

Aus den von dem Chinon abfiltrirten Mutterlaugen konnte nach dem Verdunsten zur Trockne keine mit charakteristischen Eigen-schaften 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 Alkalosalze 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* (Speitäubling) 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 allmälig fast farblos. Sie wurden von den Krystallen abfiltrirt und bis fast zur Syrupconsistenz eingedampft. Der so als mehr oder weniger unreine Krystallmasse erhaltenen Mannit wurde am leichtesten durch Auskochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und so als schneeweisse Nadeln erhalten, die bei $165-166^{\circ}$ 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.

Schwamm ein weiteres Mittel an die Hand geben, grössere Mengen von Mannit billiger und leicht darzustellen.

Die vom Mannit abfiltrirten, dunkelbraunen, alkoholischen Lösungen wurden wiederholt längere Zeit mit Thierkohle gekocht und so fast farblos erhalten. Dann wurden sie auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mit Wasser der noch vorhandene Mannit ausgezogen und abfiltrirt. Der fast weisse Filterrückstand wurde nach dem Auskochen mit Salzsäure, um vorhandene basische Körper zu entfernen, mit Natronlauge, die mit ungefähr $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol versetzt war, kochend in Lösung gebracht, filtrirt und auf dem Wasserbade der Alkohol vollständig verjagt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, wobei sich die Säure als ein schwach gelb gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel ausschied. Sie wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle vollständig gereinigt und so als schneeweisse, bei $69\frac{1}{2}$ — 70° schmelzende Nadelchen erhalten. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

Verbrennung im Luftstrom.

1) 0.2424 g angew. Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0.6610 \text{ g CO}_2 &= 0.1803 \text{ g C} = 74.4 \text{ pCt. C} \\ 0.2728 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 0.0303 \cdot \text{H} = 12.5 \quad \text{H.} \end{aligned}$$

2) 0.2226 g angew. Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0.6029 \text{ g CO}_2 &= 0.1644 \text{ g C} = 73.9 \text{ pCt. C} \\ 0.2562 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 0.0285 \cdot \text{H} = 12.7 \quad \text{H.} \end{aligned}$$

Verbrennung mit gepulvertem, chromsauren Blei.

3) 0.2047 g angew. Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0.5595 \text{ g CO}_2 &= 0.1526 \text{ g C} = 74.55 \text{ pCt. C} \\ 0.2374 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 0.0264 \cdot \text{H} = 12.90 \quad \text{H.} \end{aligned}$$

Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Gefunden im Mittel
C 74.4 pCt.	74.29 pCt.
H 12.4 -	12.70 -
O 13.2 -	-

Diese Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ krystallisiert aus Alkohol in schneeweissen, büschelförmig gruppierten Nadelchen, die bei $69\frac{1}{2}$ — 70° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkolenstoff, Chloroform, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Ligroin, in kaltem Alkohol und Eisessig und unlöslich in Wasser. Sie krystallisiert aus den genannten Lösungsmitteln in mehr oder weniger schönen Nadelchen, aus Benzol in Blättchen, aus Chloroform in Warzen. Die Alkalosalze und das Ammoniumsalz sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, besonders nach Zusatz von Alkohol. Das Ammoniumsalz krystallisiert beim Erkalten in kleinen Blättchen, die Alkalosalze scheiden sich flockig, oder aus concentrirten Lösungen

gallertartig aus. Das Barium-, Calcium-, Magnesium-, Blei- und Silbersalz bilden, aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch die entsprechenden Metallsalze gefällt, unlösliche, weisse, flockige Niederschläge, das Kupfersalz einen gleichen, bellblauen Niederschlag. Das Silbersalz dunkelt an der Luft stark nach.

Das Bariumsalz, sowie auch das Bleisalz ist wasserfrei. Das Bleisalz schmilzt bei $113\frac{1}{2}$ — 114° und erstarrt wieder bei 113° . Bei der Analyse dieser Körper zeigte es sich, dass hier stets Gemische von sauren und basischen Salzen vorlagen, denn bei jeder neuen Darstellung der Salze unter ganz gleichen Versuchsbedingungen wurden andere Zahlen erhalten. So erhielt ich bei der Analyse des Bariumsalzes: 23.5 pCt. Ba, 25.8 pCt. Ba, 24.1 pCt. Ba und 27.7 pCt. Ba; $C_{15}H_{29}O_2ba$ verlangt 22.13 pCt. Ba. Das Bleisalz ergab 27.73 pCt. Pb, wogegen $C_{15}H_{29}O_2pb$ verlangt 30.04 pCt. Pb.

Die vorliegende Säure scheint nach diesen Beobachtungen den Fettsäuren und wahrscheinlich der Essigsäurerreihe anzugehören. Weitere Versuche bebalte ich mir noch vor.

Alkaloidartige Körper aus dem Schwamm zu isoliren, ist bei den in Anwendung gebrachten Methoden nicht gelungen, doch hoffe ich in anderer Weise auch hier zum Ziele zu gelangen.

Marburg, den 6. August 1879.

418. S. Gabriel: Einwirkung der Blausäure auf einige Diazo- verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVII; eingegangen am 11. August.)

Es ist bisher nicht nachgewiesen, dass man durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure oder von Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, auf Diazoverbindungen den Cyanrest einfach zu übertragen vermag. Dahir zielende Versuche sind von den HH. Cunze und Hübner¹⁾ mit Blausäure und Diazoamidobenzoësäure angestellt worden; sie erhielten aber nicht die erwartete Cyanbenzoësäure, sondern Amidobenzoësäure neben harzartigen Körpern. Die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzolnitrat führte Hrn. P. Griess²⁾ zu drei Verbindungen, von denen die eine sich als Azobenzol erwies, die zweite, $C_{18}H_{14}N_2$, nach folgender Gleichung gebildet erschien:

$$(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3)_3 + H_2 = C_{18}H_{14}N_2 + N_4 + 3HNO_3,$$

die dritte endlich, ein rothbraunes Oel, nicht untersucht werden konnte, weil die Reinheit des Präparates zweifelhaft erschien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 106.

²⁾ Diese Berichte IX, 132.