Beiträge zur Kenntniss der Polyporsäure;

von C. *Stahlschmidt*.

(Eingelaufen den 21. November 1878.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Annalen **187**, **177** eine neue organische Säure, die Polyporsäure, beschrieben, welche sich in dem Polyporus purpurascens findet und sich durch die Schönheit ihrer Salze, Aether u. s. w. auszeichnet. In Folgendem mache ich die Leser dieser Annalen mit einigen weiteren Verbindungen bekannt, welche ich aus der Polyporsäure erhalten habe.

Verhalten der Polyporsäure gegen Kalilauge.

Wird Polyporsäure oder das Kalisalz derselben mit mäßig concentrirter Kalilauge längere Zeit gekocht, so verschwindet die satte Purpurfarbe der Lösung. Wird die erhaltene nahezu farblose Flüssigkeit alsdann mit verdünnter Schwefelsäure eben übersättigt, so erhält man ein Präcipitat, welches aus zwei verschiedenen Verbindungen besteht, von denen die eine in heissem Wasser leicht löslich, die andere hingegen darin ganz unlöslich ist, sich aber mit Leichtigkeit in starkem Alkohol löst. — Auf diesen ihren Löslichkeitseigenschaften beruht die leichte Gewinnung der beiden Verbindungen in reinem Zustande.

Zu dem Ende wird das erhaltene Gemenge der beiden Körper mit Wasser wiederholt ausgekocht und der beim Erkalten der wässerigen Auszüge sich in feinen nadelförmigen Krystallen ausscheidende Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. In reinem Zustande stellt derselbe ein weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, oder derselbe tritt bei langsamer Krystallisation

in größeren, zu federartigen Büscheln vereinigten Nadeln auf. Dieselben sind wasserfrei, schmelzen bei 162° bis 163° und sublimiren vorsichtig erhitzt bei höherer Temperatur. Ihre wässrige Lösung schmeckt adstringirend, ähnlich einer verdünnten Alaunlösung. — In Alkohol sind sie ebenfalls leicht löslich.

Der erhaltene neue Körper ist wie die Polyporsäure ebenfalls eine starke Säure, welche sich mit den Basen zu krystallisirbaren Salzen vereinigt und sich in der Zusammensetzung von der Polyporsäure durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, mithin die Zusammensetzung $C_9H_9O_2$ besitzt. Ich habe sie dieserhalb Hydropolyporsäure genannt.

Die Analyse der von verschiedenen Darstellungen gewonnenen Hydropolyporsäure ergab folgende Zahlen, welche die ihr zugelegte Formel bestätigen :

I.	0,128 Grm.	gaben	0,342 CO_2	und	0,0726 Wasser.
II.	0,1088 "	"	0,2884 "	"	0,0608 "
III.	0,1402 "	"	0,3732 "	"	0,0786 "
IV.	0,2038 "	"	0,5405 "	"	0,1102 "
V.	0,2146 "	"	0,5719 "	"	0,1194 "

Berechnet für		Gefunden				
	$C_9H_9O_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	72,48	72,86	72,30	72,59	72,32	72,68
H	6,04	6,30	6,21	6,23	6,01	6,17.

Salze der Hydropolyporsäure.

Die Hydropolyporsäure bildet mit sämmtlichen Basen theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, welche in betreff ihrer Farbe mit denen der Polyporsäure nicht verglichen werden können. — Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich in Wasser und schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Am leichtesten läßt sich das *hydropolyporsaure Natrium*, $C_9H_8NaO_2 + 2H_2O$ darstellen durch Neutralisiren der in heissem Wasser suspendirten Säure mit reinem kohlen-

saurem Natrium. Dasselbe krystallisirt in schönen farblosen, scharf ausgebildeten langen Prismen, welche in Gruppen sternförmig zusammengewachsen sind und an der Luft unter Verlust des Krystallwassers nach und nach verwittern.

0,437 Grm. krystallisiertes Salz verloren bei 120° 0,075 Wasser = 17,16 pC. Die Formel verlangt 17,39 pC.

0,2915 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0399 Na als NaCl bestimmt = 13,68 pC. Die Formel fordert 13,45 pC.

Hydropolyporsaures Baryum, $(C_9H_8O_2)_2Ba$, wird erhalten durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser. Es ist ein in Wasser schwer lösliches Salz, welches in quadratischen Tafeln krystallisirt und kein Krystallwasser enthält.

0,151 Grm. Salz enthielten 0,0459 Baryum = 30,40 pC.

0,79 Grm. Salz enthielten 0,2498 Baryum = 31,62 pC. Die Formel verlangt 31,64 pC.

Hydropolyporsaures Mangan, $(C_9H_8O_2)_2Mn + 3H_2O$, wird als ein aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehender schwerer Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von hydropolyporsaurem Natrium mit einer Lösung von schwefelsaurem Mangan versetzt wird. — Das Salz ist weiß-röthlich und sehr schwer löslich in Wasser.

0,2145 Grm. Salz gaben 0,029 Wasser = 13,52 pC.

0,1855 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,029 Mn = 15,63 pC.

Die Formeln verlangen 13,33 pC. H_2O und 15,66 pC. Mn.

Hydropolyporsaures Kupfer ist ein in heißem und kaltem Wasser unlöslicher, hellblauer, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Hydropolyporsaures Kobalt wird durch doppelte Zersetzung erhalten als ein weißer, aus feinen Nadeln bestehender schwerer Niederschlag, welcher in heißem Wasser etwas löslich, in kaltem Wasser aber fast unlöslich ist.

Hydropolyporsaures Silber, $C_9H_8O_2Ag$, ist ein weißer krystallinischer Niederschlag.

0,122 Grm. gaben 0,051 Ag = 41,80 pC.

0,4255 „ „ 0,178 Ag = 41,83 „

Die Formel verlangt 42,18 pC.

Hydropolyporsaurer Blei ist ein weißer amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich.

Hydropolyporsaurer Methyläther wird erhalten, wenn das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl und Alkohol zusammen erhitzt wird. Beim Verdampfen des Alkohols wird derselbe in Krystallen erhalten.

Hydropolyporsaurer Aethyläther, auf gleiche Weise erzeugt, stellt eine öartige dicke Flüssigkeit dar, die selbst bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Beide Aether habe ich nicht weiter untersucht.

Die zweite aus der Polyporsäure durch Kochen mit Kalilauge erhaltene Verbindung, welche in heißem Wasser vollkommen unlöslich ist, wird mit Leichtigkeit von kochendem Weingeist gelöst und beim Verdunsten der Lösung in harten, unregelmäßig ausgebildeten Krystallen erhalten. Ihre Menge ist gegen die der Hydropolyporsäure jedoch nur eine geringe. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie leicht rein erhalten und schmilzt dann bei genau 156° C. Bei höherer Temperatur sublimirt sie ohne Zersetzung, wie solches der Schmelzpunkt ergab. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und macht aus einem hineingeworfenen Krystall von kohlen-saurem Natrium beim Erhitzen die Kohlensäure frei, wobei der Körper eine Verbindung mit dem Natrium eingeht, die im krystallisirten Zustande zu erhalten mir nicht gelungen ist. Letztere ist, wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, leicht in Wasser löslich und giebt mit Silberlösung einen weißen, unter dem Mikroskope krystallinischen Niederschlag.

Die Verbindung, welche wasserfrei ist, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_6O$, wie folgende Analysen darthun.

I.	0,1077 Grm.	gaben	0,3272	CO ₂	und	0,0626	H ₂ O.
II.	0,1082	" "	0,3283	" "		0,0649	"
III.	0,1372	" "	0,4149	" "		0,0828	"

	Berechnet für $C_{10}H_8O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82,75	82,85	82,74	82,47
H	6,21	6,46	6,66	6,70.

Die erwähnte Silberverbindung hinterliefs beim Glühen und Verbrennen 42,37 pC. Ag. Die Formel $C_{10}H_8AgO$ verlangt 42,86 pC.

0,236 Grm. gaben 0,100 Ag = 42,37 pC.

Die Einwirkung der Kalilauge auf Polyporsäure fand bei den beschriebenen Versuchen in offenen Gefäßen statt. Um zu constatiren, ob sich bei der Bildung der beiden neuen Verbindungen aus der Polyporsäure vielleicht Kohlensäure abspalte, wurde eine Lösung des polyporsäuren Kaliums in kohlensäurefreier Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohre so lange im Wasserbade erhitzt, bis die Lösung entfärbt war. In letzterer konnte nach Beendigung der Operation jedoch keine Kohlensäure nachgewiesen werden.

Verhalten der Polyporsäure zu concentrirter Salpetersäure.

Wird Polyporsäure in concentrirte Salpetersäure eingetragen und darauf erwärmt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, nach deren Beendigung durch Zusatz von Wasser das Reactionsproduct als weifse Masse ausgeschieden wird. Dasselbe ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser jedoch wenig löslich und kann daher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 230°, der Erstarrungspunkt der geschmolzenen bei 229°. Bei höherer Temperatur sublimirt dieselbe in farblosen Säulen.

- I. 0,1112 Grm. gaben 0,2271 CO_2 und 0,035 H_2O .
- II. 0,1484 " " 0,3056 " " 0,0559 "
- III. 0,2181 " " 0,451 " " 0,0773 "
- IV. 0,2781 " " 0,574 " " 0,0876 "
- V. 0,161 " " 0,01186 N, nach Dumas bestimmt.

	Berechnet für $C_9H_6O_4N$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	56,25	55,69	56,16	56,89	56,29	—
H	3,12	3,49	4,18	3,93	3,49	—
N	7,29	—	—	—	—	7,86.

Die Verbindung ist mithin *Nitropolyporsäure*.

Wird das erste Ausfällproduct aus Salpetersäure durch Wasser, oder die erste Krystallisation der Nitroverbindung aus wenig heissem Wasser, im getrockneten Zustande und bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur der Sublimation unterworfen, so erhält man ein Sublimat in weissen Blättchen, dessen Schmelzpunkt zwischen 122° und 123° liegt, während die Nitroverbindung frei von diesem Körper zurückbleibt. Ausser dem Schmelzpunkte charakterisirt sich die Verbindung durch ihren Geruch und ihr sonstiges ganzes Verhalten als Benzoësäure. Sie wurde in das Natriumsalz übergeführt und mit Hülfe dieses das Silbersalz gewonnen, von welchem :

0,287 Grm. beim Glühen 0,135 Ag zurückliessen. Gefunden wurden somit 47,04 pC. Ag, während benzoësaures Silber 47,16 pC. Ag verlangt.

Die Analysen 4 und 5 der Nitropolyporsäure resultirten aus dem durch Sublimation von der Benzoësäure befreiten Producte, die übrigen Analysen wurden von der durch Krystallisation gereinigten Nitroverbindung erhalten und war letztere wohl nicht ganz frei von Benzoësäure. Ausser diesen beiden Körpern bildet sich noch in kleiner Menge Pikrinsäure, wodurch die ursprüngliche salpetersäurehaltige Lösung stark gelb gefärbt ist.

Chlorverbindungen aus der Polyporsäure durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten.

Wird in ein kochendes Gemisch von Polyporsäure und mässig verdünnter Salzsäure chlorsaures Kalium in kleinen Portionen eingetragen, so erhält man nach meinen früheren

Angaben eine sich am Boden des Gefäßes ansammelnde dickflüssige Masse, welche beim Erkalten erstarrt und aus drei verschiedenen chlorhaltigen Verbindungen besteht, von denen die eine in kochendem Wasser löslich ist und daraus in feinen weissen, zu federförmigen Büscheln vereinigten Nadeln anschiefst. Die anderen beiden Verbindungen sind unlöslich in Wasser, hingegen sehr leicht löslich in kochendem starkem Alkohol, aus welchem die eine derselben beim Erkalten in goldgelben langen Nadeln anschiefst, während die andere als ein dickflüssiges Oel zurückbleibt. Von diesem letzteren haften den gelben Krystallen hartnäckig kleine Mengen an, wodurch die ersten Krystallisationen hellrubinroth ausfallen. — Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper schliesslich von rein goldgelber Farbe. Derselbe schmilzt bei 109 bis 110° und sublimirt in höherer Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei plötzlich gesteigerter Temperatur findet, wie früher mitgetheilt, Zersetzung statt.

I.	0,2591	Grm.	gaben	0,4804	CO ₂	und	0,091	H ₂ O.
II.	0,200	"	"	0,3727	"	"	0,0658	"
III.	0,2474	"	"	0,454	"	"	0,071	"
IV.	0,2432	"	"	0,4485	"	"	0,065	"
V.	0,172	"	"	0,2628	AgCl.			
VI.	0,1054	"	"	0,1515	"			

Nach den Analysen kommt der Chlorverbindung die Formel C₈H₆Cl₂O zu.

	Berechnet für C ₈ H ₆ Cl ₂ O	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50,79	50,56	50,82	50,05	50,29	—	—
H	3,17	3,90	3,65	3,17	2,96	—	—
Cl	37,56	—	—	—	—	37,82	37,99

Wird die Chlorverbindung mit Kalilauge erwärmt, so zer-
setzt sich dieselbe unter Austritt von nahezu $\frac{1}{3}$ des Gesamt-
chlors und unter Bildung des früher angeführten dunkelrothen
Körpers, gleichzeitig verbreitet sich der Geruch nach Bitter-
mandel- und Zimmtöl.

0,232 Grm. gaben an Kalilauge 0,0309 Cl ab = 12,89 pC.

Die zweite in Alkohol lösliche Chlorverbindung, welche

beim HerauskrySTALLISIREN der vorigen Körper in der Mutterlauge zurückbleibt, bildet eine dicke syrupartige Masse, welche selbst nach monatelangem Stehen nicht fest wird und ausser geringen Mengen der gelben Chlorverbindung nichts KrySTALLINISCHES abscheidet. Es ist mir nicht geglückt, dieselbe in reinem Zustande zu erhalten und habe ich bei dem geringen Interesse, welches diese Substanz bietet, weitere Mühe nicht darauf verwendet.

Die weisse in Wasser lösliche Chlorverbindung ist eine Säure und vermuthlich der Analyse gemäss nach der Formel $C_9H_7Cl_2O_2$ zusammengesetzt, demnach Polyporsäure, welche 2 Atome Cl aufgenommen hat. Die Säure schmilzt bei 108° und sublimirt höher erhitzt in weissen Nadeln; sie scheint beim UmkrySTALLISIREN aus Wasser theilweise verändert zu werden, so wenigstens erkläre ich mir die mangelhafte Uebereinstimmung der bei der Analyse gefundenen Zahlen.

I.	0,2328	Grm. gaben	0,4118	CO_2 und	0,0643	H_2O .
II.	0,2115	" "	0,3935	" "	0,0621	"
III.	0,168	" "	0,2228	AgCl.		
IV.	0,1365	" "	0,188	"		

	Berechnet für $C_9H_7Cl_2O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	49,54	48,24	50,74	—	—
H	3,21	3,07	3,26	—	—
Cl	32,57	—	—	32,81	34,07.

Die Analyse Nr. 2 rührt von der sublimirten Säure her.

0,303 Grm. Säure in Wasser gelöst gebrauchten zur Neutralisation

0,029 Grm. Natrium in der Form von Natronlauge = 9,53 pC.

Na. Die Formel $C_9H_7NaCl_2O_2$ verlangt 9,58 pC. Na.

Auch mit Brom bildet die Polyporsäure Umsetzungsproducte, sie sind jedoch noch heikeleren Natur als die Chlorverbindungen und in krySTALLISIRBARER oder sonst annehmbarer Form nicht zu erhalten, weshalb ich eine eingehendere Untersuchung um so mehr unterlassen habe, als dazu eine Menge Polyporsäure gehört, wie sie mir augenblicklich nicht zu Gebote stand.

Aachen, den 16. November 1878.