⁾ Vergl. Annal de Chemie et Pharm. Band 45, pag. 286.

Untersuchungen mit dem in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Theile des Pilzes.

Bei diesen Untersuchungen schwebten mir namentlich folgende Fragen vor. 1. ist auch in der Zellmasse dieses Pilzes eine dem Zellstoff ähnliche Grundlage, 2. wie kann dieselbe abgeschieden werden und 3. falls erstere Frage bejaht werden muss, mit was für einen Stoff ist sie infiltrirt und gefärbt.

A. Aufsuchung einer dem Zellstoff ähnlichen Substanz.

Zwecks Isolirung einer solchen stellte ich zunächst einen Versuch nach der von Schulze empfohlenen Methode mittelst Maceration mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali an, über welche ich schon bei einer anderen Gelegenheit ¹⁾ mich weitläufiger ausgesprochen. Trotzdem indessen von Anfang an eine sehr verdünnte Salpetersäure angewendet worden, so war die Einwirkung schon nach kurzer Zeit so heftig, dass bei der eingetretenen starken Erhitzung befürchtet werden musste, dass auch der zu suchende Celluloseartige Stoff afficirt sein werde.

Es wurde daher eine neue Portion des gepulverten Pilzes mit einer Salpetersäure von 1,1 sp. Gew. übergossen, und nachdem auf Zusatz von chlorsaurem Kali nach Verlauf einiger Stunden keinerlei Reaction wahrgenommen werden konnte, nun durch ferneren Zusatz von concentrirter Salpetersäure ganz allmählig die Flüssigkeit soweit verstärkt, dass sie eine Zersetzung des leicht oxydirbaren Theiles langsam herbeizuführen geeignet war. Das sp. Gew. welches hiedurch die angewendete Salpetersäure erhielt, war ohngefähr = 1,14. Nach 14-tägiger Maceration wurde nun mit Wasser die Säure und das sonstig Gelöste ausgewaschen, dann wie l. c. beschrieben worden mit ammoniakalischem Wasser, Alcohol endlich Aether, das darin lösliche entfernt; der nach dem Austrocknen hinterbleibende fast farblose Rückstand kam als ein, jedenfalls hinsichtlich seiner Widerstandsfähigkeit, der Cellulose ähnlicher Stoff zu weiterer Untersuchung.

¹⁾ Vergl. meine «Untersuchung des Sommerroggens, verglichen mit der Analyse desselben Kornes, wenn es (unverkleinert) den Darmkanal von Pferden passirt und excrementirt worden.» Pharm. Zeitschrift für Russland J. I. № 8.

Die zunächst angestellte Elementaranalyse fuhrte zu folgender Zusammensetzung.

100 Theile enthielten:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | . . . 44,9031 |
| Wasserstoff | . . . 6,0540 |
| Sauerstoff | . . . 59,0429 |
| | 100,0000 |

(1,2531 gr. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 2,0629 gr. Kohlensäure und 1,0835 gr. Wasser. Durch besondere Versuche war die Abwesenheit des Stickstoffs und störender Mengen der Aschenbestandtheile dargethan worden.

Dieselbe beweist in der That ein gleiches Verhältniss der Bestandtheile, wie in der Cellulose ¹⁾ und den Mangel an Stickstoff, welchen einzelne Chemiker als wesentlichen Bestandtheil des Pilzzellstoffs ansehen (Fungin). Wenn letzterer Bestandtheil bei einzelnen Analysen dieses Stoffes nachgewiesen worden, so beweist dies, dass das angewendete Material nicht genügend rein war, was auch daraus hervorgeht, dass bisher nicht versucht worden, den Zellstoff hierhergehöriger Pflanzen mit Hilfe solcher oxydirender Gemische zu isoliren. Dass aber selbst bei dem Zellstoff der Phanerogamen blosses Auskochen mit abwechselnd sauren und alkalischen Flüssigkeiten, Chlorwasser, Alcohol und Aether nicht genügt, denselben rein abzusecheiden, glaube ich in der früher citirten Abhandlung bereits bewiesen zu haben.

Den dort mitgetheilten Erfahrungen kann ich noch eine bei Gelegenheit der hier abgehandelten Analyse gemachte anreihen. Ich versuchte den an dem Zellstoff dieses Pilzes haftenden braunen, leicht oxydirbaren Bestandtheil dadurch zu entfernen, dass ich den gepulverten Pilz mit einer alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Glasröhren bei der Hitze des Wasserbades behandelte. Nach 2-tägiger

¹⁾ Bekanntlich haben auch Payen (Comptes rend T. VIII) und Döpping-Schlossberger (Annal. d. Chem. et Pharm B. 53 p. 106) in Pilzen einen ähnlichen Celluloseartigen Bestandtheil nachgewiesen; bei Wiederholung der Versuche dieser Experimentatoren erhielt ich indessen ein Produkt, welches bei Behandlung mit selbst verdünnter Salpetersäure durch diese nicht unbedeutliche Mengen leicht oxydirbarer Substanz verlor. Die von genannten Experimentatoren erlangten Resultate scheinen mir zu beweisen, dass neben der Cellulose ein anderer ihr isomerer leicht oxydirbarer (gefärbter?) Körper in diesen Pilzen vorhanden ist.

Einwirkung wurde das Glasrohr wieder geöffnet, die vorhandene Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alcohol ausgewaschen, dann der Rückstand mit destillirtem Wasser ausgekocht, bis neue Mengen desselben kaum noch gefärbt wurden. Der wiederumgetrocknete Rückstand wurde mehrmals aufs Neue in derselben Weise behandelt, jedoch kein befriedigendes Resultat erhalten, da, wenn es auch gelang den braunen oxydirbaren Stoff allmählig völlig in Lösung zu versetzen, hiebei dennoch auch der zellstoffartige Bestandtheil nach und nach soweit afficirt wurde, dass nichts irgendwie Brauchbares von demselben zurückblieb. Ich sah mich deshalb veranlasst, diese Methode, welche mir bei der Untersuchung stärkemehlhaltiger Substanzen (wenig modificirt) so gute Dienste¹⁾ geleistet, wiederum aufzugeben.

Vor dem Trocknen hatte die durch die erstgenannte Bearbeitung isolirte Celluloseartige Substanz ungefähr mit dem angewendeten Pilz ein gleiches Volum²⁾; sie stellte sich dann als eine stark hyaline Masse dar, die unter dem Mikroskop, namentlich wenn sie mit Farbstofflösungen tingirt wurde (welche letzteren sie mit Begierde aufnahm), im Allgemeinen die Formen der Pilzmasse jedoch scheinbar etwas aufgequollen zur Schau trug. Es warf sich mir aus letzterem Grunde die Furcht auf, ob nicht während der Reinigung der Masse, namentlich bei der Behandlung mit Ammoniak, (welches übrigens nur im Verhältniss von 50 Th. destillirtem Wasser mit 1 Th. officin. Aetzammoniakflüssigkeit angewendet wurde), dieselbe eine Veränderung in angegebener Richtung erfahre. Ich habe mehrfache Modificationen der angegebenen Methode aus diesem Grunde vorgenommen, so z. B. anstatt mit wässrigen, mit geistigen Ammoniaklösungen zu reinigen versucht, auch das Ammoniak ganz zu vermeiden und durch schwache alkoholische Kalilösungen zu ersetzen³⁾, ohne ein anderes Resultat zu erlangen. Da nun aber auch beim Behandeln mit blossen Lösungsmitteln das Unlösliche des Pilzes in dem Masse hyaliner wurde, als das anhängende Lösliche entfernt wurde, ja schon beim blossen

1) Vergl. «Zur quantitativen Bestimmung der Stärke» Pharm. Zeitschr. für Russland J. № 3.

2) d. h. in Wasser suspendirt. Getrocknet schwand die Masse auf mindestens $\frac{1}{30}$ des angewendeten Pilzes zusammen.

3) Nachdem durch allmählig verstärktes Pressen das Wasser möglichst entfernt war.

Zusammenkommen mit Wasser die jüngsten ungefärbten Pilzfäden stark aufquollen, so will es mir erscheinen, als ob nicht so sehr in Folge der chemischen Behandlung sondern einer der Zellmasse von Anfang an innewohnenden Fähigkeit jenes Aufquellen stattfindet. Wird die durch Wasser aufgequollene Masse mit Alkohol zusammengebracht, so wird sie dadurch nur sehr wenig contrahirt, einfach, weil die in der Zellmasse vorhandene wässrige und die hinzugebrachte alkoholische Flüssigkeit selbst nach tagelanger Berührung sich noch nicht völlig ins Gleichgewicht gesetzt haben, sondern immer in der Masse eine wasserreichere Flüssigkeit blieb, wie die umgebende es war. Auch concentrirte Salzlösungen (Chlorcalcium) bewirkten keine Contraction. Es spricht namentlich die erstere Reaction für eine sehr bedeutende Molekularattraktion dieser Celluloseart für Wasser, die wenn sie mit dem Lösungsvermögen des Weingeistes für diese Flüssigkeit in Conflict gebracht wird, letzteres überwiegt. Da gewöhnlicher Phanerogamen-Zellstoff diese Eigenschaft nicht hat, so könnte aus dieser grösseren Adhaesion des Wassers an den hier vorliegenden Stoff vielleicht ein Argument hergeleitet werden, das wenigstens u. A. den schädlichen Einfluss von hierhergehörigen Pilzorganismen auf die Saftcirculation der sie ernährenden höheren Gewächse erläutern könnte.

Mit Chlorzinklösung quillt die Masse nicht so stark auf, wie der gewöhnliche Zellstoff; das Schulze'sche Chlorzink- Jodkalium- Jod-Gemisch färbt dieselbe nicht blau. Weder das unveränderte ältere Pilzgewebe noch die jüngsten farblosen Theile desselben zeigten unter dem Mikroskop in geeigneter Weise mit letzterem Gemisch befeuchtet, irgend welche blaue oder grüne Färbung. In concentrirter Schwefelsäure quillt die vorliegende Zellstoffmodification nicht stark auf. Sie löst sich sehr langsam; in der Kälte selbst nach einigen Tagen nicht völlig, indem sie die Säure schwarz färbt. Auch die mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit behandelte Masse wird durch Jod nicht blau gefärbt. In sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Th. zu 50 Th. Wasser) löst sich diese Substanz weit schwieriger, als gewöhnliche Cellulose (z. B. des schwedischen Filtrirpapier). 1 gr. der Masse, welche vorher nicht getrocknet gewesen war, wurde mit 200 gr. obigen Säuregemisches 30 Stunden gekocht, (natürlich mit der Vorsicht, dass die verdampfende Flüssigkeit stets wiederum zurückfloss) bis sie völlig gelöst war. Die Lösung reducirt alkalische Kupferlösung schon in der Kälte langsam.

Concentrirte Natronlauge, selbst kochend angewendet, verwandelte die Substanz ebenfalls nicht in einen Stoff, welcher mit Jod blau gefärbt wurde¹⁾. Concentrirte Salpetersäure von 1,42 sp. Gew. löst die obige Substanz in der Kälte selbst nach Verlauf mehrerer Tage nicht völlig, in der Wärme langsam, das Produkt der Oxydation ist Oxalsäure.

Im Schweitzer'schen Reagens von der Stärke, dass es schwedisches Filtrirpapier in kurzer Zeit zu lösen vermochte, quillt sie nur sehr wenig auf und wird jedenfalls nur zum kleinsten Theile gelöst.

Die Produkte der trocknen Destillation, welche aus dieser Substanz erhalten wurden, gleichen im Allgemeinen denjenigen der gewöhnlichen Cellulose.

Ein Gemisch concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelte sie in eine, in Aetheralkohol theilweise lösliche Substanz, die der Schiessbaumwolle ähnlich beim Anzünden verbrannte, durch Schlag nicht explodirte, deren weitere Eigenschaften ich aber aus Mangel an Material nicht feststellen konnte.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dass die hier vorliegende Zellstoffartige Substanz allerdings der gewöhnlichen Cellulose der Phanerogamen in mancher Beziehung ähnlich ist, dennoch in so vielfachen Reaktionen sich abweichend von denselben verhält, dass Ursache vorhanden, jene Abweichungen durch einen besonderen Namen anzudeuten, wofür ich die schon früher aufgestellte Bezeichnung «Fungin» völlig geeignet halte. Einige Vergleichen mit dem Zellstoff der nahestehenden Pilzarten des Polyporus fomentarius, ignarius, officinalis und suaveolens, werde ich später zum Schluss dieser Arbeit mittheilen. Die Ausdehnung derselben auf andere Abtheilungen der Pilzfamilie muss ich mir für spätere Zeiten vorbehalten. — Sollte, was nach den mitgetheilten Erfahrungen mir nicht ganz unwahrscheinlich ist, es möglich sein, bei späterer Veranlassung weitere Haltpunkte für die Ansicht zu gewinnen, dass hier im Fungin eine Art Zwischenform zwischen der eigentlichen ausgeprägten Cellulose und einzelnen

¹⁾ Eine Erfahrung, die auch schon von einzelnen anderen Experimentatoren, denen aber dieser Stoff nicht in der Reinheit, wie der von mir erhaltene vorgelegen, gemacht worden. Vergl. u. A. Berg «Pharm. Botanik» 4 Aufl Berlin 1860 pag. 156.

Formen des unlöslichen Pflanzenschleims vorliege, so würde dies um so interessanter sein, als es ja auch derartige Zwischenformen zwischen Cellulose und Stärke und dieser und Dextrin zu geben scheint¹⁾ und überhaupt die in der Natur vorkommenden Zellstoffformen mehr einer fortlaufenden Reihe mehr oder minder widerstandsfähiger Substanzen gleichen, als ausgeprägt chemischen Verbindungen.

B. Untersuchungen über die Natur der braunen, das Fungin infiltrirenden, färbenden Substanz.

Die Leichtigkeit, mit welcher der fragliche Stoff selbst durch verdünnte Salpetersäure oxydirt wurde, musste neben den sonstigen aus den mitgetheilten Daten hervorgehenden Eigenschaften desselben zu der Vermuthung führen, dass er ähnlich oder identisch sei mit dem sogenannten Korkstoff oder Suberin des Korkes u. ä. Naturprodukte. Bei der Unmöglichkeit diesen Stoff durch irgend ein Lösungsmittel ausziehen und später rein für sich darstellen zu können, musste ich mich darauf beschränken, nach Möglichkeit alle durch Lösungsmittel entfernbaren Bestandtheile fortzuschaffen, den so bleibenden Rückstand aber, welcher neben Fungin den hier zu untersuchenden Stoff enthalten musste, in Gemeinschaft mit jenem weiter zu prüfen. Wurde der Pilz nach einander mit reinem, salzsäurehaltigem, sodahaltigem Wasser, Alcohol und Aether extrahirt, so konnten solcher-gestalt allmählig 44,462% seines Gesamtgewichtes entfernt werden (mit der Feuchtigkeit). Der Gehalt an Fungin wurde aus der Durchschnittszahl der verschiedenen Abscheidungen dieser Substanz zu 1,8015% vom Gesamtgewichte des Pilzes gefunden und der Aschengehalt dieses erstgenannten, vorzüglich aus Fungin und dem zu prüfenden Stoffe bestehenden Restes zu 2,003 festgestellt. Es folgt hieraus, dass die Menge des dem Korkstoff ähnlichen Bestandtheiles etwa 51%¹⁾ vom Gewicht betrage. Seine Zusammensetzung wurde zu 66,0003 Kohlenstoff, 7,9190 Wasserstoff 23,9646 Sauerstoff und 0,1131 Stickstoff festgestellt, was im Allgemeinen mit den von Mulder²⁾, Döpping³⁾ und Mitscherlich⁴⁾ angestellten

¹⁾ Vergl. meine Abhandlung «die Bestandtheile des Stärkekornes» Pharm. Zeitschr. f. Russl. J. I. pag. 410 u. 437.

²⁾ Journal f. pr. Chem. 39, 155.

³⁾ Annal d. Chem. u. Pharm. B. 45, pag. 290.

⁴⁾ Jour. f. pr. Chem. B. 50 pag. 144.

Analysen des (Korkzellstoffhaltigen) Suberins des Korkes und der Corticalschiicht der Kartoffelknollen übereinstimmt, mit Ausnahme der Stickstoffmenge. Da nun aber auch bei den angeführten Experimentatoren (namentlich Mitscherlich) die Stickstoffmenge bei den einzelnen Versuchen um über 50% differirte¹⁾, so möchte sich aus dieser Verschiedenheit wohl kein wesentlicher Unterschied ableiten lassen, als dass eben die hier vorliegende Substanz weniger von Stickstoffhaltigen Beimengungen unbekannter Natur, als die früher untersuchten Objecte enthielten und ferner die Ansicht an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass in der That der Stickstoff nicht dem Suberin, sondern fremden, dasselbe begleitenden Stoffen angehöre.

Zu weiterer Bestätigung der Identität des mir vorliegenden Stoffes mit dem Suberin der Phanerogamen schien mir ein ferneres Studium der Oxydationsprodukte beider geboten, in der Art wie dieselben für den Kork von *Quercus Suber* L. durch Döpping²⁾ untersucht worden. Wird der mit allen genannten Lösungsmitteln erschöpfte Pilzrückstand wiederum getrocknet, mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. kalt gemengt (1 Th. mit 9 Th. Säure), so erhitzt sich die Masse in kurzer Zeit äusserst heftig³⁾, und lebhaftes Aufschäumen tritt ein. Unterstützt man, nachdem die stärkste Einwirkung aufgehört durch vorsichtiges Erhitzen und mengt endlich, nachdem auch auf Zusatz neuer Säure die Entwicklung rother Dämpfe fast völlig nachgelassen mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten auf der Flüssigkeit eine kleine Menge blassgelber, in Aether löslicher, harziger Substanz (Cerinsäure Döppings) ab und ausserdem sehr geringe Mengen einer scheinbar mit etwas Bernsteinsäure verunreinigten Korksäure. Der bei weitem grösste Theil der Oxydationsprodukte blieb in der Flüssigkeit gelöst und erwies sich, nachdem die unlöslichen Oxydationsprodukte mit dem unafflicirt gebliebenen Fungin abfiltrirt waren, als Oxalsäure, die durch Krystallisation leicht rein abgeschieden werden konnte und in ihrer Mutterlauge eine hochgelb gefärbte Substanz hinterliess, die von Wollenfaser aus der wässrigen Lösung leicht aufgenommen wurde, dieselbe schön gelb färbte und deren sämtliche Reactionen sie als

¹⁾ Das Maximum war bei Mitscherlich's Versuchen 3,03%, das Minimum 1,50%.

²⁾ l. e.

³⁾ Mit Salpetersäure von 1,42 sp. Grw. zusammengebracht, entzündet sich die Masse.

Pikrinsalpetersäure charakterisirten. Die angegebene Reaction gleicht in qualitativer Beziehung der von Döpping studirten der Korksubstanz von *Quercus Suber*. Hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse der entstehenden Produkte überzeugte ich mich bei mehrmaliger Wiederholung des Experimentes, dass stets weit weniger Cerinsäure und namentlich Korksäure als bei Oxydation des Korkes entsteht, dagegen bedeutend mehr Oxalsäure.

Ob diese Verschiedenheit in der That für einen chemischen Unterschied zwischen dem gewöhnlichen Suberin und dem der Pilze sprechen, oder meine Vermuthung bestärken, dass ausser Suberin noch eine andere nicht weiter zu isolirende unbekannt Substanz hier vorkomme, wage ich eben so wenig zu entscheiden, als die Frage, ob das was wir für Suberin halten schon eine einfache chemische Verbindung ist.

R e s u l t a t e.

Es ist nach den mitgetheilten Versuchen der untersuchte Pilz ein chemisch scheinbar sehr einfach zusammengesetzter zu nennen. Eine celluloseähnliche aber mit dem Phanerogamen-Zellstoff nicht ganz identische Grundlage (Fungin), wie es scheint nur mit Ausnahme der jüngsten Stellen durch und durch infiltrirt mit einem braunen dem Suberin ähnlichen Erhärtungsmaterial, durchdrungen von einem in Wasser löslichen humusartigen Kohlehydrat, einem in Alkohol und einem in Aether löslichen Harze, fumar- und äpfelsaurem Kali machen mit einigen wenigen unorganischen Salzen¹⁾ die Hauptmasse desselben aus. Amylum, dem Zucker, Mannit, Dextrin, Gummi, Pektin, Eiweiss, den fetten und ätherischen Oelen, Gerbstoffen, Glycosiden, Alkaloiden ähnliche, für die jetzige Chemie fassbare Bestandtheile fehlen völlig. In der That hat es seine grosse Schwierigkeit, nach diesen Resultaten dem Mittel irgend welche medicinischen Wirkungen zuzutrauen.

¹⁾ Durch besondere Versuche mit dem unveränderten Pilze habe ich mich überzeugt, dass Kohlensaure Salze nicht, oder nur in unbedeutendster Menge in demselben vorhanden sind.

Sonstige chemische Versuche mit dem vorliegenden Pilze.

Vor nicht allzulanger Zeit veröffentlichte Schönbein höchst interessante Mittheilungen über das Verhalten der Blutbestandtheile zum Sauerstoff und seinen aktiven Modificationen¹⁾, so wie über Verbreitung von ähnlich den Blutkugeln gegen Sauerstoff reagirenden Stoffen im Pflanzenreiche²⁾. Würde es, wenn die Schönbeinschen Erfahrungen sich überall bestätigen sollten, nicht unwahrscheinlich werden, dass die so mannigfachen Verbrennungen innerhalb der Blutbahn nach geschehener Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon stattfinden, so würden die letztbezeichneten Erfahrungen vielleicht zu einer Prüfung des Einflusses auffordern, welchen die den Sauerstoff polarisirenden Produkte des Pflanzenreiches auf den thierischen Organismus auszuüben vermögen. Leider lässt uns die Chemie im Unklaren über die Natur jenes Agens in den Blutkörperchen, dem Saft mancher Pilze etc., welches hinsichtlich seiner Wirkung von Schönbein so passend dem Platinmoor an die Seite gestellt wird³⁾. Bisher vermochten wir seine Gegenwart nur an der ozonisirenden Wirkung der Substanzen, denen es anhängt, zu erkennen, und auch dies oft nur mit Schwierigkeit. Nicht einmal darüber haben wir bisher ein Urtheil gewinnen können, ob es stickstoffhaltig sein muss oder nicht. Es muss uns aber nicht nur wahrscheinlich erscheinen, dass jenes Agens in den meisten Fällen auf einmal nur in kleinen Mengen in den dasselbe führenden Substanzen vorkomme, sondern dass es in diesen kleinen Mengen bereits verhältnissmässig grosse Mengen von Sauerstoff polarisiren könne. Auch darin sind wir noch völlig unaufgeklärt, ob alle jene polarisirenden Agentien organischen Ursprungs durch Siedehitze die Fähigkeit verlieren oder nicht, und ob nicht, was sehr wahrscheinlich ist, manche derselben, wenn sie jene Eigenschaft in der Siedehitze verloren haben, dieselbe allmählig, mit der Luft in Berührung, wieder erlangen. Wie uns endlich die Erfahrungen mangeln, darüber eine Entscheidung zu treffen, ob der ozonisirende Stoff in organischen Ge-

mischen immer in dem Moment, wo er ozonisirt, selbst chemisch zersetzt und unwirksam gemacht wird. Es wäre vielleicht nicht ganz ungerechtfertigt, darüber Versuche anzustellen, ob nicht ein organischer den Sauerstoff polarisirender Stoff, indem er auf ein zweites von Natur ebenfalls hierzu befähigtes Object (z. B. die Blutkörperchen), welches in Folge irgend welcher Störungen an dieser Wirkung verhindert wird, einwirkt, auf dieses wiederum jene Fähigkeit übertragen könnte. Man hätte hierbei Gelegenheit namentlich mit einzelnen Pilzen, deren Saft Schönbein stark ozonisirend fand, zu experimentiren.

Es schien mir von diesem Gesichtspunkte aus nicht überflüssig, die von Schönbein mit einzelnen Pflanzentheilen angestellten Versuche, auch auf den hier vorliegenden Pilz auszudehnen.

Schönbein hat nachgewiesen, dass diejenigen Stoffe, welche, wie z. B. die Blutkörperchen, einzelne Pflanzensäfte u. a. den Sauerstoff der Luft ozonisiren, auch, dem Platin gleich, das Wasserstoff-superoxyd zersetzen, und aus dem Autozon derselben passiven Sauerstoff entwickeln (ja hier und dort sogar dasselbe völlig in Ozon umwandeln). Derselbe zeigte ferner, dass ein Theil dieser Stoffe auch die Wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinktur bläuen. Erstere Reaction gab der von mir untersuchte Pilz, sobald nur eine wässrige Tinktur desselben mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen kam. Letztere konnte ich nur dann bemerken, wenn auf schwedischem Filtrirpapier, nachdem dasselbe mit Wasserstoffsuperoxydhaltiger Guajactinktur befeuchtet worden, stark angefeuchtetes Pulver des Pilzes eine Zeitlang verweilt hatte. Die blosse Tinktur verursachte keine blaue Färbung des so präparirten Papiere, wurde aber selbst entfärbt (wie Lackmus wieder bei längerer Berührung mit dem Auszug des Pilzes entfärbt wurde). Wir dürfen also hier eine Umwandlung des Autozons annehmen, aber zufügen, dass das gebildete Ozon zu weiterer Oxydation, der Pilzbestandtheile so völlig verbraucht worden, dass Nichts übrig geblieben, was die Oxydation und Bläuung des Guajacharzes vollführen konnte.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 89. p. 22.

²⁾ ibidem B. 89. p. 325.

³⁾ Vergl. auch mein Referat über diesen Gegenstand im Jahrg. II. der Pharm. Zeitschr. f. Russland № 4 bis 9.

Mitscherlich fand, dass wenn man zerschnittene halbverfaulte Kartoffeln und zugleich Stücke von frischen unter Wasser so lange an einem kalten Ort stehen lässt, bis die Zellen der frischen sich abzulösen beginnen, in der Flüssigkeit ein eigenthümliches Ferment erzeugt wird, welches im Stande ist bei einiger Berührung reinen Zellstoff zu erweichen und in Lösung zu versetzen.¹⁾ Leuchs zeigte ferner, dass in den Schalen ungekochter Kartoffeln ein eigenthümliches Agens vorhanden ist, welches Stärkekleister in kurzer Zeit in Dextrin und Zucker umwandelt.²⁾ Es war mir nach einzelnen zufällig mit dem Pilz gemachten Beobachtungen nicht unwahrscheinlich, dass auch er mit einer besonderen Fähigkeit ausgestattet sei, auf Zellstoff verändernd einzuwirken.

Leinenzeug, welches mit einem feucht gehaltenen Brei des Pilzes und atmosphärischer Luft eine Zeitlang in Berührung bleibt, wird nach einigen Tagen, ohne dass starke Säuerung eintritt, so weit erweicht, dass man es mit geringer Mühe in beliebige Stücke zerreißen kann. Ein wässriger, kalt bereiteter, ja sogar ein in der Hitze dargestellter Auszug wirkt ähnlich, jedoch langsamer und es scheint namentlich bei letzterem nothwendig zu sein, dass zugleich atmosphärische Luft mitwirke. Gegenproben, wo ein Stück derselben Leinwand mit reinem Wasser benetzt, lange Zeit aufbewahrt wurde, ergaben, dass mit diesem das Zeug wochenlang feucht erhalten werden konnte, ohne ähnlich verändert zu werden. Wird zu obigem Zweck graue Leinwand angewendet, so wird die graue Farbe derselben zu einem hellen Schmutziggelb gebleicht, welche Farbennuance ähnlich der durch Einfluss des Pilzes hervorgebrachten gelblichen Farbe des zersetzten Birkenholzes ist. Die Leinenfaser, welche längere Zeit mit diesem Pilz und Luft in Berührung gewesen ist, büsst, ähnlich dem Zellgewebe der Birke allmählig die Fähigkeit ein, durch Chlorzink-Jodkalium-Jod-Gemisch gebläuet zu werden.

Da bei dem Holze der Birke, welches unter Einfluss des Pilzmyceliums morsch geworden, vorzugsweise von den Zellen die eigentliche Zellwand, nicht die dickeren Intercellularräume zerstört waren³⁾

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 50 p. 146.

²⁾ ibid. B. 93, p: 59.

³⁾ So dass von dem Holzgewebe mit unter nur ein Gerippe, aus den grösseren Intercellularräumen gebildet, zurückblieb.

welche letzteren wir bekanntlich meistens als mit einer Art Suberin ausgefüllt ansehen, so sind wir vielleicht berechtigt, anzunehmen, dass der vermeintlich fermentartige Stoff vorzugsweise seinen Einfluss auf den Zellstoff, weniger auf dieses und verwandte Stoffe ausdehne¹⁾.

Vergleichung der Bestandtheile des Pilzes mit denjenigen einiger ihm verwandter Pilzspecies.

Die in dem von mir untersuchten Pilze nachgewiesene und als Fungin bezeichnete Substanz war auf dieselbe Weise aus dem Polyporus fomentarius und ignarius abzuschneiden und zwar mit ganz denselben Eigenschaften ausgestattet, wie diejenige des bezeichneten Pilzes. In beiden erwies sie sich auf ganz dieselbe Art mit dem braunen Erhärtungsmaterial, welches ich vorläufig als eine Art Suberin bezeichnet habe, infiltrirt. In Bezug auf Zulässigkeit, obiger Bezeichnung muss ich bemerken, dass ich sie allerdings mehr durch die chemische Aehnlichkeit geboten erachte, als durch die Art des Vorkommens. Wir waren bisher gewohnt, das Suberin gerade vorzugsweise als eine Ausfüllung der Intercellularräume und als etwas die äusseren Zellstoffschichten der Zellen infiltrirendes anzusehen, welches allerdings in einzelnen Fällen, namentlich in den Korkzellen der Pflanzenepidermis oft quantitativ sehr beträchtlich überwiegt. Bei dem so lose in einander geflochtenen Gewebe des Pilzes und dem gänzlichen Mangel nachweisbarer Verdickungsschichten seiner Zellfäden können wir hier natürlich weder die eine noch die andere der oben besprochenen Funktionen anerkennen, sondern müssen eben annehmen, dass dieser Stoff die ganze Zellwand durchdrungen habe. — Dass der hier für Suberin gehaltene Stoff nicht mit dem Lignin der Holzgefässe höherer Pflanzen identisch ist, geht u. a. schon aus seiner sehr energischen Reaction mit Salpetersäure hervor, welche in dieser Weise dem Lignin nicht zukommt.

¹⁾ Es ist hier auch an die merkwürdige Eigenschaft der Rohrzuckerlösungen zu erinnern, die auf Leinwand aufgetragen und der Luft ausgesetzt, diese zerstören.

Wenn wir die Funktion des Suberins für die von ihm durchdrungene Zellwand vorzugsweise darin suchen müssen, dass er sie für Luft und Flüssigkeiten minder durchdringlich mache, so scheint auch in diesem Falle darin seine Aufgabe zu bestehen und da dieser Zweck unmöglich bei den jüngsten Zellfäden beabsichtigt werden kann, hieraus sein Fehlen in diesen erklärbar zu sein.

Aus den beiden genannten Pilzen war dieselbe humöse Substanz, wie die obenbeschriebene, mit 48,13% Kohlenstoff, 5,821% Wasserstoff, 0,011% Asche ausziehbar. Sie enthielten ebenfalls aber weit kleinere Mengen organischer Säure, die aber vorzugsweise Apfelsäure mit nur Spuren von Fumarsäure war. Ausser diesen war eine kleine Menge von Mannit in beiden erkennbar. Harz hatten beide Pilze in nur äusserst geringer Menge¹⁾.

Die Feuchtigkeit in frisch gesammelten *Polyporus igniarius* betrug zwischen 58,39 und 70,01%, die Aschenmenge wurde zwischen 2,43 und 2,99% gefunden. In der Asche dieses und des *P. fomentarius* war lange nicht eine so auffällige Menge von kohlen-saurem Kali, dagegen weit mehr schwefelsaurer und kohlen-saurer Kalk.

In dem *Polyporus suaveolens* Fr. der Weidenbäume und im *Polyporus officinalis* Fr. ist dasselbe Fungin vorhanden, dagegen fehlen die färbenden Substanzen. Indessen ist auch hier die Zellwandung nicht reines Fungin, sondern dieselbe ist durchdrungen mit einer Masse, die in mancher Beziehung dem Suberin ähnlich erscheint. Versuche mit dieser letzteren Substanz, die mir geeignet erschienen, einiges weitere Licht über die Natur des Korkstoffes verbreiten zu können, sind nicht so weit zum Abschluss gelangt, dass sie hier bereits vorgelegt werden können.

1) *Polyporus igniarius* Fr. von einem Weidenstamm und ein zweiter von einem Birkenstamm entnommen verhielten sich in diesen Beziehungen ganz gleich.

R e s u l t a t e.

Die oben mitgetheilten Versuche mit dem *Polyporus fomentarius* und *igniarius* Fr. beweisen (ausser der mikroskopisch erkennbaren Struktur) eine wesentliche Aehnlichkeit dieser unter sich und mit dem von mir untersuchten Pilze. Sie zeigen aber auch so wesentliche quantitative Verschiedenheiten, dass es geboten erscheint, den letzteren für eine von ihnen verschiedene Pilzart auszusprechen. Ob dies botanisch gerechtfertigt und welchen Namen man dieser Pilzart beilegen dürfte, muss ich den Botanikern zu entscheiden überlassen.

Vergleichung der Bestandtheile des Pilzes mit denjenigen des durch seinen Einfluss veränderten Holzgewebes und Rindenparenchyms der *Betula alba*.

Schon in der Einleitung ist im Allgemeinen des Einflusses gedacht, den das Wachsthum des Pilzes auf die von ihm bewohnten Bäume ausübt: die, wo er grössere Ausdehnung gewinnt, stattfindende Sprengung der äussersten Rindenschichten, unter denen er vegetirt, das Eindringen seines Myceliums in das Rindenparenchym und von dort weiter bis in die innersten Theile des Birkenstammes, die Veränderungen des Zellstoffes der genannten Theile der Birken u. s. w. Da aller Berechnung zufolge, der Pilz von den aus der Substanz der Birke aufgenommenen Stoffen seinen eignen Körper erhält, so erschien es mir nicht unwichtig zu untersuchen, welche der im Pilz vorkommenden Bestandtheile, namentlich der in Wasser löslichen, auch in jenen vorkommen.

Einzelne angestellte Versuche ergaben das Vorhandensein eines humösen Stoffes, gleich reagirend mit dem des Pilzes mit 49,03% Kohlenstoff und 5,800% Wasserstoff, welcher in geringer Menge im degenerirten Rindenparenchym, in beträchtlicherer Quantität als hier

im verwandelten Holztheile der Birke angetroffen wurde. Es konnten ferner nachgewiesen werden kleine Mengen Apfelsäure, ausserdem Mannit und endlich wie schon oben berichtet, ein ähnliches Harz wie das des Pilzes, welches aber in weit grösserer Menge als hier in der äussersten Corticalschicht vorhanden ist.

Da das letztgenannte Harz in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so ist die Annahme wohl nicht ganz unwahrscheinlich, dass es mit den aufgenommenen Flüssigkeiten aus der Birke in den Pilz übergeführt werde, wie die nahe Uebereinstimmung einzelner Harze des Lerchenschwammes mit den in dem Lerchenbaum angetroffenen, für diese Pflanze etwas Aehnliches voraussetzen lässt. Ob der Humus der degenerirten Theile der Birke es ist, welcher direkt aufgenommen, zum Aufbau der Theile des Pilzes dient; ob die in letzteren in so grosser Menge vorhandene Fumar- und Apfelsäure etwa, ein Oxydationsprodukt des Mannits aus der Birke sei, das sind Fragen, die, wenn sie auch zum Verständniss der Lebensbedingungen dieser Pilzart höchst wichtig wären, ich dennoch nicht zu entscheiden wage.

Theses.

1. Die in der neueren Chemie mit dem Namen «Atomicität» bezeichnete Erscheinung kann als Beleg dienen dafür, dass die Atome der chemischen Elemente und Radikale nicht auf ihrer ganzen Oberfläche, sondern nur an bestimmten Stellen derselben chemische Anziehung ausüben.
2. Das 1-, 2-, 3-, 4-, und mehr atomige Verhalten von Elementen oder Radikalen kann meistens als Ausdruck der Anzahl von Stellen angesehen werden, an denen ein Atom derselben chemische Anziehung auszuüben vermag.
3. Die von Nägeli, Mohl u. a. im Stärkmehl nachgewiesene organisirte Grundlage (Farinose) ist trotz Kabsch in der That vorhanden und vom Stärkmehl verschieden,
4. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, Kohlenhydrate sind, und alle Reaktionen der mit dem Namen «Humus» bezeichneten Substanzen besitzen, bedürfen zu ihrem Zustandekommen nicht unumgänglich vorausgehender organischer Wesen.
5. Die ursprünglich als Radix Rhei Moscovitici bezeichnete Droge ist botanisch verschieden von der augenblicklich als resp. Radix Rhei Chinensis und Bucharici im Handel vorkommenden.
6. Die meisten narkotischen Pflanzenextrakte können unbeschadet ihrer Güte durch Extraktion aus getrockneten Kräutern bereitet werden.