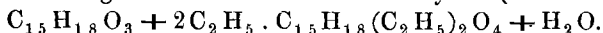


## 457. H. Schiff, aus Turin, 5. November 1876.

Untersuchungen, welche zum Zwecke hatten die chemische Constitution des Santonins aufzuklären, sind 1865 von F. Sestini begonnen, 1873 von diesem gemeinschaftlich mit Cannizzaro wieder aufgenommen und seit 1874 von jedem dieser Chemiker selbstständig weiter gefördert worden.

Das letzte Heft der Gazzette chimica enthält wieder neue Beiträge zur Erweiterung jener Untersuchungen. Eine von Sestini bereits 1865 als Photosantonin beschriebene Substanz, welche erhalten wird indem man eine etwa 2procentige Lösung von Santonin in 65proc. Alkohol 30 bis 40 Tage dem direkten Sonnenlicht aussetzt, wurde jetzt von Sestini als Diäthyläther einer, mit der Santonsäure isomeren Photosantonsäure erkannt, welcher Aether sich direkt durch Einwirkung des Alkohols auf Santonanhydrid (Santonin) bildet:



Lösungen von Santonin in absolutem Alkohol führen nur zu harzartigen Substanzen, welche letzteren sich übrigens auch bei Anwendung wässrigen Alkohols bilden. Die gebildete Verbindung wird aus der Alkohol-Lösung durch Zusatz des 6 bis 8fachen Volums einer 4proc. Lösung von Natriumcarbonat gefällt. Die zuerst milchig erscheinende Flüssigkeit setzt bei niedriger Temperatur nach mehreren Tagen perlmutterglänzende Tafeln ab, welche aus Aether-Alkohol umkrystallirt werden.

Die Verseifung dieses Aethers liefert die Photosantonsäure; aber weit leichter erhält man dieselbe, indem man 7proc. Lösungen von Santonin in 80proc. Essigsäure 30 bis 40 Tage der Insolation aussetzt, dann 5 bis 6 Volume Wassers zusetzt und die gefällte Säure aus Aether-Alkohol krystalliren lässt. Die von der Fällung abfiltrirte Lösung giebt noch eine weitere Menge weniger reiner Säure, wenn man die Essigsäure durch Einlegen von Marmorstücken nahezu neutralisirt.

Santonin, welches in wässriger Essigsäure gelöst, 30 Stunden lang im Dunkeln auf 100° erhitzt wurde, erlitt keine Veränderung.

Wässrige alkalische Santoninlösungen enthalten nach längerer Insolation geringe Mengen von Photosantonsäure, neben viel Harzsubstanz.

Die Photosantonsäure bildet trimetrische Prismen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in heissen und kaum in kaltem Wasser lösen. Die Krystalle enthalten  $C_{15}H_{20}O + H_2O$  und verlieren das Wassermolekül allmählig schon bei 100° Plötzlich und rasch auf etwa 125° bis 130° erhitzt, schmelzen die Krystalle, werden dann unter Wasserverlust wieder fest und die entwässerte Säure schmilzt dann wieder bei 153°. Die entwässerte Säure

ist etwas weniger löslich als die wasserhaltige. Werden Lösungen in vollständig entwässerten Lösungsmitteln bei Abschluss der Luft allmählig verdunstet, so krystallirt die entwässerte Säure in seideglänzenden Nadeln, welche sehr leicht wieder ein Molekül Wasser aufnehmen. Die Lösung der Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und giebt nicht krystallisirbare, auch sehr leicht in Alkohol lösliche Alkalisalze. — Auch die Kalksalze, das Barytsalz und das Silbersalz sind in Wasser sehr löslich, aber krystallisirbar und enthalten mehrere Moleküle Krystallwasser. — Der Diäthyläther kann auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhalten werden; er krystallisirt in grossen, dünnen, bei 67 bis 68° schmelzenden Blättern, welche sich in Salpeter lösen und aus der Lösung bei sofortigem Wasserzusatz sich unverändert abscheiden. Nach einigen Tagen scheidet Wasser aber nur Photosantonsäure ab, welche in dieser Weise sehr rein erhalten wird. — Der nach beiden Methoden dargestellte Methyläther ist ebenfalls krystallinisch, aber noch nicht genauer untersucht. —

Nachdem Sestini die Photosantonsäure als zweibasisch erkannt hatte, suchte S. Cannizzaro zu ermitteln, ob etwa auch die isomere Santonsäure mehr als ein vertretbares Wasserstoffatom enthalte. Santonsäure in Methylalkohol gelöst und bei 100° mit 4 Mol. Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, gab denselben Monomethyläther, welcher auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf Mononatriumsantonat erhalten wird. Das Methylsantonat  $C_{15}H_{19}(CH_3)O_4$  krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen Nadeln und schmilzt bei 86°.

Als Hydrosantonsäure beschreibt S. Cannizzaro ein Wasserstoffadditionsprodukt der Santonsäure, welches als Natriumsalz bei Einwirkung von 5 proc. Natriumamalgam auf Natriumsantonat erhalten wird. Die mittelst Salzsäure abgeschiedene und aus Aether krystallisirte Säure =  $C_{15}H_{22}O_4$  bildet farblose, trimetrische Krystalle, welche bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Während die Santonsäure in alkoholischer Lösung links drehend ist, besitzt die Lösung der Hydrosantonsäure ein Drehungsvermögen für 100 mm. und für den gelben Strahl = 4°.5. Die Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und bildet krystallisirte Salze  $C_{15}H_{21}KO_4 + 2H_2O$  und  $C_{15}H_{21}NaO_4 + 3H_2O$ . — Acetyl- und Benzoyl-Chlorür wirken auf Hydrosantonsäure zugleich wasserentziehend und substituierend. Als:

Acetylhydrosantonid  $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$  und

Benzoylhydrosantonid  $C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_3$

bezeichnet Cannizzaro die hierbei entstehenden, krystallisirten, nicht in Wasser aber in Aether löslichen Verbindungen. Das Acetylderivat schmilzt bei 204°.5, das Benzoylderivat bei 156 bis 157°.

Beide Verbindungen werden von kochendem Wasser nicht zersetzt und das Acetylderivat sogar schwierig auch durch kaustische Alkalien. Mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, geben sie eine Substanz von der Zusammensetzung des Hydrosantonamids  $C_{15}H_{21}(NH_2)O_3$  neben Acetamid oder Benzamin, welche beiden letzteren man durch Waschen mit Aether entfernt. Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Natriumhydrosantonat gibt mit Silbernitrat einen am Lichte sehr leicht veränderlichen, weissen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich Silber ab. Setzt man das Erhitzen etwa eine Stunde lang fort, indem man von Zeit zu Zeit die frei gewordenen Säuren durch Zusatz von Alkali fast neutralisirt und schliesslich so viel Alkali zusetzt, dass das überschüssige Silber als Oxyd abgeschieden wird, so fällt dann Salpetersäure eine Säure, welche als mit der Santonsäure und Photosantonsäure isomer erkannt wurde. Sie wird als Metasantonsäure bezeichnet und krystallisirt aus Aether oder aus Aether-Alkohol in glänzenden Krystallen, welche zwischen 161 und 167° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist, wie die Santonsäure, einbasisch; ihr Silbersalz =  $C_{15}H_{19}AgO_4$ ; die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar. Santonsäure und Metasantonsäure sind krystallographisch und optisch verschieden. Bei Anwendung des gleichen Lösungsmittels ist das spec. Drehungsvermögen nach links bei der Metasantonsäure weit grösser als bei der Santonsäure. Bei dieser Gelegenheit bestätigt Cannizzaro die bereits von anderen Forschern ausführlicher studirte Thatsache, dass dieselbe Substanz, je nach der Verschiedenheit des Lösungsmittels (Benzin, Alkohol, Chloroform), ein verschiedenes spec. Drehungsvermögen besitzt.

G. Struever macht Mittheilungen über krystallographische Bestimmungen, bezüglich der Santonsäure, der Metasantonsäure, der Photosantonsäure, der Hydrosantonsäure, des Natrium- und Kaliumhydrosantonats und des Natriumsantonits (Santonin-Natron) und über einige optische Constanten dieser Verbindungen.

G. Musso (Gazz. chim.) gibt eine Ueberschrift der Arbeiten, welche, bezüglich der Vergleichung der Methoden zur Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalks und mittelst Kupferoxyds in den letzten fünf Jahren veröffentlicht wurden. Hieran schliesst er die Mittheilung einer grösseren Reihe eigener Bestimmungen, wie sie bei der Analyse des festen Rückstandes von Milch, Serum und Käse erzielt worden. Die Verbrennung mit Natronkalk ergibt auch bei diesen Analysen constant ein Deficit an Stickstoff, welches indessen bei den Analysen derselben Substanz nicht immer denselben Bruchtheil des Gesamtstickstoffs ausmacht. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schützenberger über die Zersetzung von Eiweisskörper, be-

spricht der Verfasser, ob die Thatsache, dass bei Zersetzung mittelst Natronkalk ein Theil des Stickstoffs der Eiweisskörper nicht in der Form von Ammoniak auftrate, etwa mit der chemischen Constitution dieser Verbindungen in einem näheren Zusammenhang stehe<sup>1)</sup>).

G. Balbiano hat seine Untersuchungen über optisch verschiedene Amylalkohole im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. In Widerspruch mit Angaben von Backhofen aber in Uebereinstimmung mit solchen von Le-Bel theilt er mit, dass linksdrehender Amylalkohol beim Kochen mit überschüssigem Natronhydrat inaktiv werde, dass aber unter solchen Verhältnissen mit linksdrehenden oder mit inaktivem Alkohol niemals ein rechtsdrehender Alkohol erhalten werde. Die durch diese Operation bewirkte Erhöhung des Siedepunktes auf 133 bis 134<sup>0</sup>, sowie die Wasserabscheidung, erkläre sich aus der Bildung von etwas Diamyloxyd. Letzteres kann durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure abgeschieden werden und aus der zugleich gebildeten Amylschwefelsäure wird das normale Barytsalz des inaktiven Alkohols, sowie dieser selbst mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten.

G. Bertoni (Gazz. chim.) gibt eine Vorschrift zur continuirlichen Darstellung von Aethylnitrat. Das Verfahren ist von dem gewöhnlich in Anwendung kommenden nicht wesentlich verschieden.

Den in meiner letzten Correspondenz erwähnten Beobachtungen über Bildung eines strychninähnlichen Alkaloïds bei der Verschimmelung des Maismehles, fügt der ursprüngliche Entdecker C. Lombroso einige Bemerkungen bei, welche sich auf die Umstände unter welchen jene Zersetzung beobachtet wird bezieht und die physiolog. Wirkungen jener Zersetzungsprodukte betreffen (Gazz. chim.).

F. Sestini und G. Del Torre veröffentlichen eine Analyse der acqua marcia, eines der wichtigsten Quellenstränge der wasserreichen italienischen Hauptstadt, und vergleichen ihre Analyse mit einer im Jahre 1871 von G. Camphell ausgeführten.

<sup>1)</sup> Das bei Verbrennung mit Natronkalk beobachtete Stickstoffdeficit scheint viele Chemiker wieder auf die Dumas'sche Methode zurückzuführen und ein Apparat, welcher die mit dieser Methode verbundenen Operation vereinfacht, ist soeben von K. Zulkowsky in den Annalen der Chemie 182, p. 296 beschrieben worden. Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit auf einen azotometrischen Apparat aufmerksam zu machen, welchen ich vor acht Jahren in der Zeitschrift für analyt. Chem. VII, p. 430 beschrieben habe. Auf gleichem Principe beruhend, erscheint das von mir angegebene Azotometer in seiner Zusammensetzung und Handhabung weit einfacher und, bezüglich der Beseitigung der bekannten und öfters gerügten Uebelstände, vielleicht auch wirksamer. — Dass Zulkowsky ein über concentrirter Kalilauge abgeschlossenes Gasvolum auch für die Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur zu corrigiren vorschlägt, scheint auf einem Irrthum zu beruhen.