

Mittheilungen.

132. W. Thörner: Ueber einen in einer *Agaricus*-Art vorkommenden chinonartigen Körper.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Auszeichnen von getrockneten und nachher zerriebenen *Agaricus atrotomentosus*¹⁾ mit Aether erhält man eine prachtvoll weinrothe Flüssigkeit, aus der durch Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers eine dunkelbraune, glänzende Krystallmasse erhalten wird. Das Extrahiren des Schwammes mit frischen Mengen Aether wird so lange fortgesetzt, bis die Abgüsse fast farblos erscheinen. Die Krystallmasse wird dann zur weiteren Reinigung mit Alkali ausgekocht, wodurch der zu beschreibende Körper gelöst wird, die Beimengungen und Unreinigkeiten aber zurückbleiben und nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernt werden können. Die alkalische Lösung wird hierauf mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und die ganze Operation, wenn nöthig, einige Mal wiederholt. Durch Umkrystallisiren des Filtrerrückstandes aus kochendem Alkohol oder besser kochendem Eisessig lässt sich der neue Körper leicht rein erhalten. Er stellt dann dunkelbraune, metallisch glänzenden Blättchen dar, die sich in kochendem Alkohol oder Eisessig mit schön weinrother, in Alkalien mit grüngelber Farbe lösen.

Dieser Farbstoff ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erkalten der essigsauen Lösung krystallisirt er fast vollständig in dunkelbraunem, fächerförmig aneinandergelegten Blättchen wieder aus, die unter dem Mikroskop als gelbe, sehr dünne, scheinbar rhombische Tafeln erscheinen. Aus der alkoholischen Lösung dagegen wird derselbe nach dem Erkalten nur durch Zusatz von Wasser vollständig gefällt. In Alkalien löst sich der Körper mit gelber bis schmutzig grüngelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als gelbbraune, amorphe Masse wieder gefällt. Die Verbindung schmilzt unter Verkohlung erst oberhalb der Thermometergrenze, wobei gelbe Dämpfe und ein unangenehmer brenzlicher Geruch wahrnehmbar sind. Sie sublimirt sehr schwer in mikroskopisch kleinen, gelben Tafeln.

¹⁾ Dieser Schwamm („Sammtfuss“) kommt im Herbste in Tannenwäldchen, besonders gern an alten Strünken, in schönen, bis über 6 Zoll grossen Exemplaren von rothbrauner Farbe und gelblichen Lamellen ziemlich häufig vor.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung dieses Körpers in sehr geringer Menge ein Alkali oder am besten Ammoniak, so nimmt die anfänglich rothe Flüssigkeit eine prachtvoll violette Farbe an, und es krystallisiren beim langsamen Verdunsten unter Entfärbung kleine, grüne Nadeln aus. Diese lösen sich beim Kochen mit verdünntem Alkohol wiederum mit violetter Farbe. Steigert man allmählig den Zusatz von Alkali, so geht die violette Lösung durch dunkelblau, grün in gelb über.

Beim Kochen der alkalischen Lösung mit Zinkstaub unter Abschluss der Luft tritt, wie es scheint, unter Entfärbung der Flüssigkeit Reduction ein. Bei Zutritt der Luft wird jedoch die entstandene Verbindung sofort wieder oxydirt, wie das schnelle Auftreten der ursprünglichen gelbgrünen Farbe beweist. Saures schwefligsaures Kali hingegen wirkt auf den vorliegenden Körper nicht, oder doch nur sehr schwer ein.

Nach den vorstehend beschriebenen Beobachtungen scheint hier ein chinonartiger Körper vorzuliegen.

Die Verbrennungen der bei 110—20° C. getrockneten Verbindung im Sauerstoffstrom ergaben folgende Resultate:

C	64.13	64.37	64.60	64.90 pCt.
H	4.18	4.18	4.32	4.04 -
	C ₁₁ H ₈ O ₄ verlangt		Gefunden in Mittel	
C	64.7 pCt.		64.50 pCt.	
H	3.9	-	4.18	-
O	31.4	-	31.32	-

Um das Vorkommen und die Anzahl der Hydroxyl- resp. Phenolhydroxylgruppen in der neuen Verbindung festzustellen, wurde der Essigsäureäther dargestellt. Derselbe entsteht sehr leicht durch Kochen des Chinons mit der 4—5 fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, oder noch besser bei Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140—50° C. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in gelben Krystallen fast quantitativ aus und kann durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig leicht rein erhalten werden. Er stellt dann kleine, rothgelbe, scheinbar rhombische Tafeln und Blättchen dar und schmilzt bei 238—340° C. zu einer dunkelbraunen, amorphen Masse.

Bei 110—120° C. getrocknet, ergab dieser Körper bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom nachstehende Zahlen:

C	62.62 pCt.	62.71 pCt.
H	4.31 -	4.41 -
	C ₁₁ H ₆ O ₂ (O ₂ C ₂ H ₃) ₂ verlangt	Gefunden in Mittel
C	62.50 pCt.	62.66 pCt.
H	4.16 -	4.36 -
O	33.34 -	32.98

Nach diesen Analysen scheinen in der Verbindung zwei Phenolgruppen zu existiren und demnach ein Dioxychinon: $C_{11}H_6 \cdot O_2 \cdot (OH)_2$ vorzuliegen, welches sich wohl am einfachsten als ein Derivat eines Kohlenwasserstoffs: $C_{11}H_{10}$ auffassen lässt.

Ueber die Natur dieses Kohlenwasserstoffs habe ich jedoch bis jetzt noch keine Beobachtungen anstellen können. Bei der zur Darstellung desselben vorgenommenen Destillation des in Rede stehenden Chinons mit Zinkstaub findet unter Auftritt sehr grosser Mengen Wasserstoff und Abscheidung von Kohle eine tief gehende Zersetzung statt, und es werden nur sehr geringe Mengen eines krystallisirenden Körpers erhalten, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

Dass dieser Farbstoff in seiner ganzen Menge schon als solcher in dem Schwamme enthalten ist, möchte ich bezweifeln. Ich glaube eher annehmen zu dürfen, dass das Chinon fertig gebildet nur an der Oberfläche des Schwammes, besonders im Hute, als färbendes Medium vorkommt, im Innern, im Fleische des Schwammes hingegen noch als ein entsprechendes, farbloses Hydrochinon enthalten ist, welches dann bei der Verarbeitung des Pilzes, bei dem Extrahiren mit Aether u. s. w., durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydirt wird. Versuche, welche ich baldmöglichst in Angriff zu nehmen gedenke, werden hierüber hoffentlich einiges Licht schaffen. Auch die Frage, ob der beschriebene Farbstoff nur dem *Agaricus atrotomentosus* eigenthümlich ist, oder auch noch in anderen Pilzen und Schwammarten vorkommt, werde ich, wenn möglich, zu beantworten suchen.

Auch auf einige andere in den Schwämmen vorkommenden Stoffe habe ich bei diesen Untersuchungen mein Augenmerk gerichtet. So ist es mir gelungen, aus dem beschriebenen Schwamme, sowie auch aus *Ag. bulbosus* (Knollenblätterschwamm) und *Ag. integer* (Speitabling) bis jetzt allerdings nur in geringer Menge schön krystallisirende Platindoppelsalze und hieraus ebenfalls gut krystallisirende salzsaure Salze basischer Körper darzustellen. In dem zuletzt genannten Schwamme fand ich noch in grosser Menge Mannit vor, der durch Krystallform, Schmelzpunkt $165-166^\circ C.$ und Geschmack leicht erkannt werden konnte.

Im grössern Massstabe sollen diese Untersuchungen im kommenden Herbste im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und auch auf andere Schwammarten ausgedehnt werden.

Marburg, den 15. März 1878.