

(Siedepunkt 105°) betrachten lassen, so entspricht der gewöhnlichen Rechtssäure aller Wahrscheinlichkeit nach der zweite Kohlenwasserstoff.

Dagegen dürften die *inactiven Modificationen* als isomere *Tetrahydroisoxyloldicarbonensäuren* $C_8H_8(CH_3)_2(CO_2H)_2$ aufzufassen sein; letztere müssen als Substitute des Hexahydrobenzols (Benzols; s. vorhergehende Abhandlung) in ihrem Verhalten *Bayer's Hydromellithsäuren* und der Hexahydroptalsäure nahe stehen. Mit dem Studium der *inactiven Camphersäuren* und des Kohlenwasserstoffs von *Moitessier* bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Ueber eine neue in der Natur vorkommende
organische Säure;
von *C. Stahlschmidt*.

(Eingelaufen den 1. April 1877.)

Die neue Säure, welche ich aufgefunden habe, findet sich im freien Zustande in Pilzen oder Schwämmen, die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen und welche zur Familie Polyporus gehören. Trotz vielfacher Bemühungen ist es mir nicht gelungen, die genaue botanische Bezeichnung des Pilzes zu ermitteln. Der berühmte, leider vor einem halben Jahre verstorbene Pilzkenner *Dr. F u c k e l* läßt es unentschieden, welcher Species der Pilz angehört und spricht sich über die ihm gesandten Exemplare folgendermaßen aus :

„Der übersandte Polyporus ist mir neu; vorausgesetzt, daß sich die Farbe an den mir übersandten Exemplaren nicht verändert hat, steht er dem Polyporus purpurascens am nächsten.“

Andere mir befreundete Botaniker finden, daß der Schwamm viele Aehnlichkeit mit Polyporus ignarius, dem sogenannten unechten Feuerschwamm hat.

Daß die Pilzkunde resp. das Bestimmen dieser merkwürdigen Gebilde zu den schwierigsten Aufgaben der Botanik gehört, geht wohl aus dem Ausspruche eines anderen Fachmannes hervor, der sich folgendermaßen äußert: „Ich kenne Niemand, der sich mit der Abtheilung der Polyporeen speciell beschäftigt hat, -und auf die Bestimmung anderer würde ich nicht viel geben“.

Demnach würde es für den Chemiker wenig ermutigend sein, sich auf die Suche nach diesen höchst interessanten Organismen zu begeben, weil wohl ohne Ausnahme die dem Chemiker zu Gebote stehenden botanischen Kenntnisse zur Auffindung nicht hinreichen dürften. Dahingegen besitzen dieselben ohne Weiteres physikalische und vor allen Dingen chemische Eigenschaften, an denen sie sofort von Jedem, auch Nichtchemiker, erkannt werden können.

1) Dieselben wachsen, soweit meine Beobachtungen reichen, nur an kranken und abgestorbenen Eichbäumen, auf deren Rinde, in jeder beliebigen Höhe derselben. Sie sitzen ohne Stengel konsolartig unmittelbar auf der Rinde fest, erreichen eine Größe gleich der einer halben Kaffeetasse und sind somit halbkreisförmig, mit der dickeren Seite der Rinde zugekehrt. Sie sind besonders in feuchtem Zustande weich und lassen sich sehr leicht ablösen.

2) Die Pilze besitzen im trockenen Zustande genau die Farbe des gelben Feuerschwammes oder diejenige des gelben Eisenockers. Bei nassem Wetter also mit Wasser imprägnirt,

geht die Farbe in Braungelb über. Auf der dunklen Eichenrinde zeichnen sich dieselben scharf ab und werden auch in den kleinsten Exemplaren schon von Weitem sehr leicht erkannt.

3) Mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht färbt sich der Pilz durch die ganze Masse prachtvoll tief violett und liefert eine eben solche Lösung, die mit Salzsäure neutralisirt einen ockerartigen Niederschlag der bewussten neuen Säure liefert. Die Reaction ist so scharf und so empfindlich, daß ein linsengroßes Stück des Pilzes genügt, um diesen zu erkennen. Auf diesem Wege möchte es dem Chemiker durch diese einfache chemische Probe leichter gelingen, den richtigen Pilz zu finden, als dem Botaniker, da die Probe im Walde ohne besondere Umstände leicht angestellt werden kann. Einmal den richtigen Pilz erkannt, kann er mit keinem anderen mehr verwechselt werden und habe ich zum Einsammeln derselben ganz gewöhnliche Arbeiter benutzen können, die vorher mit den äußeren Eigenschaften und dem Vorkommen derselben bekannt gemacht worden waren.

Die charakteristische Farbenreaction, welche durch die Bildung des Ammoniumsalzes der neuen Säure entsteht, wenn der Pilz mit verdünntem Ammoniak zusammenkommt, kann möglicher Weise auch auftreten bei gewissen Zersetzungen, die der Pilz erleiden mag, unter Entwicklung von Ammoniak aus den Stickstoffkörpern desselben und würde diese Erscheinung für den Polyporus purpurascens sprechen, da der Name purpurascens das Purpurwerden des Pilzes bezeichnet. Abgesehen aber von der Species des Pilzes, für den ich gerade dieser Eigenschaft wegen ohne alles Bedenken den charakteristischen Namen *P. purpurascens* mir vorzuschlagen gestatte, um so mehr, als in neuen erschienenen Werken über Pilzkunde, so z. B. in dem von Pabst, diese Species gar nicht aufgeführt ist, so

ist es wohl gerechtfertigt, die neue Säure in demselben Polyporsäure zu nennen.

Die Menge der in den Pilzen enthaltenen Polyporsäure ist sehr beträchtlich, ihre Gewinnung eine sehr einfache und ihre Eigenschaften sowohl, als diejenigen ihrer Verbindungen derartige, daß diese Körper zu der interessantesten und schönsten der organischen Chemie gezählt werden dürfen.

Unzweifelhaft ist es dieser Polyporus nicht allein, welcher ein wohl charakterisiertes organisches Individuum erzeugt, sondern bei der Untersuchung anderer Pilze werden höchst wahrscheinlich ähnliche interessante Körper an's Licht gefördert werden, und hoffe ich durch meine Untersuchung den Impuls zum weiteren chemischen Studium dieser so wenig bekannten Pflanzenstoffe gegeben zu haben. Bedenkt man, daß die Pilze sich von fertig gebildeten Pflanzenstoffen ernähren und diese zum Aufbau neuer Verbindungen benutzen, so gleichen sie in ihren Arbeiten, mit ihren einfachen Organen, viel mehr dem Chemiker, seinen Apparaten und den darin vorgenommenen chemischen Arbeiten, als jede andere höher entwickelte Pflanze, und es möchte allein schon vom rein chemischen Standpunkte aus ein Sporn zu finden sein, diesen Gebilden Aufmerksamkeit zu schenken. Dabei zweifle ich nicht daran, daß dieses, bis jetzt meines Wissens so viel wie gar nicht bearbeitete Feld reiche Früchte tragen wird.

Darstellung der Polyporsäure.

Da die Polyporsäure zu den widerstandsfähigsten Körpern gehört, dabei in Wasser total unlöslich ist, so möchte es am zweckmäßigsten sein, das Einsammeln der Pilze zu Anfang Winter vorzunehmen, da alsdann durch den Regen u. s. w. die löslichen Stoffe, wie Eiweiß u. dgl., ausgelaugt und zersetzt sind. Im anderen Falle ist es gut, die Pilze mit destillirtem Wasser mehreremale nach einander auszulaugen. Als-

dann werden dieselben ohne Weiteres mit verdünntem Ammoniak übergossen und damit 24 Stunden in Berührung gelassen. Nach dieser Zeit muß die Flüssigkeit noch schwach nach Ammoniak riechen und müssen die Pilze beim Durchbrechen in der ganzen Masse purpurviolett erscheinen. Die Polyporsäure, welche, wie zu Anfang bemerkt, als solche frei in den Pilzen vorhanden ist, hat sich dadurch in das Ammoniumsalz verwandelt, welches in Wasser leicht löslich ist. Die tief violette Flüssigkeit wird hierauf abgossen, die Pilze abgepresst und wiederholt so lange mit Wasser ausgelaugt, als dieses noch gefärbt wird, resp. die Pilze diese Färbung zeigen. Schliesslich resultirt eine Lösung von polyporsaurem Ammonium und ein eingeschrumpfter faseriger weißer Rückstand. Die erstere wird zur Beseitigung weniger feiner Fasern durch Leinwand geseiht und dann sofort durch einen geringen Ueberschufs von Salzsäure gefällt. Dadurch scheidet sich die Polyporsäure in dicken Flocken von der ihr eigenthümlichen Ockerfarbe ab, welche sich rasch zu Boden setzen. Durch Decantiren und wiederholtes Auswaschen mit destillirtem Wasser, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt wird, welche letztere das vollständige und rasche Absetzen der Säure erleichtert, wird dieselbe gereinigt und von dem Chlorammonium befreit. Hierauf wird die Säure abfiltrirt und auf dem Filter so lange mit reinem Wasser gewaschen, bis Lackmus nicht mehr geröthet wird und die Säure selbst anfängt trübe durch's Filter zu gehen. Durch Umstülpen des ganzen Filterinhaltes auf eine Glasplatte läßt sich das Filter sehr leicht von der dickschlammigen Polyporsäure ablösen. Letztere wird hierauf in ein hohes Becherglas gebracht und durch Zusatz von verdünnter Kalilauge gelöst. Zu dieser Lösung wird nun nach und nach unter Umrühren kalte concentrirteste Kalilauge im Ueberschufs zugesetzt und das Ganze dann mehrere Stunden in Ruhe gelassen. Nach dieser Zeit

hat sich das Kaliumsalz der Polyporsäure vollständig als ein in der Kalilauge unlösliches purpurfarbiges Krystallpulver abgeschieden, während kleine Mengen verunreinigender organischer Substanzen in Lösung erhalten werden. Nach vollständigem Absetzen des Salzes wird die darüber stehende braune Flüssigkeit abgegossen, dann das Krystallmehl auf ein Asbestfilter gebracht, abgesaugt und hierauf mit einer Kalilauge von 1,06 bis 1,10 spezifisches Gewicht so lange gewaschen, bis letztere schwach violett gefärbt abläuft. Man darf dreist das Auswaschen längere Zeit fortsetzen, ohne Verlust befürchten zu müssen; denn erstens ist das Salz in der Decklauge nur sehr wenig löslich, und zweitens kann die Polyporsäure durch Uebersättigen der Lauge mit Salzsäure vollständig aus dieser wieder abgeschieden und auf gleiche Weise wieder in das Kaliumsalz übergeführt werden.

Das trocken abgesaugte Kaliumsalz wird dann schliesslich durch nachfolgendes Auswaschen mit 70 procentigem Alkohol möglichst von der anhängenden Kalilauge befreit und hierauf in kochendem Wasser gelöst. Zur Ueberführung des noch vorhandenen Kaliumhydroxyds in kohlensaures Salz wird Kohlensäure eingeleitet und alsdann zur Krystallisation abgedampft. Das erhaltene polyporsäure Kalium wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und aus dem so resultirenden reinen Kaliumsalz die Polyporsäure durch verdünnte Salzsäure gefällt, abfiltrirt und durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem Chlorkalium vollständig befreit. Die erhaltene Säure wird hierauf zuerst bei niederer Temperatur und schliesslich bei 120° getrocknet.

Bei der beschriebenen Reinigung des mit Kalilauge ausgewaschenen polyporsäuren Kaliums durch Krystallisation wird beim Auflösen und Abdampfen des Salzes durch die freie Kalilauge und das kohlensaure Kalium ein kleiner Theil des polyporsäuren Salzes unter Auftreten von Bittermandelöl-

geruch zersetzt, bei gleichzeitiger Bildung einer sehr leicht in Wasser löslichen Kaliumverbindung. Um dieses zu vermeiden, kann man auch das durch Kalilauge gereinigte Salz in Wasser suspendirt sofort mit Salzsäure zersetzen und die abgeschiedene Polyporsäure nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser anrühren und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Kalilauge in das Kaliumsalz überführen, welches dann nach dem beschriebenen Verfahren auf reine Säure verarbeitet werden kann.

Gehalt der Pilze an Polyporsäure.

11,52 Grm. bei 100° getrockneter Pilze wurden nach dem beschriebenen Verfahren mit verdünntem Ammoniak extrahirt und die filtrirten Lösungen mit Salzsäure gefällt. Die abgeschiedene Polyporsäure wurde auf ein getrocknetes und gewogenes Filter abfiltrirt und darauf bei 120° getrocknet; ihre Menge betrug 5,012 Grm. Der trockene Pilz besteht demnach zu 43,5 pC. aus nahezu reiner Polyporsäure.

Eigenschaften der Polyporsäure.

Dieselbe besitzt die Farbe des Pilzes und ist in Wasser so vollständig unlöslich, dafs die geringste Menge eines löslichen polyporsauren Salzes in Wasser gelöst, durch Salz oder Schwefelsäure noch einen lehmfarbigen Niederschlag der Säure liefert, der die Flüssigkeit gänzlich trübt. Vermöge dieser Eigenschaft können die löslichen polyporsauren Salze in der Alkalimetrie als Indicator dienen, statt der üblichen Farbenveränderung tritt hierbei eine Trübung der Flüssigkeit ein. Auf der absoluten Unlöslichkeit der Säure in Wasser beruht ihre leichte Wiedergewinnung aus allen ihren Verbindungen. Bei der Analyse ihrer Salze werden dieselben durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zersetzt, die Säure abfiltrirt, mit schwach saurem Wasser ausgewaschen und im

Filtrat der Base bestimmt. Auf diese Weise wird jedesmal die Säure vollständig wieder erhalten, so dafs also kein Verlust stattfindet.

Die Säure ist ferner unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und löst sich nur in ganz unbedeutenden Mengen in Chloroform, Amylalkohol und kochendem 95 procentigem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in kleinen schellakfarbigen rhombischen Tafeln, die im getrockneten Zustande lebhaften Bronzeglanz zeigen. In kaltem absolutem Alkohol lösen sich nur Spuren der Säure, doch besitzt trotzdem die Lösung die Farbe des bayrischen Bieres mit einem Stich in's Rothe. Wird eine sehr verdünnte Lösung des Kalisalzes in möglichst starkem heifsem Alkohol mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Säure ebenfalls in kleinen Krystallblättchen von der angegebenen Form aus, welche in der Flüssigkeit ein lebhaftes Flimmern verursachen.

Die Polyporsäure enthält kein Krystallwasser; im getrockneten Zustande wird sie beim Reiben sehr stark electricisch. Sie kann auf 200 bis 220° erhitzt werden, ohne dafs sie an Gewicht verliert oder sich verändert. Bei stärkerem Erhitzen etwas über 300° schmilzt sie zu einer dunklen Flüssigkeit und sublimirt darauf unter theilweiser Zersetzung in dünnen Blättchen, welche unter dem Mikroscope als rhombische Tafeln erscheinen, die sich im Allgemeinen von der aus Alkohol krystallisirten Säure hinsichtlich der Gestalt und Farbe in Nichts unterscheiden. Dabei entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch nach erhitztem oder verbrennendem trockenem Eichenlaube, der wahrscheinlich dem Säuredampf eigenthümlich ist. Nebenbei ist der Geruch nach Bittermandelöl unverkennbar, der besonders deutlich hervortritt, wenn die Säure oder irgend eines ihrer Salze rasch bis zur Zersetzung erhitzt wird.

Zusammensetzung der Polyporsäure.

Die chemische Formel der getrockneten Polyporsäure ist $C_9H_7O_2$, wie aus folgenden analytischen Daten hervorgeht :

1.	0,2245	Grm.	gaben	0,602	CO ₂	und	0,093	H ₂ O.
2.	0,207	"	"	0,560	"	"	0,092	"
3.	0,184	"	"	0,494	"	"	0,0795	"
4.	0,2086	"	"	0,546	"	"	0,080	"
5.	0,2068	"	"	0,556	"	"	0,0891	"
6.	0,2848	"	"	0,7658	"	"	0,1291	"
7.	0,1902	"	"	0,509	"	"	0,0874	"
8.	0,161	"	"	0,4874	"	"	0,0694	"
9.	0,202	"	"	0,5421	"	"	0,0798	"
10.	0,2403	"	"	0,6472	"	"	0,0979	"
11.	0,1265	"	"	0,3397	"	"	0,0549	"

		Gefunden				
	Berechnet	1.	2.	3.	4.	5.
C ₉	73,47	73,14	73,78	73,22	73,12	73,88
H ₇	4,76	4,60	4,93	4,80	4,37	4,78
O ₂	—	—	—	—	—	—

		Gefunden				
	6.	7.	8.	9.	10.	11.
C ₉	73,33	72,98	74,09	73,19	73,45	73,24
H ₇	5,03	5,10	4,77	4,39	4,53	4,82
O ₂	—	—	—	—	—	—

1 bis 7 waren Darstellungen aus verschiedenen Kalisalzen, 8 und 9 solche aus nochmals umkrystallisirten Kalisalzen, 10 war aus reinem Baryumsalz abgeschieden, 11 war reine Säure, nochmals aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Salze der Polyporsäure.

Die Polyporsäure bildet mit sämmtlichen Basen wohlcharacterisirte Salze, von denen sich diejenigen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle besonders auszeichnen. Die leicht löslichen Salze, und es sind die der Alkalimetalle und des Ammoniums, bilden tief purpurviolettfarbige Lösungen, welche in der Farbe von einer concentrirten Lösung des Kaliumperman-

ganats nicht unterschieden werden können. Sämmtliche Salze werden durch stärkere Säuren, selbst durch Essigsäure, bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter vollständiger Abscheidung der Polyporsäure. Beim Kochen der Polyporsäure mit essigsaurem Kalium oder Natrium wird jedoch die Essigsäure ausgetrieben, unter Bildung des polyporsauren Salzes. Mit Ausnahme des Ammoniums Salzes können alle anderen Salze bis 200° und darüber erhitzt werden ohne Zersetzung zu erleiden.

Polyporsaures Kalium, $C_9H_6O_3K + H_2O$. — Die Gewinnung des reinen Salzes ist Eingangs ausführlich beschrieben worden. Dasselbe krystallisirt im monoklinoëdrischen System, genau in der Form des Gypses und zeigt die Flächen $\infty P\infty, \infty P, - P$. Es besitzt eine tiefe, in's Violette stechende Purpurfarbe und zeigt besonders im Sonnenlichte ein Feuer, wie wenige organische Körper.

Ueber Schwefelsäure getrocknet verliert das Salz sein Krystallwasser nicht, im Luftbade bei 120° entweicht dasselbe vollständig.

Die Analyse der verschieden dargestellten Krystallisationen ergab folgende Resultate.

Salz bei 120° getrocknet.

0,1892 Grm. gaben 0,4064 CO_2 und 0,0568 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_6O_3K$	Gefunden
C	58,31	58,56
H	3,24	3,33.

Salz über Schwefelsäure getrocknet

1.	0,557	Grm. gaben	0,049	H_2O .	
2.	0,771	"	"	0,069	"
3.	0,8155	"	"	0,074	" und 0,163 K.
4.	0,4206	"	"	0,035	" " 0,0825 "
5.	0,711	"	"	0,0635	" " 0,137 "
6.	0,664	"	"	0,0597	" " 0,1265 "
7.	0,963	"	"	0,087	" " 0,1848 "

	Berechnet für $C_9H_8O_3K + H_2O$	Gefunden						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
H ₂ O	8,85	8,79	8,94	9,07	8,32	8,98	8,99	9,03
K	19,29	—	—	19,97	19,61	19,27	19,05	19,29.

Bei der Analyse des Salzes wurde die Lösung durch Salzsäure zersetzt, die Polyporsäure abfiltrirt und im Filtrat das Chlorkalium entweder als solches oder als Platindoppelsalz bestimmt.

Polyporsäures Natrium, $C_9H_8O_2Na + H_2O$. — Dasselbe wird erhalten durch Neutralisiren der Säure mit verdünnter Natronlauge und Abdampfen zur Krystallisation. Im Ueberschufs von concentrirter Natronlauge ist es unlöslich und kann auch auf diese Weise gleich dem Kalisalze gewonnen werden. Es krystallisirt in violetten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt es die angegebene Zusammensetzung und verliert sein Krystallwasser erst bei 180°. Zur Analyse wurde es gleich dem Kaliumsalze durch Salzsäure zersetzt und das Chlornatrium bestimmt :

1. 0,318 Grm. gaben 0,03 H₂O und 0,0397 Na.
2. 0,389 " " 0,039 " " 0,0488 "
3. 0,2475 " " — 0,0296 "

	Berechnet für $C_9H_8O_2Na + H_2O$	Gefunden		
		1.	2.	3.
H ₂ O	9,62	9,43	10,02	—
Na	12,30	12,49	12,41	11,96.

Polyporsäures Ammonium, $C_9H_8O_2NH_4 + H_2O$. — Bei der Gewinnung der Polyporsäure aus den Pilzen, wenn solche mit verdünntem Ammoniak übergossen mehrere Stunden stehen bleiben und alsdann abgeprefst werden, erhält man nicht selten das Salz in liniengroßen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems, welche in der Pilzmasse reichlich vertheilt sind. Durch Abdampfen der verdünnten Lösungen des Salzes gelingt es nicht, gute Krystallisationen zu erhalten. Am besten und leichtesten wird das Salz durch Uebersättigen der reinen Säure mit Ammoniak dargestellt. Es scheidet sich

dabei in dem Ueberschufs des Ammoniaks aus und wird deshalb durch Zusatz von wenig kochendem Wasser in Lösung gebracht. Beim Erkalten und längerem Stehen erhält man wohlausgebildete Krystalle von tief dunkelvioletter Farbe und sehr starkem Glanze.

Beim längeren Liegen an der Luft oder unter dem Exsiccator verliert das Salz nicht allein sein Wasser, sondern auch sämtliches Ammoniak und es bleibt die reine Polyporsäure zurück. Dasselbe findet rasch bei einer 100° erreichenden Temperatur statt.

Bei der Analyse wurde das Salz theils durch Salzsäure zersetzt, theils durch Erhitzen bis auf 150°, und die jedesmal erhaltene Säure als solche bestimmt, das Ammonium aber als Platindoppelsalz.

1. 0,191 Grm. gaben 0,154 Säure und 0,019 NH₄.
2. 0,2447 " " 0,0242 Wasser.
3. 0,232 " " 0,188 Säure und 0,024 Wasser.

	Berechnet für C ₉ H ₆ O ₂ NH ₄ + H ₂ O	Gefunden		
		1.	2.	3.
Polyporsäure	80,77	80,63	—	81,03
NH ₄	9,89	9,94	—	—
H ₂ O	9,89	—	9,89	10,34.

In einer nicht gewogenen Menge frisch dargestellten Ammoniumsalzes kamen auf 0,154 Grm. Polyporsäure 0,019 NH₄ oder auf 100 Gewichtstheile Säure 12,34 Gewichtstheile NH₄.

100 Gewichtstheile Säure verlangen der Theorie gemäß 12,24 Gewichtstheile NH₄.

Polyporsäures Baryum, $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{Ba} + 4 \text{H}_2\text{O}$. — Dieses

Salz wird erhalten durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung von Chlorbaryum oder eines anderen löslichen Baryumsalzes mit einer eben solchen Lösung von polyporsäurem Kalium. Es scheidet sich dann das Salz in feinen, zu Büscheln vereinigten pflirsichblüthfarbigen Nadeln aus, welche in kaltem und heißem Wasser schwer löslich sind und durch Waschen mit Wasser

sehr leicht rein erhalten werden können. Bei 120° getrocknet verliert das Salz ohne Farbenänderung 2 Mol. Wasser; die letzten 2 Molecule entweichen erst bei 150 bis 160°.

0,274 Grm. verloren bei 120° 0,02 Wasser = 7,29 pC.

0,380 „ „ ebenso 0,027 „ = 7,10 „

2 Mol. Wasser verlangen einen Verlust von 7,18 pC.

0,311 Grm. verloren bei 160° 0,045 Wasser und gaben 0,0858 Baryum entsprechend 14,47 pC. Wasser und 27,42 pC. Baryum.

0,274 Grm. gaben 0,0764 Baryum = 27,88 pC.

Die Formel mit 4 Mol. Wasser verlangt 14,37 pC. Wasser und 27,34 pC. Baryum.

0,456 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,143 Baryum = 31,58 pC. —

Die Formel verlangt 31,98 pC. Baryum.

Wird das Salz mit 4 Mol. Wasser in siedendes Wasser eingetragen und damit längere Zeit gekocht, so scheidet sich ein schweres, dunkelviolettes oder dunkelstahlblaues Salz in monoklinoëdrischen Octaëdern mit abgestumpften Spitzen ab von der Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} C_9H_6O_2 \\ C_9H_6O_2 \end{matrix} \right\} Ba + 2 H_2O$. Dasselbe ist ebenfalls fast unlöslich in Wasser, besitzt im hohen Grade Metallglanz und verliert sein Krystallwasser erst bei 180° vollständig.

0,213 Grm. gaben 0,0165 Wasser = 7,74 pC. und 0,0617 Baryum = 29,00 pC.

0,426 Grm. gaben 0,126 Baryum = 29,57 pC.

0,511 „ „ 0,1505 „ = 29,45 „

Die Formel verlangt 7,74 pC. Wasser und 29,46 pC. Baryum.

Polyporsäures Strontium, $\left. \begin{matrix} C_9H_6O_2 \\ C_9H_6O_2 \end{matrix} \right\} Sr + 4 H_2O$. — Dieses

Salz wird ganz wie das Baryumsalz durch Fällen einer verdünnten Lösung eines Strontiumsalzes mit einer Lösung des polyporsäuren Kaliums in pfirsichblüthfarbenen, häufig zu Sternen gruppirten Nadeln erhalten, welche in Wasser fast unlöslich sind und durch Waschen leicht rein erhalten werden. Beim Kochen bleibt es unverändert, geht jedoch beim

Trocknen bei 120° rasch in das Salz $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{Sr} + \text{H}_2\text{O}$ über.

Das letzte Molecul Wasser verliert es erst bei 180 bis 200°.

— Bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure verliert das Salz ebenfalls die 3 Mol. Wasser.

0,303 Grm. Salz über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 180°
0,048 Wasser = 15,87 pC.

0,322 Grm. Salz auf gleiche Weise 0,051 Wasser = 15,84 pC.

Die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{Sr} + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 15,94 pC. Wasser.

0,255 Grm. Salz bei 180° getrocknet gaben 0,0593 Strontium
= 23,25 pC.

0,32 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0738 Strontium = 23,06 pC.

Die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{Sr}$ verlangt 23,06 pC.

0,367 Grm. Salz verloren bei 120° 0,046 Wasser = 12,53 pC. und
gaben 0,0702 Strontium = 19,13 pC.

0,502 Grm. anderer Darstellung gaben ebenso 0,061 Wasser
= 12,15 pC. und 0,0955 Strontium = 19,02 pC.

0,3485 Grm. Salz gaben 0,0425 Wasser = 12,19 pC. und 0,0672
Strontium = 19,28 pC.

Für die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{Sr} + 4\text{H}_2\text{O}$ beträgt der Gehalt an Stron-
tium 19,38 pC. und der Verlust dreier Molecul Wasser 11,96 pC.

Polyporsäures Calcium, $\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Wird

wie die beiden vorhergehenden Salze durch Fällen eines löslichen Calciumsalzes mit dem Kaliumsalze der Polyporsäure erhalten. Es bildet feine hellviolette Nadeln, die beim Kochen ohne Aenderung der Zusammensetzung in hellrothe Krystalle des monoklinoëdrischen Systems übergehen. Das Salz ist ebenfalls in kaltem und heißem Wasser sehr schwer löslich. Bei 120° entweichen 2 Mol. Wasser und es bleibt das Salz

$\left. \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ zurück, welches erst bei 180° sein Molecul H_2O verliert.

0,339 Grm. Salz verloren bei 180° 0,046 Wasser = 13,57 pC. und
gaben 0,0368 Calcium = 10,85 pC.

0,3304 Grm. Salz gaben ebenso 0,0444 Wasser = 13,44 pC. und
0,0343 Calcium = 10,38 pC.

Die Formel $\left. \begin{matrix} C_9H_6O_3 \\ C_9H_6O_2 \end{matrix} \right\} Ca + 3H_2O$ verlangt 13,98 pC. Wasser und
10,36 pC. Calcium.

0,300 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,035 Calcium = 11,66 pC.

0,324 " " " " 0,039 " = 12,03 "

Die Formel $\left. \begin{matrix} C_9H_6O_3 \\ C_9H_6O_2 \end{matrix} \right\} Ca$ verlangt 12,04 pC. Calcium.

0,362 Grm. Salz verloren bei 120° 0,035 Wasser = 9,66 pC.

Die Formel verlangt für den Verlust zweier Molecule Wasser
9,33 pC.

Eine beliebige Menge polyporsaures Calcium wurde mit Salzsäure
zersetzt, die Säure abfiltrirt und im Filtrat das Calcium be-
stimmt. Auf 0,1784 Grm. Polyporsäure wurden 0,0243 Cal-
cium erhalten, oder für 100 Gewichtstheile Polyporsäure
13,62 Gewichtstheile Calcium. Der Formel gemäß ver-
langen 100 Gewichtstheile Polyporsäure 13,60 Gewichtstheile
Calcium.

Polyporsaures Magnesium, $\left. \begin{matrix} C_9H_6O_3 \\ C_9H_6O_2 \end{matrix} \right\} Mg + 3H_2O$. —

Durch Fällen eines Magnesiumsalzes mit polyporsauem Kalium
in hellvioletten Nadeln erhalten. Das Salz ist so unlöslich in
Wasser, dafs das polyporsaure Ammonium zur Trennung der
Magnesia von den Alkalien benutzt werden kann. Fällt man
eine nicht zu verdünnte Lösung eines Magnesiumsalzes mit
polyporsauem Ammonium in der Siedehitze, so kann in dem
Filtrat durch phosphorsaures Natron, selbst nach zwölfstün-
digem Stehen, kein Niederschlag von phosphorsauem Ammo-
nium-Magnesium bemerkt werden.

0,372 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 150°
0,0536 Wasser = 14,41 pC.

Die Formel verlangt 14,59 pC.

0,39 Grm. wasserfrei gaben 0,0288 Magnesium = 7,38 pC.

0,3255 " " " 0,0238 " = 7,31 "

0,3565 " " " 0,0266 " = 7,46 "

Die Formel verlangt 7,59 pC.

Bei dem Trocknen verliert das Salz seine violette Farbe und nimmt diejenige des Platinschwamms an. Durch Wasserezusatz oder bei längerem Verweilen an der Luft tritt durch Wasseraufnahme die ursprüngliche Farbe wieder auf.

Polyporsaures Silber, $C_9H_6O_8Ag$. — Dasselbe wird erhalten durch Fällen einer wässerigen Silbernitratlösung mit polyporsaurem Kalium. Es ist ganz unlöslich in Wasser und dem äußeren Ansehen nach von der Polyporsäure nicht zu unterscheiden. Mit Wasser gekocht oder auf 150° erhitzt wird es nicht verändert. Es ist wasserfrei.

0,415 Grm. hinterließen beim Glühen 0,177 Silber = 42,65 pC.

Die Formel verlangt 42,52 pC.

Die anderen Verbindungen der Metalle mit der Polyporsäure besitzen nicht das Interesse der bis jetzt beschriebenen. Sie werden ebenfalls aus den betreffenden Metallsalzen durch Fällen mit polyporsaurem Kalium erhalten und stellen amorphe Niederschläge dar, welche in Wasser gänzlich unlöslich sind.

Polyporsaures Aluminium. — Eine matt violette Verbindung, welche sich bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen zersetzt, unter Abscheidung der Polyporsäure.

Polyporsaures Eisen. — Dem Oxydul entsprechend bildet es einen dunkel grünbraunen flockigen Niederschlag.

Polyporsaures Mangan. — Grauer gallertartiger Niederschlag, beim Erhitzen sich zu Flocken zusammenballend.

Polyporsaures Kobalt. — Schmutzig dunkelbrauner Niederschlag.

Polyporsaures Nickel. — Graugrüner Niederschlag.

Polyporsaures Blei. — Grüner Niederschlag.

Polyporsaures Cadmium. — Schmutzigweißer Niederschlag.

Polyporsaures Zink. — Hellgrüner Niederschlag.

Polyporsaures Kupfer. — Dunkel olivengrüner Niederschlag.

Polyporsaures Quecksilber. — Dem Oxydul entsprechend schmutziggrüner Niederschlag.

Polyporsaures Platin. — Helbgelbbrauner Niederschlag.

Polyporsaurer Methyläther, $C_9H_8O_2 \cdot CH_3$. — Derselbe bildet sich leicht und ohne Nebenproducte, wenn das polyporsaurer Silber mit Jodmethyl mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt oder in geschlossenen Röhren kurze Zeit auf 50 bis 100° erhitzt wird. Es ist in kochendem 95 procentigem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelbrothen Nadeln. Aus warmen concentrirten Lösungen scheidet es sich bei längerem Stehen in der Wärme, also beim langsamen Verdunsten des Alkohols, in prachtvollen, feurig morgenrothen Krystallen des monoklinödrischen Systems von der Gestalt des Kandiszuckers aus, deren Flächen das Licht purpurviolett reflectiren. Die Verbindung schmilzt bei 187° und erstarrt bei 186° (uncorrigirt). Mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak erhitzt wird der Aether zersetzt, unter Rückbildung des betreffenden polyporsaurer Salzes.

0,185 Grm. gaben 0,5008 CO_2 und 0,0948 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_8O_2 \cdot CH_3$	Gefunden
C_{10}	74,58	78,84
H_9	5,59	5,66
O_2	—	—

Polyporsaurer Aethyläther, $C_8H_8O_2 \cdot C_2H_5$. — Derselbe entsteht aus dem polyporsaurer Silber, wenn solches mit Jodäthyl in geschlossenen Gefäßen auf 100° erhitzt wird. Die Bildung geht eben so exact von Statten, wie die der Methylverbindung. Der Aether ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, und krystallisirt aus ersterem in gelben langen

Nadeln, bei weniger starker Concentration in hochorange-rothen Prismen. Unter dem Einflusse des directen Sonnenlichts färbt sich die Verbindung auf der Oberfläche hell bräunlich, ohne dabei einen Gewichtsverlust zu erleiden. Mit Alkalien erhitzt wird sie unter Rückbildung des betreffenden polyporsäuren Salzes ebenfalls zersetzt. Bei 134° uncorrigirt schmilzt der polyporsäure Aethyläther zu einer rothen Flüssigkeit, bei höherer Temperatur findet Verdampfung unter Zersetzung statt.

0,1082 Grm. gaben 0,2985 CO₂ und 0,0617 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₉ · C ₂ H ₅	Gefunden
C ₁₁	75,48	75,24
H ₁₁	6,28	6,34
O ₈	—	—

Acetpolyporsäure, C₉H₆O₉ · C₂H₃O. — Sie entsteht, wenn die Polyporsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150 bis 170° erhitzt wird. Beim Erkalten des Rohrs krystallisirt die Verbindung in glänzenden hochgelben Nadeln. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, jedoch leicht löslich in einem Volumen eines Gemisches von zwei Theilen Eisessig und einem Theil Alkohol. Der Schmelzpunkt der Acetpolyporsäure liegt bei 205° uncorrigirt. Mit verdünnten Alkalien erhitzt wird sie zersetzt, unter Bildung von essigsaurem und polyporsäurem Salz.

0,1198 Grm. gaben 0,3074 CO₂ und 0,0562 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₆ O ₉ · C ₂ H ₃ O	Gefunden
C ₁₁	69,84	69,98
H ₉	4,76	5,21
O ₈	—	—

Verhalten der Polyporsäure gegen concentrirte Salpetersäure.

Wird Polyporsäure in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so wird dieselbe heftig angegriffen und man erhält

eine Lösung, aus welcher Wasser eine in Alkohol lösliche Verbindung ausscheidet. Dieselbe scheint in Krystallen erhalten werden zu können, ist bis jetzt aber noch nicht näher untersucht worden und sollen weitere Notizen darüber später erfolgen.

Verhalten der Polyporsäure zu einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure.

Trägt man Polyporsäure in ein kaltes Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure, so verwandelt sich dieselbe im Verlaufe von mehreren Stunden in eine hellgelbe, in Alkohol lösliche Verbindung. Setzt man zu kochender Salzsäure Polyporsäure und darauf nach und nach chlorsaures Kalium in kleinen Portionen, so findet jedesmal lebhaftere Einwirkung statt, und es scheidet sich nach kurzer Zeit am Boden des Gefäßes ein ölig aussehender Körper ab, welcher beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Wird derselbe mit kaltem Wasser gewaschen, um Säure und Chlorkalium zu entfernen und hierauf mit Wasser gekocht, so löst sich ein Theil desselben auf und scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in schneeweißen federförmigen Krystallen aus. Der noch nicht näher untersuchte Körper löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und scheint demnach eine chlorhaltige Säure zu sein, deren Chlorgehalt zu durchschnittlich 34,5 pC. gefunden wurde.

Der in Wasser unlösliche Theil ist in kochendem starkem Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine zweite Verbindung in langen goldgelben, stark glänzenden dicken Nadeln aus. Die Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers ist so groß, daß der kleinste Krystall desselben in Alkohol gelöst beim Verdunsten desselben vollstän-

dig wieder als gut ausgebildete Nadeln erhalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Kalilauge entwickelt sich der Geruch nach Bittermandelöl und es bildet sich ein dunkelrother, in Alkohol, Aether, Alkalien u. s. w. total unlöslicher und unveränderlicher Körper. Beim Erhitzen wird die gelbe Verbindung, deren Chlorgehalt zu 38,7 pC. gefunden wurde, zersetzt, unter Verbreitung des Geruchs nach Chlorbenzoyl.

In der alkoholischen Mutterlauge der ursprünglichen Lösung befindet sich noch ein drittes Product, welches beim Verdunsten des Alkohols als ein dickes Oel zurückbleibt und wie die ersteren beiden Verbindungen der weiteren Untersuchung noch entgegenseht.

Verhalten der Polyporsäure zu den Alkalien.

Wird das polyporsäure Kalium mit einem Ueberschufs von concentrirter Kalilauge längere Zeit gekocht, so verschwindet die purpurviolette Farbe der Lösung und macht einer gelbrothen Platz, gleichzeitig entwickelt sich der Geruch nach reinem Bittermandelöl, der besonders nach dem Erkalten des lose zugekorkten Kolbens ganz intensiv hervortritt. Gleichzeitig scheiden sich feine farblose Nadeln ab. Bei Zusatz von Salzsäure trübt sich die alkalische Lösung und setzt nach längerem Stehen einen blafsgelben Körper ab, welcher in Alkohol löslich ist und mit Alkalien Verbindungen eingeht. Derselbe ist ebenfalls noch nicht näher untersucht.

Mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird das Kalisalz entfärbt, die farblose Lösung aber an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sofort wieder roth.

Wird das polyporsäure Ammonium mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt sich selbst überlassen, so findet ebenfalls Zersetzung oder Veränderung der Säure statt, wobei die Flüssigkeit blau fluorescirt. Bei höherer Temperatur erleidet das Salz diese Umänderung schneller, unter Bildung eines braunen unlöslichen Körpers.

Verhalten der Polyporsäure zu Zinkstaub bei höherer Temperatur.

15 Grm. polyporsaures Kalium wurden mit Zinkstaub gemengt in einem Verbrennungsrohr zum Glühen erhitzt und die Dämpfe über vorgelegten glühenden Zinkstaub geleitet. Sofort trat der Geruch nach Benzol auf. Das Destillationsproduct, circa 1 CC. betragend, wurde nitriert und das an dem Geruche nicht zu verkennende Nitrobenzol durch Reduction in Anilin übergeführt. Durch Destillation wurde letzteres erhalten und theilweise in salzsaures, andertheils in schwefelsaures Salz übergeführt. Mit beiden Salzen konnten die bekannten Anilinreactionen ganz scharf hervorgebracht werden.

Aus dem Verhalten der Polyporsäure gegen concentrirte Kalilauge in der Siedehitze, dann gegen Zinkstaub geht wohl zur Genüge hervor, dass die Polyporsäure zu den aromatischen Körpern gehört.

Ueber die chemische Constitution der Polyporsäure wage ich jedoch augenblicklich noch keine Ansicht auszusprechen, und ich habe vor der Hand ihre Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_9H_7O_2$ ausgedrückt, weil sich dieselbe direct aus den Analysen der Säure selbst und ihrer Salze ergeben hat.

Ich hoffe recht bald weitere Aufschlüsse über die Polyporsäure und besonders über deren oben kurz erwähnte Umsetzungsproducte mittheilen zu können.

Aachen, den 28. März 1877.
