

416. Wilh. Thörner: Ueber den im *Ag. atrotomentosus* vorkommenden chinonartigen Körper.

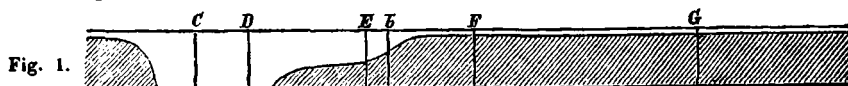
II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. August.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte Seite 533 machte ich der Gesellschaft einige Mittheilungen über eine im *Ag. atrotomentosus* aufgefundenen, chinonartigen Körper. Im vergangenen Herbst habe ich nun von diesem Schwamm, um die neue Verbindung eingehender studiren zu können, grössere Mengen zu sammeln gesucht, doch leider nicht mit den gewünschten Erfolgen, da diese Pilzspecies im Verhältniss zu früheren Jahren gerade merkwürdig sparsam vorkam. Aus 1250 g getrocknetem *Ag. atrotomentosus* erhielt ich durch Ausziehen mit Aether im Verdrängungsapparat und Reinigen nach der schon beschriebenen Weise 18 g Chinon.

Den Eigenschaften dieses Pilzkörpers habe ich nur wenig hinzu-
zufügen. Er ist leicht löslich mit schmutzig gelber Farbe in Alkalien, dagegen fast unlöslich in Baryt- und Kalkhydrat. Die Alkalisalze konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die rothe, alkoholische Lösung des Chinons zeigt, durch den Spectralapparat ¹⁾ betrachtet, ein tief rothes Band zwischen *B* und *D*, welches gleich hinter *D* schwächer wird und bei *E b* fast vollständig verschwindet (Fig. 1). Versetzt man nun diese verdünnte Lösung mit der geringsten Spur Ammoniak ²⁾, so nimmt sie eine schön violette Farbe an und man erhält das charakteristische Absorptionsspectrum der Ammoniakverbindung. Roth und Blauviolett bleiben ungeschwächt, Gelb und Grün nach Blau allmählig abnehmend, verschwinden fast vollständig, ebenso auch Ultraviolett (Fig. 2).



Erhitzt man das Chinon mit Brom in essigsaurer Lösung, so wird es leicht verändert, die sich bildenden, unkrystallisirbaren Produkte laden jedoch zu einer eingehenden Untersuchung nicht ein.

¹⁾ Es wurde zu diesen Beobachtungen ein Mikrospectroskop von Surby-Browning benutzt.

²⁾ Bei Zusatz von grösseren Mengen tritt Trübung ein. Es ist dies eine äusserst empfindliche Reaction (auch ohne Spectralapparat) die geringste Menge Chinon nachzuweisen.

Versetzt man eine heisse, alkoholische Lösung des Chinons mit einem Ueberschuss von conc. Ammoniak, so scheidet sich momentan das Ammoniumsalz als ein schmutzig grüner Körper aus, während die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt. Es wird abfiltrirt und einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Die Ammoniakverbindung stellt dann ein krystallinisches, schmutzig grünes Pulver dar, welches in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin unlöslich, in kochendem absoluten Alkohol und Aceton kaum löslich, in verdünntem Alkohol und Wasser dagegen mit schön violetter Farbe leicht löslich ist. Der Körper wird schon leicht durch Säuren, ja selbst schon beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung an der Luft zu Chinon regenerirt. Beim Erhitzen für sich tritt unter Abspaltung von Ammoniak ebenfalls Rückwandlung in Chinon ein.

Versetzt man die violette, wässerige Lösung des Ammoniumsalzes mit Lösungen von Metallsalzen, so treten Fällungen von mehr oder weniger schön gefärbten Lacken ein:

Bariumchlorid erzeugt einen graurothen, metallisch glänzenden, krystallinischen Niederschlag,

Calciumchlorid erzeugt einen flockigen, schmutzig rosa Niederschlag,

Magnesiumsulfat erzeugt einen schön grünen, krystallinischen Niederschlag,

Bleiacetat erzeugt einen flockigen, braungrünen Niederschlag,

Eisenchlorid erzeugt einen flockigen, schwarzen Niederschlag,

Quecksilberchlorid erzeugt einen flockigen, schön dunkelgrünen Niederschlag,

Alaun erzeugt einen flockigen, braunschwarzen Niederschlag,

Kupfersulfat erzeugt einen flockigen, rothbraunen Niederschlag,

Platinchlorid erzeugt einen flockigen, braunen Niederschlag,

Silbernitrat erzeugt einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag,

Natriumcarbonat bringt nur eine schmutzig grünbraune Färbung hervor.

Von diesen Salzen wurde der Bariumlack genauer untersucht. Derselbe wurde dargestellt durch Füllen der heissen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium und so als ein schmutzig fleischfarbiges, krystallinisches Pulver erhalten, welches sich durch das Mikroskop zu kleinen, farblosen Blättchen oder Säulchen auflösen liess. 0.4427 g dieses lufttrockenen Bariumsalzes, ca. 2 Stunden bei 130—135° getrocknet, verloren 0.0414 g = 9.35 pCt. Wasser, indem die Verbindung eine silbergraue Farbe annahm. Beim Liegen an der Luft trat jedoch unter Aufnahme des ganzen Krystallwassergehalts sehr schnell wieder die ursprüngliche, röthliche Farbe auf.

0.3946 g getrocknetes Bariumsalz ergaben:

0.1936 g BaSO_4 = 0.1138 g Ba = 28.84 pCt. Ba.

Die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ verlangt 30.4 pCt. Ba und die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{ba}$ verlangt 25.22 pCt. Ba.

Es scheint hiernach in der analysirten Verbindung ein Gemisch von neutralen und sauren Bariumsalzen vorzuliegen.

Die Diacetylverbindung des Chinons habe ich schon in meiner ersten Abhandlung beschrieben, einen entsprechenden Benzoësäureäther darzustellen, wollte mir nicht so leicht gelingen. Durch Erhitzen des Cinon mit einem Ueberschuss von Benzoësäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf $160-170^{\circ}\text{C}$. erhält man nach zeitraubender und mühevoller Reinigung einen aus Chloroformalkohol in kleinen, gelben Nadeln krystallisirenden und bei 285°C . unter Verkohlungs-schmelzenden Körper, der wahrscheinlich den erwarteten Aether darstellt. Der geringen Ausbeute wegen, musste auf ein genaueres Studium leider Verzicht geleistet werden. Nebenher entstanden noch kleinere Quantitäten einer krystallinischen, rothbraunen Verbindung, die nur in Alkohol und Aceton mit schön violetter Farbe löslich ist.

Von Oxydationsmitteln wird das Chinon sehr leicht angegriffen und bei einigermaassen heftiger Einwirkung gleich vollständig verbrannt. So konnten mit Chromsäure in Eisessig, übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung und Salpetersäure (rauchender und solcher vom spec. Gew. 1.4) keine Resultate erzielt werden, es treten hier stets weiter gehende Zersetzungen ein. Besser hingegen verliefen die Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure, wobei neben geringen Mengen eines gelben Nitrokörpers Pikrinsäure und Oxalsäure entstand en.

Werden je 0.5 g Chinon mit 50 ccm Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) und 100 ccm Wasser in einen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, so hat sich nach ungefähr einer halben Stunde das anfangs braunschwarze, in der Flüssigkeit suspendirte Chinon zum geringeren Theil in ein unlösliches, goldgelbes Nitroprodukt verwandelt, während gleichzeitig der grössere Theil in Lösung gegangen ist und der Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe ertheilt. Es wird filtrirt und ausgewaschen.

Das gelbe Filtrat wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft, worauf die Pikrinsäure sich beim Erkalten in kleinen, gelben Prismen ausscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelben Blättchen anschliessen, bei $121-121\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. schmelzen und alle sonstigen Eigenschaften dieser Säure zeigen. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus Alkohol und Wasser in gelben Nadeln, die beim Erhitzen im Reagenzrohr explodiren. Aus der von der Pikrinsäure abfiltrirten Mutterlauge kann nach dem Ausziehen mit Aether die Oxalsäure leicht als oxalsaurer Kalk abgeschieden werden. Phtalsäure konnte dagegen in den Aetherausügen nicht nachgewiesen werden.

Bei einem möglichst quantitativ angestellten Nitrirungsversuch wurden aus 1 g Chinon 0.79 g Pikrinsäure erhalten. Die Theorie verlangt, wenn ein Molekül Chinon $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ in ein Molekül $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ verwandelt wird, 1.12 g Pikrinsäure.

Der bei dieser Reaction als Nebenprodukt entstehende Nitrokörper stellt ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver dar und lässt sich sehr schwer reinigen. Er ist leicht löslich in wässrigen Alkalien und Ammoniak mit schön weinrother Farbe. Die Ammoniumverbindung löst sich auch, aber schwerer, in Alkohol. Durch Säuren wird er als gelbe, flockige Masse ausgefällt. Der Nitrokörper ist unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Wasser, ziemlich leicht löslich mit intensiv gelber Farbe in Alkohol und Chloroform. Er schmilzt unter Zersetzung bei $255 - 260^{\circ}\text{C}$.

Durch Reductionsmittel wird das Chinon in sehr verschiedener Weise angegriffen und verändert. Beim Erhitzen mit alkoholischer schwefliger Säure tritt keine Umwandlung ein, durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure, oder saurem schwefligsauren Natron auf $150 - 160^{\circ}\text{C}$. dagegen wurden in geringer Menge braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln erhalten (Chinhydrone?), die in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich sind und sich äusserst leicht durch Alkali u. s. w. in den Ausgangskörper zurückführen lassen.

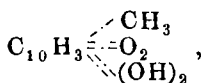
Versetzt man das Chinon in Alkohollösung mit concentrirter Salzsäure und Zink und erwärmt auf dem Wasserbade, so wird die anfangs rothe Flüssigkeit allmählig farblos, indem sich eine graugelbe Masse ausscheidet. Diese wird bei Luftabschluss abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Dasselbe Reductionsprodukt entsteht auch sehr leicht beim Erhitzen des Pilzkörpers mit Jodwasserstoff im geschlossenen Glasrohr auf $140 - 150^{\circ}\text{C}$. oder auch schon beim Kochen mit diesem Reagenz am Rückflusskühler. Es wird durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol von löslichen Beimengungen befreit und stellt dann ein gelbgraues, schwach glänzendes, krystallinisches Pulver dar, welches in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist. Dieser Körper (Hydrochinon?) lässt sich schon durch längeres Kochen mit Alkohol, Aceton oder Wasser, sehr leicht aber durch Behandeln mit Alkalien zu Chinon regeneriren. Er schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech unter Verkohlung.

Versetzt man das farblose, alkoholische Filtrat der Reduction mit Zink und Salzsäure mit Wasser, so fallen in geringer Menge weisse Flocken aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether in schönen, weissen Nadeln anschliessen und bei $162 - 164^{\circ}\text{C}$. schmelzen. Dieser Körper lässt sich weder durch Alkalien oder Eisenchlorid, noch durch Behandlung mit dem Chromsäureoxydationsgemisch oder durch vorsichtige Oxydation mit freier Chromsäure in den Ausgangskörper zurückführen, er scheint vielmehr bei allen diesen Einwirkungen unverändert zu bleiben. Leider konnte derselbe wegen Mangel an Material augenblicklich nicht eingehender untersucht werden; doch dürfte ein genaues Studium gerade dieser Verbindung zur Aufklärung der Constitution dieses Pilzkörpers beitragen.

Die Reduction mit glühendem Zinkstaub, welcher ich grössere Mengen meines Chinon geopfert habe, ergab leider negative Resultate. Es traten hierbei unter Abscheidung grosser Mengen Kohle grosse Quantitäten eines beim Entzünden schwach leuchtenden Gases auf. 1 g Chinon ergab 425 ccm Gas ¹⁾, welches aus Wasserstoff und leichten Kohlenwasserstoffen bestand, von einem festen Kohlenwasserstoff konnten durch Ausziehen des Röhreninhalts mit Aether nur so geringe Spuren erhalten werden, dass nicht einmal der Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

Aus diesen Resultaten kann mit Sicherheit die Constitution des vorliegenden Farbstoffes leider noch nicht festgestellt werden. Die in meiner ersten Abhandlung mitgetheilten Analysen stimmen sehr gut mit einem Dioxychinon $C_{11}H_8O_4$ und zwar dem Methylendioxy-naphthochinon,



überein, und ist es nicht zu leugnen, dass das vorliegende Chinon mit dem von Liebermann ²⁾ untersuchten Dioxynaphthochinon in seinem Verhalten viele Aehnlichkeiten zeigt. Der genannte Forscher erhielt zwar bei der Behandlung des Naphtazarins mit Salpetersäure nur Oxalsäure, doch ist es leicht denkbar, dass die Oxydation zu Pikrinsäure auch hier nur unter ganz bestimmten, vielleicht schwer zu treffenden Bedingungen erfolgt. Wegen Mangel an Zeit war es mir bis jetzt nicht möglich, diese Reaction mit dem schwer zu beschaffenden Naphtazarin genauer zu studiren, doch hoffe ich dies demnächst nachholen zu können ³⁾. Für das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Verbindung spricht auch noch das Auftreten so grosser Mengen Wasserstoff und Kohlenwasserstoff bei der Zinkstaubreaction und der dadurch bedingte schlechte Verlauf derselben, wie dies auch schon Keussler ⁴⁾ und andere Forscher bei der Reduction der Frangulinsäure, Chrysophansäure und des Emodins beobachtet haben. Durch ein eingehendes Studium des bei der Zinksalzsäurereaction auftretenden, farblosen Reduktionsproduktes hoffe ich die Constitution des vorliegenden Chinons endgültig aufklären zu können, glaubte aber die aufgestellte Formel als die wahrscheinliche der Gesellschaft nicht länger vorenthalten zu sollen.

¹⁾ Die Verbrennung von 410 ccm Gas lieferte 0.2136 g Kohlensäure und 0.2372 g Wasser = 0.0583 g Kohlenstoff und 0.0263 g Wasserstoff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 328.

³⁾ Bei einer kleinen Quantität unreinen Naphtazarins, welche ich der Güte des Hrn. Prof. C. Liebermann verdankte, konnte ich bei der Behandlung mit Salpetersäure mit Sicherheit keine Pikrinsäure nachweisen, Seide und Wolle wurden jedoch von der Lösung gelb gefärbt.

⁴⁾ Pharm. Zeitschrift für Russland 1878.

Aus den von dem Chinon abfiltrirten Mutterlaugen konnte nach dem Verdunsten zur Trockne keine mit charakteristischen Eigenschaften versehene basische Körper dargestellt werden, dagegen wurde daraus durch Ausziehen mit Alkali, Kochen mit Thierkohle u. s. w. geringe Mengen einer nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 54° C. schmelzende Säure erhalten.

Dieselbe ist sehr leicht löslich in Petroläther, Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, besonders verdünntem und unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze und das Ammonsalz sind leicht löslich in warmem Wasser und scheiden sich beim Erkalten gallert- oder seifenartig aus. Barium-, Calcium-, Blei- und Silbersalz bilden weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge, das Silbersalz dunkelt schnell nach. Die Säure scheint der Fettreihe anzugehören, der geringen Quantität wegen musste jedoch auf ein eingehenderes Studium Verzicht geleistet werden.

417. Wilh. Thörner: Ueber eine neue, im *Agaricus integer* vorkommende, organische Säure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. August.)

Schon am Schluss einer vorjährigen Mittheilung¹⁾ brachte ich die Notiz, dass im *Ag. integer* (Speitänbling) grössere Mengen Mannit enthalten seien und sich mit Leichtigkeit daraus isoliren liessen. Bei einer weiteren Untersuchung dieses Schwammes, welche bezweckte, aber leider nach dieser Richtung noch nicht mit dem gewünschten Erfolge gekrönt, das giftige Princip desselben kennen zu lernen und näher zu untersuchen, hatte ich Gelegenheit, die Menge des in diesem Pilz enthaltenen Mannits genauer zu bestimmen.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der getrocknete und zerkleinerte Schwamm so lange mit frischen Mengen Alkohol ausgekocht, bis die Auszüge beim Erkalten keine Krystalle mehr abschieden. Die anfänglich hellbraunen Auszüge wurden allmählig fast farblos. Sie wurden von den Krystallen abfiltrirt und bis fast zur Syrupconsistenz eingedampft. Der so als mehr oder weniger unreine Krystallmasse erhaltene Mannit wurde am leichtesten durch Auskochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und so als schneeweisse Nadeln erhalten, die bei 165—166° schmolzen. Aus 1000 g getrocknetem *Ag. integer* wurden so 190—200 g Mannit erhalten. Es dürfte demnach dieser sehr häufig vorkommende, leicht zu sammelnde und kenntliche

¹⁾ Diese Berichte XI, 533.