Zur Kenntniss der Agaricinsäure;

von *H. Thoms* und *J. Vogelsang*.

(Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.)

[I. Abhandlung.]

(Eingelaufen am 15. August 1907.)

Die Agaricinsäure wird aus dem Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis* Fries, gewonnen. Schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts wurden die Bestandtheile des Lärchenschwammes untersucht. Trommsdorff¹⁾ fand unter den extrahirten Stoffen einen in Weingeist schwer löslichen Theil, der wahrscheinlich die Agaricinsäure enthielt. Er nannte diesen Theil *Pseudowachs*.

Die Agaricinsäure als solche, wenn auch in nicht ganz reinem Zustande, hatte zuerst Martius²⁾ in Händen. Er gab dem isolirten Stoffe den Namen *Laricin* und die Formel $C_{14}H_{24}O_4$. Schoonbrodt³⁾ nannte denselben Stoff *Agaricin*. Erst Fleury⁴⁾, der ein fast reines Product isolirte, gab ihm den Namen *Agaricinsäure*.

Aus der Elementaranalyse, deren Resultate mit der procentualen Zusammensetzung reiner Agaricinsäure gut übereinstimmen, berechnete er die Formel $C_{16}H_{28}O_5$.

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie **7**, 443.

²⁾ Buchner's Repertorium der Pharmazie **91**, 92 (1846).

³⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, 613.

⁴⁾ Journ. d. Pharm. et de Chim. **11**, 202.

Später untersuchte Massing⁵⁾ die Bestandtheile des Lärchenschwammes und analysirte somit auch die Agaricinsäure. Er erhielt von dieser Säure nur geringe Mengen, da er, in dem Glauben, die Agaricinsäure sei in Wasser unlöslich, den Lärchenschwamm, vor der Extraction mit Alkohol, mit Wasser auskochte.

Jahns⁶⁾ untersuchte die Agaricinsäure genauer. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt nach seinen Angaben, mit Hinzurechnung der unvermeidlichen Verluste, 18 pC. des Pilzes. Jahns stellte fest, dass das Laricin Martius' und das Agaricin Schoonbrodt's mit Fleury's Agaricinsäure identisch sind. Er nahm die Formel $C_{16}H_{30}O_5$ an und bezeichnete die Agaricinsäure als eine zweibasische, dreiatomige Säure, als ein Homologes der Aepfelsäure. Er untersuchte hauptsächlich die verschiedenen Salze der Agaricinsäure.

Auf Grund dieser Untersuchungen Jahns' wird die Säure heute in der Literatur als zweibasische Oxysäure der Formel $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$ mit dem Namen Agaricinsäure und dem Schmelzp. 138—139° aufgeführt.

Da die Agaricinsäure als Mittel gegen Nachtschweisse besonders der Phthisiker erkannt wurde, ging sie 1891 als Arzneimittel in die dritte Ausgabe des deutschen Arzneibuches über, aber merkwürdiger Weise unter dem alten Schoonbrodt'schen Namen *Agaricin*.

1886 nahm Schmieder⁷⁾ die Untersuchung der Bestandtheile des Lärchenschwammes wieder auf. Da er mit der Reindarstellung der Agaricinsäure nach dem Verfahren von Jahns nicht zum Ziele kam, versuchte er mittelst des Kalisalzes dahin zu gelangen. Als Schmelzpunkt der so gereinigten Säure giebt Schmieder 128—129° an und bemerkt hierzu: „wie auch schon Jahns angiebt“. Man muss entweder an-

⁵⁾ Arch. d. Pharm. **206**, 111 (1875).

⁶⁾ Arch. d. Pharm. **221**, 260 (1883).

⁷⁾ Arch. d. Pharm. **224**, 661 (1886).

nehmen, dass hier ein Druckfehler vorliegt, denn nach Jahns liegt der Schmelzpunkt der Agaricinsäure bei $138-139^{\circ}$, oder aber, dass Schmieder mit einem Gemisch verschiedener Säuren gearbeitet hat. Auch bemerkte Schmieder ein Zusammensintern seiner reinen Säure bei wenigen Graden über 100° und ein Erstarren der geschmolzenen Säure bei circa 100° . Auf diese letzteren Eigenschaften, sowie auf den niedrigen Schmelzpunkt und das Reinigungsverfahren Schmieder's soll weiter unten noch einmal zurückgekommen werden.

Schmieder will auch einen Aethylester erhalten haben, der den Schmelzp. $12^{\circ}-130^{\circ}$ haben soll, und dessen Analyse einen Kohlenstoffgehalt von 64,39 pC. ergab.

Siedler und Winzheimer⁸⁾ stellten später den Aethylester der Agaricinsäure dar und fanden den Schmelzp. $36-37^{\circ}$; Analysen führen sie nicht an.

Der von uns dargestellte Aethylester der Agaricinsäure zeigte ebenfalls den Schmelzp. $36-37^{\circ}$. Der Ester hat einen Kohlenstoffgehalt von 67,13 pC.

Auf Veranlassung der Firma J. D. Riedel in Berlin beschäftigte sich Körner⁹⁾ vor einigen Jahren mit der Reindarstellung der Agaricinsäure. Er fand ein Verfahren, nach welchem sie in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden kann. Die reine Agaricinsäure krystallisirt nach Körner in perlmutterglänzenden Blättchen und hat den scharfen Schmelzpunkt $141,5-142^{\circ}$.

Die folgenden Untersuchungen, zu welchen die Firma J. D. Riedel A. G. in Berlin reine Agaricinsäure in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt hatte, wurden unternommen, um die Constitution der Agaricinsäure festzustellen.

Da ein Theil der von der Firma J. D. Riedel gelieferten Säure nicht den von Körner gefundenen scharfen Schmelzpunkt $141,5-142^{\circ}$ besass, sondern unscharf zwischen 135°

⁸⁾ Berichte der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft 1902.

⁹⁾ Pharmaceutische Zeitung 1896, 637.

und 140° schmolz, auch die Analysen keine übereinstimmenden Werthe ergaben, versuchten wir durch Verseifen des schön krystallisirenden Agaricinäthylesters, der einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, zur reinen Säure zu gelangen.

Bei dieser Verseifung zeigte sich aber, dass die Agaricinsäure leicht zersetzt wird, wenn alkoholische Kalilauge darauf einwirkt.

Nach beendigter Verseifung des Esters wurde nämlich aus der Lösung des Kalisalzes durch verdünnte Schwefelsäure eine Säure abgeschieden, die bei 100° zusammensinterte und zwischen 120—130° unscharf schmolz. Schon der unscharfe Schmelzpunkt liess auf ein Säuregemisch schliessen. Es gelang indes, mittelst Chloroform das Säuregemisch zu trennen. Die in Chloroform unlösliche Agaricinsäure zeigte den scharfen Schmelzpunkt 141,5°—142° und krystallisirte in perlmutterglänzenden Blättchen. Zum Beweise, dass hier thatsächlich reine Agaricinsäure vorlag und nicht etwa eine durch das Kochen mit Kalilauge veränderte Säure, wurde die Säure mittelst salzsäurehaltigen Methylalkohols verestert. Der Ester zeigte den Schmelzpunkt des Methylesters der Agaricinsäure; auch ein Gemisch dieses Esters mit dem ursprünglichen zeigte keine Schmelzpunktdepression.

Das in Chloroform leicht lösliche Zersetzungsproduct der Agaricinsäure schmolz bei 70° und zeigte schon äusserlich auffallende Aehnlichkeit mit einer höheren Fettsäure. Die Elementaranalyse und die Titration ergaben, dass hier *Stearinsäure* vorlag, welche Thatsache auch durch den Schmelzpunkt eines Gemisches dieser Säure mit reiner Stearinsäure bestätigt werden konnte.

Ausser der Stearinsäure wurde bei dieser Verseifung Essigsäure erhalten.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass Schmieder ein Gemisch von Agaricinsäure und Stearinsäure in Händen gehabt, dasselbe aber nicht erkannt hat. Seine Darstellungsweise der reinen Agaricinsäure lässt darauf schliessen. Schmieder ver-

suchte die Reindarstellung der Agaricinsäure durch Eintragen einer heissen alkoholischen Lösung der unreinen Säure in eine ebensolche Lösung von Kaliumhydroxyd.

Um festzustellen, ob auch die nicht veresterte reine Agaricinsäure durch alkoholische Kalilauge zerlegt werde, wurde die Säure mit alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohre erhitzt. Hierbei wurde ebenfalls Stearinsäure in erheblicher Menge erhalten.

Die bisherige Annahme, dass das Molekül der Agaricinsäure nur 16 Kohlenstoffatome enthalte, musste nach Auffindung der Stearinsäure als Zersetzungsproduct stark bezweifelt werden. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des Methyl- und Aethylesters der Agaricinsäure erbrachten denn auch den Beweis, dass das Molekulargewicht höher ist. *Die Formel des Agaricinsäuremethylesters ist nicht, wie bisher angenommen wurde, $C_{18}H_{34}O_6$, sondern $C_{25}H_{46}O_7$.* Demgemäss ist die Formel des Aethylesters nicht $C_{20}H_{38}O_5$, sondern $C_{28}H_{52}O_7$.

Daraus ergibt sich ferner, dass die empirische Formel der Agaricinsäure als $C_{22}H_{40}O_7$ angenommen werden muss, und dass sie nicht, wie Jahn^s¹⁰⁾ glaubt, eine zweibasische, sondern eine dreibasische Oxysäure ist. Sowohl die Titration mit Kalilauge, als auch die Analyse des Silbersalzes bestätigen diese Annahme. Ebenso lassen die Analysen der von Jahn^s dargestellten Salze sich ohne Schwierigkeit auf eine dreibasische Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{36}(OH)(COOH)_3$ beziehen.

Zum Nachweis einer Hydroxylgruppe in dem Molekül der Agaricinsäure erwärmten Winzheimer und Siedler die Agaricinsäure mit Essigsäureanhydrid und erhielten angeblich eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 81° , die sich bei längerem Aufbewahren langsam zersetzt. Genauere Angaben über die Darstellung, die dabei gemachten Beobachtungen, sowie die Analyse fehlen.

¹⁰⁾ Arch. d. Pharm. **221**, 260 (1883).

Schmieder erhitzte die Agaricinsäure mit Essigsäureanhydrid im Rohre auf 120° und erhielt eine bei 30° schmelzende, violett gefärbte, amorphe Masse. Die gleiche Beobachtung konnten auch wir machen. Die violette Färbung tritt bereits beim Erwärmen der Agaricinsäure mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade ein, und zwar schon nach 5—10 Minuten. Löst man das Reaktionsgemisch in Aceton, so zeigt sich eine intensive, an das Fluorescein erinnernde grüne Fluorescenz. Die violette Farbe der amorphen Masse ist wenig beständig; die Masse nimmt bald eine braune Farbe an. Ein krystallisirender Körper konnte daraus nicht gewonnen werden. Da auch mit Acetylchlorid kein krystallisirtes Acetylderivat der Agaricinsäure erhalten werden konnte, acetylirten wir den Methylester der Agaricinsäure. Dieses Acetylderivat ist flüssig; es erstarrt amorph bei starker Abkühlung in Eismischung. Eine Reindarstellung des Derivates war nicht möglich, da bei der Destillation Zersetzung eintrat.

Einen besseren Erfolg erzielten wir indes mit der Darstellung des Benzoylagaricinsäuremethylesters,

welcher in farblosen, bei $39—40^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erhältlich ist.

Einen weiteren Beweis dafür, dass das Molekül der Agaricinsäure grösser ist als bisher angenommen, lieferte ein zweites Abbauprodukt derselben. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Agaricinsäure wurde ein bei $55—56^{\circ}$ schmelzender, krystallisirender Körper erhalten, der Fehling'sche Lösung reducirte, sich an Natriumbisulfit binden liess und mit Hydroxylamin ein krystallisirendes, bei $76—77^{\circ}$ schmelzendes Oxim lieferte. Diese Eigenschaften erwiesen den Körper entweder als Aldehyd oder Keton.

Analyse, Schmelzpunkt, Molekulargewichtsbestimmung und Verhalten des Körpers liessen auf das von Krafft¹¹⁾ syn-

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1672.

thetisch dargestellte Heptdecylmethylketon, $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$, schliessen. Zum Vergleiche stellten wir dieses Keton nach Krafft's Vorschrift durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumacetat her. Eine iunige Mischung dieses Ketons mit dem aus der Agaricinsäure gewonnenen zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung; es ist also mit dem von Krafft synthetisch dargestellten identisch.

Dasselbe Keton wurde auch erhalten beim Kochen der Agaricinsäure mit Jodwasserstoffsäure und beim Erhitzen der Agaricinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (20-procentig) im Rohre auf $160-170^{\circ}$, allerdings bei diesen beiden Reactionen in sehr geringer Ausbeute. Ein Zwischenproduct konnte bisher nicht gefasst werden.

Durch die Stellung der Carbonylgruppe in diesem Keton ist auch die Stellung der Hydroxylgruppe der Säure selbst gegeben.

Die vorstehend erörterten Beobachtungen über die Zusammensetzung, die Eigenschaften und das Verhalten der Agaricinsäure finden eine Erklärung und Deutung, wenn man der Agaricinsäure die Constitution einer Citronensäure giebt, in welcher ein Wasserstoffatom durch den normalen gesättigten Rest $C_{16}H_{33}$ substituirt ist.

Nimmt man für die Agaricinsäure den Ausdruck

an, so lässt sich das Entstehen des Ketons

ungezwungen erklären, denn es liegen hier analoge Verhältnisse wie bei der Citronensäure vor. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf diese entsteht zunächst Acetondicarbonsäure und durch Zerfall derselben Aceton. Bei der Agaricinsäure wird in der ersten Phase der Einwirkung eine

substituirte Acetondicarbonsäure und weiterhin unter Kohlendioxydabspaltung das Keton $C_{19}H_{38}O$ gebildet.

Würde man die Formel:

in den Kreis der Discussion ziehen, so wäre hieraus das Entstehen des Ketons:

nicht zwanglos zu erklären.

Eine weitere Analogie zu der Citronensäure zeigt die Agaricinsäure beim Erhitzen.

Wie die Citronensäure beim Erhitzen bekanntlich unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung unter anderem in Citraconsäure übergeht und diese Säure sodann unter weiterer Wasserabspaltung ein Anhydrid liefert, das Citraconsäureanhydrid, so konnte bei der Agaricinsäure eine ganz analoge Beobachtung gemacht werden.

Mit dem Verhalten der Agaricinsäure beim Erhitzen über 100° haben sich nun bereits Jahns, Schmieder und Winzheimer beschäftigt. Sie beobachteten, dass Wasser abgespalten wird und dass bei stärkerem Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus Zersetzung eintritt. Es gelang ihnen nicht, für das über 100° abgespaltene Wasser constante Werthe zu finden. Das bei diesen Versuchen entstandene gelbbraune, amorphe Product, dessen Schmelzpunkt bei circa 30° lag, betrachteten sie als ein Gemisch, bestehend aus Anhydrid und reiner, nicht angegriffener Säure.

Auch uns gelang es nicht, trotz der grössten Vorsichtsmassregeln, constante Zahlen zu erhalten. Es wurde jedoch alsbald erkannt, dass diese Unterschiede ihren Grund nicht allein in der mehr oder weniger vollkommenen Anhydridbildung hatten, sondern auch die Folge der Abspaltung kleiner Mengen Kohlendioxyd waren. Diese Beobachtung führte zu der Ver-

muthung, dass durch Erhitzen leicht eine Carboxylgruppe der Agaricinsäure beseitigt werden konnte. Ein qualitativer Versuch zeigte, dass die Agaricinsäure bereits zwischen 150° und 160° lebhaft CO₂ abspaltet. Die Kohlensäureentwicklung lässt nach einiger Zeit nach und hört nach mehrstündigem Erhitzen vollständig auf. Es konnte festgestellt werden, dass beim Erhitzen der Agaricinsäure über den Schmelzpunkt hinaus eine Carboxylgruppe abgespalten wird.

Nach vielen mühevollen Versuchen wurde schliesslich in dem wasserhaltigen Methylalkohol ein geeignetes Reinigungsmittel für das nach dem Erhitzen verbleibende Product erkannt und dieses in schön krystallisirenden Nadeln isolirt.

Die Analyse ergab, dass hier das Anhydrid einer zweibasischen ungesättigten Säure vorliegt, dass also eine Carboxylgruppe abgespalten und die Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Wasser ausgetreten und an dieser Stelle eine doppelte Bindung entstanden war.

Brom wirkte auf den Körper nicht ein, was wahrscheinlich auf die Anwesenheit der stark negativen Gruppen zurückzuführen ist¹²⁾.

Bei Anwendung der Baeyer'schen Permanganatprobe hingegen wurde ein Tropfen einer alkalischen Permanganatlösung in einer Lösung des Anhydrids momentan entfärbt.

Durch Verseifen des Anhydrids mit 1/2 n-Kalilauge war die Dibasicität des zugehörigen Hydrates nachweisbar. Aus dem Kalisalz liess sich das Säurehydrat nicht gewinnen, es gieng vielmehr sogleich wieder in das sehr beständige Anhydrid über.

Dieses Anhydrid ist wahrscheinlich ein Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid oder, auf die Citraconsäure bezogen, ein α-Methyl-γ-pentadecylcitraconsäureanhydrid,

¹²⁾ Hans Meyer, Analyse und Constitutionserm. org. Verb.

Die Beständigkeit des Anhydrids und das Bestreben des Säurehydrates, im Entstehungsmoment wieder in das Anhydrid überzugehen, sprechen dafür, dass die endständige Carboxylgruppe abgespalten wurde und dass also eine bisubstituirte Maleinsäure vom Verhalten der Pyrocinchonsäure, die ebenfalls nur als Anhydrid existirt, vorliegt.

Für die neue der Agaricinsäure zugeschriebene Constitution spricht auch ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilauge. Die verhältnissmässig leichte Bildung der Stearinsäure schon beim Verseifen des Esters deutet darauf hin, dass das Molekül der Stearinsäure bereits in dem Molekül der Agaricinsäure vorgebildet ist. Die Entstehung der Stearinsäure lässt sich durch das folgende Bild veranschaulichen:

Die für die Agaricinsäure auf Grund vorstehender Ausführungen angenommene Constitutionsformel wird, da sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, vermuthlich optisch activ sein. Es liess sich thatsächlich der Nachweis erbringen, dass die Agaricinsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt. Aus der Drehung der wässrigen Lösung des Natriumsalzes wurde für Agaricinsäure berechnet: $[\alpha]_D^{19} = -8,84^\circ$; aus der Drehung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes: $[\alpha]_D^{18} = -9,82^\circ$ (s. experimentellen Theil).

Experimenteller Theil.

Agaricinsäure.

Die Agaricinsäure krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; sie verliert dieses Krystallwasser sehr schwer nach langem Erhitzen bei 100° .

0,5080 g verloren, bei 100° getrocknet, 0,0292 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	6,09	5,74

I. 0,1736 g Säure, längere Zeit bei 100° getrocknet, gaben 0,4035 CO_2 und 0,1459 H_2O .

II. 0,3365 g Säure, längere Zeit bei 100° getrocknet, gaben 0,78 CO_2 und 0,2882 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$	I.	II.
C	63,40	63,38	63,21
H	9,70	9,42	9,60

Analyse der Agaricinsäure nach Fleury¹³⁾:

	Gefunden
C	63,44
H	9,75

Analysen der Agaricinsäure nach Jahns¹⁴⁾:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	63,45	63,49	63,82
H	9,83	9,93	9,88

Titration der Agaricinsäure mit $\frac{1}{10}$ n-alkoholischer Kalilauge.

0,2906 g Säure, längere Zeit bei 100° getrocknet, verbrauchten 0,1169 KOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$	
KOH	40,46	40,22

¹³⁾ Journ. d. Pharm. et de Chim. **11**, 202.

¹⁴⁾ Arch. d. Pharm. **221**, 260 (1883).

Agaricinsaures Silber.

Das Silbersalz wurde nach Jahns' Vorschrift durch Fällen einer heissen alkoholischen Lösung der Agaricinsäure mit alkoholischer Silbernitratlösung erhalten.

0,1463 g Silbersalz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0638 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{37}O_7Ag_3$	
Ag	43,93	43,6

Jahns¹⁵⁾ fand in dem von ihm dargestellten Silbersalze 43,57 pC. Ag.

Agaricinsäuretrimethylester, $C_{25}H_{46}O_7$.

5 g Agaricinsäure und 25 g nahezu mit Salzsäure gesättigter Methylalkohol wurden zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, darauf der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand mit der fünf-fachen Menge Wasser versetzt, mit Natriumcarbonat neutralisirt und der Ester ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat und Verdampfen des Aethers lässt sich der Ester aus wasserhaltigem Alkohol in Nadeln erhalten. Schmelzp. 63—64°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 pC. der Theorie.

Das Molekulargewicht des Methylesters wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung des Agaricinsäuretrimethylesters.

Lösungsmittel 15 g Benzol. 0,3805 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,1425°, $M = 464$; 0,8425 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,321°, $M = 456$; 1,2815 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,4925°, $M = 452$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{25}H_{46}O_7$	im Mittel
Molgew.	458,46	457

¹⁵⁾ Arch. d. Pharm. **221**, 260 (1883).

0,1593 g gaben 0,3837 CO₂ und 0,1446 H₂O.

	Berechnet für C ₂₅ H ₄₆ O ₇	Gefunden
C	65,50	65,69
H	10,13	10,17

Agaricinsäuretriäthylester, C₂₈H₅₂O₇.

Der Aethylester, in analoger Weise dargestellt wie der Methylester, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 36—37°. Auch sein Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung des Agaricinsäuretriäthylesters.

Lösungsmittel 15 g Benzol. 0,317 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,115°, M = 479; 0,6544 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,2375°, M = 479; 0,9455 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,34°, M = 483.

	Berechnet für C ₂₈ H ₅₂ O ₇	Gefunden im Mittel
Molgew.	500,52	480

I. 0,1660 g gaben 0,4086 CO₂ und 0,1546 H₂O.

II. 0,2517 g „ 0,6186 CO₂ „ 0,2318 H₂O.

	Berechnet für C ₂₈ H ₅₂ O ₇	Gefunden	
		I.	II.
C	67,13	67,13	67,03
H	10,49	10,44	10,32

Acetylagaricinsäuretrimethylester und -triäthylester.

3 g Agaricinsäuretrimethylester wurden mit 3 g trockenem Natriumacetat und 24 g Essigsäureanhydrid vier Stunden lang zum Sieden erhitzt, das Reactionsproduct in Aether gelöst, vom Natriumacetat abfiltrirt, der Aether verdunstet und das Gemisch zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Methylalkohol gekocht. Das Acetylproduct ist flüssig; es erstarrt erst bei starker Abkühlung. Da es sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt, konnte es in völlig reinem Zustande nicht erhalten werden.

Auch der Acetylagicinsäuretriäthylester, welcher analog dem Trimethylester dargestellt wurde, erwies sich als ein flüssiges Product, das nicht unzersetzt destillirt werden konnte. Ein festes Product aber liess sich durch Benzoylirung des Agaricinsäuretrimethylesters gewinnen.

Benzoylagicinsäuretrimethylester, $C_{32}H_{50}O_8$.

1,4 g Agaricinsäuretrimethylester erhitzen wir mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid im Oelbade sechs Stunden auf 170° , befreiten darauf das Erhitzungsproduct von dem überschüssigen Benzoylchlorid durch Schütteln mit 10-procentiger Natronlauge und trennten die bräunliche, in Natronlauge unlösliche Masse durch Filtration von der überschüssigen Natronlauge und dem benzoësauren Natrium. Die ätherische, mit Kaliumcarbonat getrocknete Lösung der bräunlichen Masse hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand von ungefähr 1,2 g einer zähen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Diese löste sich in Alkohol. Auf Zusatz von Wasser entstand in der alkoholischen Lösung eine Trübung, die beim schwachen Erwärmen wieder verschwand. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Benzoylverbindung anfangs in fein vertheilten Tröpfchen ab; erst bei stärkerer Abkühlung in Eis und Reiben mit einem Glasstabe entstanden farblose Krystalle.

Nach viermaligem Umkrystallisiren zeigte die Benzoylverbindung den Schmelzp. $39-40^{\circ}$.

0,1216 g gaben 0,3022 CO_2 und 0,0958 H_2O .

	Berechnet für $C_{32}H_{50}O_8$	Gefunden
C	68,26	67,77
H	8,80	8,83

Verseifung des Agaricinsäuretriäthylesters.

5 g Agaricinsäuretriäthylester werden mit überschüssiger 10-procentiger alkoholischer Kalilauge zwei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht und die abfiltrirten mit

Alkohol gewaschenen Kalisalze durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Hierbei scheidet sich die Säure, die in Wasser fast unlöslich ist, ab. Die mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Säure sinterte schon bei 100° theilweise zusammen und schmolz sehr unscharf zwischen 120 und 130° . Dieser unscharfe Schmelzpunkt liess auf ein Gemisch schliessen, zumal durch Umkrystallisiren ein schärferer Schmelzpunkt nicht erzielt werden konnte. Mittelst Chloroform gelang es, eine Trennung des Säuregemisches zu bewirken.

a. In Chloroform löslicher Theil.

Von Chloroform wurde ungefähr 1 g gelöst. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms blieb ein etwas gelb gefärbter Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen anschoss und bei 70° schmolz. Da die Krystallform und der Schmelzpunkt Stearinsäure vermuthen liessen, wurde eine Probe mit der gleichen Menge reiner Stearinsäure gemischt. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches zeigte keine Depression. Die Analyse und die Titration bestätigten ebenfalls, dass hier Stearinsäure vorlag.

0,1141 g gaben 0,3178 CO_2 und 0,1275 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	
C	75,96	75,96
H	12,78	12,52

Titration mit $\frac{1}{10}$ n-alkoholischer Kalilauge:

0,1884 g Säure verbrauchten 0,0370 g KOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	
KOH	19,77	19,63

b. In Chloroform unlöslicher Theil.

Der in Chloroform unlösliche Theil war reine Agaricinsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisiren bildete sie perl-

mutterglänzende Blättchen und hatte den scharfen Schmelzpunkt 141,5—142°.

0,1736 g Säure, längere Zeit bei 100° getrocknet, gaben 0,4035 CO₂ und 0,1459 H₂O.

	Berechnet für C ₃₂ H ₄₀ O ₇	Gefunden
C	63,40	63,39
H	9,70	9,42

Zum weiteren Beweise der Identität dieser Säure mit der Agaricinsäure wurde sie wieder verestert. Der Ester hatte denselben Schmelzpunkt wie der ursprüngliche; auch ein inniges Gemisch dieses Esters mit dem ursprünglichen zeigte keine Schmelzpunktdepression. Beim Verseifen des Esters war also ein Teil der abgeschiedenen Agaricinsäure unverändert geblieben.

Die alkoholische, nach dem Verseifen des Esters von den ausgeschiedenen Kalisalzen abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft.

Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich noch eine geringe Menge Stearinsäure ab. Die von der Stearinsäure abfiltrirte wässrige saure Lösung wurde der Destillation unterworfen, um etwa entstandene mit Wasserdämpfen flüchtige Säure zu gewinnen; es wurde ungefähr die Hälfte abdestillirt. Das Destillat zeigte saure Reaction und roch schwach nach Essigsäure; es wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und nach der Filtration eingedampft. Auf Zusatz von Silbernitratlösung schied sich aus dem concentrirten Filtrat essigsäures Silber aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gaben 0,0292 g Silbersalz 0,0189 Ag.

	Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ Ag	Gefunden
Ag	64,64	64,72

Aus dem Destillationsrückstande konnte keine weitere Säure isolirt werden.

Der Methylester zeigte beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge dasselbe Verhalten wie der Aethylester.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf reine Agaricinsäure.

2 g Agaricinsäure wurden mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (10-procentiger) neun Stunden im Einschmelzrohre auf 150—160° erhitzt.

Bei dieser Reaction konnten die gleichen Spaltproducte erhalten werden, wie beim Verseifen des Esters der Agaricinsäure mit alkoholischer Kalilauge.

Verhalten der Agaricinsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

10 g Agaricinsäure werden mit 100 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in einem geräumigen Becherglase erwärmt. Die Reaction geht unter lebhafter Gasentwicklung vor sich. Nach fast einstündigem Erwärmen hört die Gasentwicklung auf; es ist eine dunkelbraune Lösung entstanden, die beim Abkühlen in Eis zu einer braunen, schmierigen Masse erstarrt. Sie wird unter Kühlung mit viel Wasser versetzt, wobei ein grünlichgefärbter, fester Körper ausfällt.

Bei den Versuchen, den Körper mit Aether auszuschütteln, wurden ungefähr 25 pC. der angewandten Säure vom Aether gelöst, während der grössere Theil, bestehend aus unzersetzter Agaricinsäure und harzigen Producten, sich in Aether nicht löst. Da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass bei dieser Reaction ein Körper entsteht, der keinen sauren Charakter besitzt wurde die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat geschüttelt um die letzten Spuren von Säure und Wasser zu beseitigen. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine gelbbraune, feste Masse. Diese lieferte nach dem Entfärben ihrer alkoholischen Lösung mit Kohle und mehrmaligem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 55—56°.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Aceton und mit Wasserdämpfen, wenn auch schwer, flüchtig. Er reducirt nach längerem Kochen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Nach mehrtägigem Schütteln der ätherischen Lösung mit concentrirter Natriumbisulfitlösung wird nur sehr wenig Natriumbisulfit gebunden; wenn man die Substanz aber mit Natriumbisulfitlösung im geschlossenen Rohre im Schüttelofen bei 60° längere Zeit schüttelte, so ging der grösste Theil der Substanz in die Natriumbisulfitverbindung über. Es liegt also ein Körper mit Aldehyd- oder Ketoncharakter vor.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel 14,5 g Benzol. 0,1226 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,075°, $M = 294$; 0,2531 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,165°, $M = 254$; 0,5155 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,215°, $M = 304$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{38}O$	im Mittel
Molgew.	282	284

0,0919 g gaben 0,2718 CO_2 und 0,1099 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{38}O$	
C	80,74	80,66
H	13,59	13,49

Oxim des Körpers $C_{19}H_{38}O$.

Zu 1 g Substanz in 10 ccm Alkohol fügt man die berechnete Menge Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat. Nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaction beendet. Die alkoholische Lösung wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltrirt, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgezogen und das Oxim dann aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 76—77°.

0,1250 g gaben 0,3506 CO_2 und 0,1445 H_2O .

0,2126 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 22,5° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{39}NO$	Gefunden
C	76,65	76,49
H	13,24	12,95
N	4,72	4,87

Oxydation des Körpers $C_{19}H_{38}O$ mit Chromsäure.

Der Schmelzpunkt, das Molekulargewicht und die Analyse sowohl des Körpers selbst, als auch des Oxims liessen darauf schliessen, das hier das. von Krafft¹⁶⁾ synthetisch dargestellte Methylheptdecylketon vorliege. Die Oxydation musste dann einerseits Margarinsäure, andererseits Essigsäure liefern.

1 g Substanz wurde mit 4 g Kaliumdichromat und 30 ccm Schwefelsäure (gleiche Theile Säurehydrat und Wasser) versetzt.

Die Reaction trat in der Kälte nur langsam ein; erst beim Erwärmen im Wasserbade bis zum Schmelzpunkt der Substanz wurde sie heftiger, so dass gekühlt werden musste.

Zur Beendigung der Oxydation war ein 30-stündiges Erhitzen des Gemisches zum Sieden erforderlich. Nach dem Erkalten konnte die wässrige Lösung von dem darauf schwimmenden Gemisch, bestehend aus Säure und unzersetztem Keton, durch Filtration getrennt werden.

Zur Trennung der festen Säure von dem nicht angegriffenen Keton lösten wir das Gemisch in ammoniakalischem Alkohol und versetzten die heisse Lösung mit heisser Baryumchloridlösung. Auf Zusatz von Wasser fiel nun sowohl das Keton als auch das Baryumsalz aus. Aus dem abgesaugten getrockneten Gemisch liess sich das Keton leicht durch Ausziehen mit Aether entfernen.

Das Baryumsalz lieferte nach der Zerlegung mit Salzsäure eine Säure, die, aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 56—61° zeigte. Da sich der Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisiren nur wenig änderte und auch die Ana-

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1672.

lysen keine übereinstimmenden Werthe gaben, musste man annehmen, dass die Oxydation nach zwei Richtungen, vermuthlich den Gleichungen:

entsprechend, verlaufen war, dass also ein Gemisch von Stearinsäure und Margarinsäure entstanden war. Eine Trennung der beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation war nicht möglich, da die Substanz nicht ausreichte.

Einwandsfrei liess sich nur die Essigsäure, wie folgt, nachweisen.

Die von der festen Säure und unzersetztem Keton abfiltrirte wässrige Lösung wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, das Destillat mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung schied sich essigsaures Silber ab, das aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde.

0,0526 g Silbersalz gaben 0,034 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	CH_3COOAg	
Ag	64,64	64,63

Da durch die Oxydation die Identität des Ketons mit dem von Krafft¹⁷⁾ synthetisch dargestellten nicht endgültig nachgewiesen werden konnte, stellten wir zum Vergleich das Keton $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ synthetisch dar.

Zu dem Ende unterwarfen wir ein Gemisch von Baryumstearat und Baryumacetat in einer Retorte im Vacuum der trocknen Destillation. Das übergehende Keton wies nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzp. 55—56° auf. Ein inniges Gemisch gleicher Theile dieses Ketons mit dem aus der Agaricinsäure gewonnenen zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung. Hiernach kann die Identität des Krafft'schen Ketons

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1672.

mit dem vorstehend aus der Agaricinsäure erhaltenen Producte behauptet werden.

*Verhalten der Agaricinsäure
beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt.*

Eine gewogene Menge Säure wurde in einem Reagensglase bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff sechs Stunden auf 140° erhitzt. Zur Beobachtung der eventuellen Kohlensäureabspaltung legten wir ein Reagensglas mit Kalkwasser vor; in der That zeigte sich stets eine geringe Menge von Calciumcarbonat an den Wandungen des Einleitungsrohres und am Boden der Kalkwasservorlage. Wasser wurde bei diesen Versuchen reichlich abgespalten.

Es entsteht hierbei wahrscheinlich das folgende Anhydrid:

Das Anhydrid ist amorph.

I. 0,2874 g lufttrockne Säure verloren 0,0369 H₂O.

II. 0,3434 g lufttrockne Säure „ 0,0450 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
Verlust an H ₂ O	14,22	12,83	13,10

0,1203 g gaben 0,3058 CO₂ und 0,1099 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_5$		
C	69,40	69,32
H	9,56	10,24

*Verhalten der Agaricinsäure
beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.*

Eine kleine Menge Agaricinsäure wurde in einem Reagensglase über den Schmelzpunkt erhitzt und gleichzeitig ein langsamer kohlensäurefreier Luftstrom hindurchgesaugt. Die beim

Erhitzen entwickelten Gase leiteten wir in vorgelegtes Kalkwasser. Zwischen 155° und 160° trat eine reichliche Abscheidung von Calciumcarbonat ein. Bei stärkerem und längerem Erhitzen liess die Kohlensäureentwicklung nach und hörte schliesslich vollständig auf.

Zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure wurde in einem Reagensrohre lufttrockne Agaricinsäure im Metallbade (Thermometer im Bade) erhitzt. Die Kohlensäure trat, nachdem sie vorher ein Chlorcalciumrohr passirt hatte, in einen gewogenen Kaliapparat. Gleichzeitig wurde durch die ganze Apparatur ein langsamer kohlensäure- und wasserfreier Luftstrom gesaugt.

- I. 0,6532 g Agaricinsäure gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 180° 0,0596 CO_2 .
- II. 0,8872 g Agaricinsäure gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 180° 0,081 CO_2 .
- III. 0,7109 g Agaricinsäure gaben nach vierstündigem Erhitzen auf 180° 0,0649 CO_2 .

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
CO_2	9,92	9,12	9,13	9,12

Das Erhitzungsproduct bildete nach dem Erkalten eine gelbbraune, wachsartige Masse; sie schmolz bei circa 30° . Diese wurde mit kaltem Methylalkohol digerirt. Hierbei ging fast alles bis auf eine kleine Menge brauner, harziger Substanz in Lösung. Die stark verdünnte gelbe Lösung wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine schwache Trübung bestehen blieb. Darauf wurde auf dem Wasserbade die trübe Lösung bis zur Klärung erwärmt und mittelst eines eingestellten Thermometers darauf geachtet, dass die Temperatur hierbei nicht über 25° stieg. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Lösung gelbe, amorphe, niedrigschmelzende Flocken ab. Diese wurden abfiltrirt und das klare Filtrat wieder mit Wasser versetzt. Nachdem der methylalkoholischen Lösung im ganzen ungefähr 15 pC. Wasser zugefügt waren, war die Lösung farb-

los. Jetzt schied sich ein schön krystallisirender Körper ab, der bei 35—36° schmolz. Es konnten auf diese Weise ungefähr 30 pC. der amorphen Masse krystallinisch gewonnen werden.

I. 0,2289 g gaben 0,6300 CO₂ und 0,2200 H₂O.

II. 0,0945 g „ 0,2603 CO₂ „ 0,0915 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₃₆ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	74,92	75,06	75,12
H	10,71	10,77	10,85

Titration des Körpers C₂₁H₃₆O₃ mit 1/2 n-alkoholischer Kalilauge.

Die Annahme, dass hier das Anhydrid einer zweibasischen Säure vorliege, wurde durch die Titration mit alkoholischer Kalilauge bestätigt. Bei der Titration mit 1/10 n-alkoholischer Kalilauge in der Kälte verbrauchten wir nur etwas mehr als die Hälfte des berechneten Alkalis, während beim Erwärmen mehr verbraucht wurde. Wir verseiften das Product deshalb bei einem zweiten Versuche mit 1/2 n-alkoholischer Kalilauge in geringem Ueberschuss auf dem Wasserbade und titrirten den Ueberschuss zurück.

0,6464 g gaben 0,2148 KOH.

	Berechnet für C ₂₁ H ₃₆ O ₃	Gefunden
KOH	33,40	33,23

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des neutralen Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure ging das Säurehydrat sofort wieder in das Anhydrid vom Schmelzp. 35—36° über.

Einwirkung von Brom auf das Anhydrid C₂₁H₃₆O₃.

Eine kleine Menge Anhydrid wurde in Chloroform gelöst und ein Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform hinzugefügt. Eine Entfärbung der Bromlösung trat weder in der Kälte noch beim Erwärmen im Wasserbade ein.

Permanganatreaction nach von Baeyer¹⁸⁾.

Eine kleine Menge des Anhydrids wurde in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, der etwas Natriumcarbonatlösung zugesetzt war, hinzugefügt. Es trat ein momentaner Farbenumschlag in kaffeebraun und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ein. Zum Vergleiche wurde eine gleiche Menge reinen Alkohols ebenfalls mit einem Tropfen dieser Kaliumpermanganatlösung versetzt. Der Farbenumschlag trat nur sehr langsam ein.

Optische Activität der Agaricinsäure.

Die Agaricinsäure ist optisch activ; sie dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Bei Verwendung von Lösungen der reinen Säure und des Esters ist in Folge der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in den üblichen Lösungsmitteln die Drehung so schwach, dass sie mit Sicherheit nicht bestimmt werden kann. Von Alkalisalzen der Säure lassen sich indes circa zehnprocentige wässrige Lösungen herstellen. Zwecks Bereitung derartiger Lösungen muss die Säure mit etwas Wasser durchfeuchtet werden, um mit Alkali eine schnellere Lösung zu erzielen und ein Anhaften der Säure an die Gefässwandung nach Möglichkeit zu verhindern.

a. Optische Drehung des Natriumsalzes.

Es wurde eine Lösung mit der berechneten Menge n-NaOH (auf ein Mol. Säure drei Mol. NaOH) hergestellt, welche 12,41 pC. Agaricinsäure enthielt. Specifisches Gewicht der Lösung 1,032. Die Drehung betrug bei 19° im 2 dcm-Rohre bei Natriumlicht — 2,26°. Daraus berechnet sich für Agaricinsäure bei Gegenwart von drei Mol. NaOH $[\alpha]_D^{19} = -8,84^\circ$.

b. Optische Drehung des Kaliumsalzes.

Die mit n-KOH hergestellte Lösung (auf ein Mol. Säure drei Mol. KOH) enthielt 9,84 pC. Agaricinsäure. Specifisches

¹⁸⁾ Diese Annalen **245**, 146 (1888).

Gewicht der Lösung 1,0357. Die Drehung betrug bei 18° im 2 dm-Rohre bei Natriumlicht -2° . Daraus berechnet sich für Agaricinsäure bei Gegenwart von drei Mol. KOH

$$[\alpha]_D^{18} = -9,82^{\circ}.$$

Ergebnisse der Arbeit.

1) Die von Jahns aufgestellte und bisher für zutreffend gehaltene Formel der Agaricinsäure, $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$, besteht nicht zu Recht.

2) Als Formel für die Agaricinsäure wird

aufgestellt.

3) Die Agaricinsäure ist eine dreibasische Oxysäure: $C_{19}H_{36}(OH)(COOH)_3$. Sie ist optisch activ und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

4) Beim Erhitzen der Agaricinsäure über den Schmelzpunkt hinaus werden Kohlensäure und Wasser abgespalten, und es entsteht das Anhydrid einer anscheinend ungesättigten zweibasischen Säure: $C_{21}H_{36}O_3$.

5) Beim Behandeln der Agaricinsäure mit alkoholischer Kalilauge wird unter anderem Stearinsäure abgespalten.

6) Durch Behandeln der Agaricinsäure mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme bildet sich das von Krafft auf anderem Wege gewonnene Methylheptdecylketon:

7) Das vorstehend gekennzeichnete Verhalten der Agaricinsäure deutet mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass die Säure ein Homologes der Citronensäure von der Constitution:

darstellt.

8) Dem durch Kohlensäure- und Wasserabspaltung entstandenen Producte ist dann eine dem aus der Citronensäure erhältlichen Citraconsäureanhydrid analoge Constitutionsformel:

zuzuschreiben.