

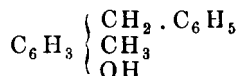
gleichen Menge Ammoniumnitrat vermischt und die Masse anzündet. In 15 — 20 Minuten soll das Mehl völlig weiss gebrannt sein. Ein Aschenverlust tritt bei vorsichtigem Operiren nicht ein.

532. H. Schiff, aus Turin, 4. November 1878.

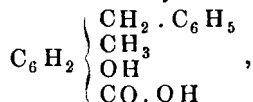
In einigen Bemerkungen über Cymol und über Cuminsäurederivate macht E. Paternò (Gazz. chim.) auf früher gemeinschaftlich mit Spica ausgeführte Arbeiten aufmerksam und stellt Belege zusammen dafür, dass die Cuminverbindungen als Isopropylderivate aufzufassen seien. Die Identität sämtlicher bis jetzt bekannter Cymole sei noch nicht hinlänglich erwiesen, und namentlich für Cymol aus Kümmelöl, aus Cuminalkohol und aus Terpentinöl seien die Derivate noch vergleichend zu studiren. — Im Natriumcymolsulfat hat Paternò constant nur 3 H₂O gefunden. Das von Jacobsen beschriebene Salz mit 5 H₂O sei nicht völlig trocken gewesen.

L. Cresti (Gazz. chim.) beschreibt einen Thermoregulator für Luftbäder, welcher, auf bekannten Principien beruhend, sich in der Form von anderen derartigen Apparaten unterscheidet. Ein grösserer, gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Luftthermometer und regulirt ausserhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufluss, welche ähnlich der bekannten Bunsen'schen construiert ist. Eine gut ausgeführte Zeichnung ist beigegeben.

E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) haben das Benzylkresol



erhalten, indem sie gleiche Theile von Parakresol und Benzylchlorür, in Gegenwart von Zinkspähnen, aufeinander einwirken liessen. Bei Atmosphärendruck destillirt, zersetzt es sich, aber bei 40mm Druck geht es bei 240° über und stellt dann ein gelbliches Oel dar, welches auch bei — 20° nicht erstarret. Es hat schwachen Phenolgeruch und ist kaum in Wasser löslich. — Das Acetylderivat, mittelst Chloracetyl bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 40mm Druck bei 245° siedet. Das Benzylkresol führt, bei 135—140° mit Natrium und Kohlensäure behandelt, zu einer Benzylkresotinsäure



welche in kleinen, bei 164—166° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Zugleich scheint etwas Kresotinsäure zu entstehen.

Arachinsäure vom Schmelzpunkt 77° löst sich nach G. Tassinari (Gazz. chim.) unverändert in kalter Schwefelsäure. — Kaliumarachinat liefert, am Rückflusskühler mit der berechneten Menge von Chloracetyl behandelt, Arachinacetanhydrid $C_2H_3(C_{20}H_{39}O)O_2$ in farblosen Schuppen, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. Aus Aether krystallisirt, schmelzen sie bei 60° . Das entsprechende Valerylderivat schmilzt bei 68° . — Arachylchlorür $C_{20}H_{39}O.Cl$ wurde aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorchlorür dargestellt. Aus Chloroform und dann aus Aether krystallisirt, bildet es seideglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt $66-67^{\circ}$, welche sehr leicht zersetzbar sind und sich nicht zur Darstellung anderer Derivate eignen. Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure greifen die Arachinsäure in der Kälte nicht an und beim Erwärmen erfolgt Oxydation. Eine Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$ wurde indessen erhalten, indem ein feinpulveriges Gemisch von Arachinsäure und Salpeter unter guter Abkühlung mit Schwefelsäure behandelt wurde. Nach 24 Stunden wurde die Masse schwach erwärmt und langsam in kaltes Wasser gegossen. Die sich abscheidende Verbindung ist wenig in kaltem Alkohol löslich, leicht dagegen in Aether; mehrmals aus Alkohol abgeschieden, schmilzt sie bei 70° . Durch Zinnchlorür wird sie in eine bei 59° schmelzende Amidoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ übergeführt. Letztere ist wenig in Aether, mehr in Alkohol löslich. Verbindungen mit Säuren oder mit Metallen konnten nicht erhalten werden.

Cannizzaro und Carnelutti (Gazz. chim.) haben bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor neben einem Kohlenwasserstoff, zwei Isomere des Santonins erhalten. Das Eine, bereits 1874 als Metasantonin beschrieben, krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 160° schmelzen und ein bei 212° schmelzendes, in glänzenden Nadeln anschliessendes Bromderivat $C_{15}H_{17}BrO_3$ bilden. Das andere Metasantonin krystallisirt in harten, bei 136° schmelzenden Prismen, welche mechanisch von der zugleich entstehenden, isomeren Verbindung getrennt werden. Das isomere Bromderivat bildet kleine, bei 114° schmelzende Krystalle. Beide Metasantonine werden durch concentrirte Säuren, Acetanhydrid, Chloracetyl oder Chlorphosphor nicht angegriffen. Sie haben verschiedene Krystallform aber gleiches Drehungsvermögen nach rechts.

Zwei weitere Isomere des Santonins sind von Cannizzaro und Valente (Gazz. chim.) erhalten worden, indem sie Santonsäure mit Eisessig erhitzen. Wird nach dem Abdestilliren der Essigsäure der Rückstand auf 180° erhitzt, so liefert er das bei 127° schmelzende Santonid, erhitzt man aber bis auf 260° , so entsteht das bei 110° schmelzende Parasantonid. Beide werden weder durch Acetanhydrid noch durch Chlorphosphor angegriffen. Beide sind linksdrehend, das Santonid aber stärker als das Parasantonid. Sie haben verschiedene

Krystallform. Mit kochender Kalilauge liefert das Santonid die Metasantonsäure, das Parasantonid dagegen die Parasantonsäure. — Wird die bereits 1876 beschriebene Hydrosantonsäure 4 Stunden lang mit Eisessig auf 140—150° erhitzt, so entsteht das bei 155—156° schmelzende Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$, welches mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wieder Hydrosantonsäure liefert.

Vom Santonin ausgehend, sind bis jetzt durch Addition der Elemente des Wassers fünf Säuren $C_{15}H_{20}O_4$ erhalten worden. Zunächst die zweibasische Photosantonsäure (Sestini 1874) und ferner die einbasischen Verbindungen: Santoninsäure (Hesse 1873), Santonsäure (Hvoslef 1863, Cannizzaro und Sestini 1873), Metasantonsäure (Cannizzaro 1876) und Parasantonsäure.

Die Metasantonsäure ist nun von Cannizzaro und Valente auch durch Kochen des obigen Santonids mit Kalilauge und ferner durch Erhitzen von Santonsäure auf 290—295° erhalten worden. Bei dieser Temperatur und bei 43—52 mm Druck destillirt dieselbe zum Theil über. Mit Chloracetyl oder Phosphorchlorür giebt sie das Metasantonylchlorür $C_{15}H_{19}O_3Cl$, welches aus Aether in bei 139° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Methylmetasantonat bildet grosse, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 102°.

Aus dem Parasantonid entsteht mittelst Kalilauge oder Salzsäure die Parasantonsäure, eine energische Säure, deren Salze indessen nicht leicht krystallisirt zu erhalten sind. Das analysirte Barytsalz enthält $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$. Der Methyl- und Aethyläther sind wohl krystallisirte Verbindungen. Ersterer schmilzt bei 183—184°; letzterer bei 172°. Mit Chloracetyl oder Phosphorchlorür liefert die Parasantonsäure kein Chlorür, sondern wiederum Parasantonid. — Es kann hier auf diese zahlreichen Santoninderivate nur hingewiesen werden. Bezüglich der Einzelheiten über Darstellung und Reinigung der Verbindungen ist die betreffende Abhandlung nachzusehen. Für die Beurtheilung der Constitution dieser Körper ist bis jetzt noch kein Anhaltspunkt gewonnen worden.

G. Strüver (Gazz. chim.) giebt ein vergleichendes krystallographisches und optisches Studium der vorerwähnten und noch anderer Derivate des Santonins. Derselbe veröffentlicht ferner seine Messungen der Weinsäure aus *Zeora sordida* im Vergleich mit der von Salkowski aus *Usnea barbata* dargestellten Säure und versinnlicht seine Befunde durch gut ausgeführte Zeichnungen.

R. Panebianco (Gazz. chim.) hat die folgenden Verbindungen dargestellt und unter Strüver's Leitung krystallographisch und optisch untersucht. Benzylsantonat $C_{15}H_{19}(C_7H_7)O_4$ aus Chlorbenzyl und Kaliumsantonat; Schmelzpunkt 84.3° (corr.). Tribenzylamin und sein Chlorhydrat (Schmelzp. 208°), Chloroplatinat, Nitrat (schmilzt mit Zersetzung bei 120°) und Sulfat (ebenso bei 106—107°); ferner den

Tribenzylaminalaun $(\text{SO}_4)_4 \text{Al}_2 (\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N})_2 + 24\text{H}_2\text{O}$, welcher gegen 110° im Krystallwasser schmilzt und sich gegen 120° zersetzt. Auch hier sind Zeichnungen beigegeben.

Die bereits früher (diese Berichte XI, 1693) erwähnten Untersuchungen von L. Balbiano über α -Isochlorbuttersäure sind im letzten Heft der Gazz. chim. ausführlicher mitgetheilt.

Auf eine längere Mittheilung von E. Pollacci (Gazz. chim.) über das Gypsen des Mostes, dessen Einfluss auf die Gährung und über die Eigenschaften und Bestandtheile des in dieser Weise erzeugten Weines kann hier nur hingewiesen werden.

In einer früheren Correspondenz (XI, 346) habe ich über eine Angabe von P. Freda berichtet, welcher bei Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure eine neue krystallisirte Verbindung erhalten haben wollte. Ich habe daselbst mitgetheilt, welche Gemengtheile ich in jener ziemlich gemischten Substanz aufgefunden hatte und hielt es für wahrscheinlich, dass ein Theil der Angaben von Freda sich wohl auf unveränderte Gallussäure beziehen möchten. Diese Vermuthung ist jetzt von Freda selbst (Gazz. chim.) bestätigt worden. Er gesteht nun auch zu, dass in der besagten Reaction sich eine Verbindung bildet, welche die charakteristischen Reactionen der Gerbsäure besitzt, und dass relativ kleine Mengen von Arsensäure zu dieser Umwandlung hinreichend sind. Aber insofern weicht er von meinen Resultaten ab, als er angiebt, nach Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff nur wieder Gallussäure erhalten zu haben, sei es, dass er wässrige oder weingeistige, mehr oder weniger concentrirte Lösungen und kleinere oder grössere Mengen von Arsensäure anwandte. Die Gerbsäuresubstanz hat er ferner durch Ausfällen mit concentrirter Salzsäure nur als arsensäurehaltige, leimartig zusammenbackende, in Wasser sehr lösliche, beim Trocknen sich röthende Masse erhalten können, in welcher auf 45.8 pCt. C noch 8—8.6 pCt. As gefunden wurden. Näheres über diese Substanz ist nicht angegeben, und es ist vorerst unbestimmt gelassen, ob sie als eine wohlcharakterisirte Verbindung aufzufassen sei¹⁾.

¹⁾ In den letzten Wochen habe ich mehrfach Versuche angestellt, um Bedingungen aufzufinden, unter welchen Gallussäure durch Arsensäure entweder gar nicht oder doch in anderer Weise umgewandelt würde, als ich dies früher angegeben habe. Bis heute kann ich jedoch noch keine bestimmte Ansicht darüber äussern, in welchem Umstand etwa die oben erwähnte Angabe einer totalen Rückbildung der bereits umgewandelten Gallussäure begründet sein möchte. In allen meinen letzthin ausgeführten Versuchen habe ich nach bis zum Uebermass fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff und nach allmählicher Abscheidung der nicht umgewandelten und der etwa zurückgebildeten Gallussäure, immer wieder jene schon von J. Löwe beobachtete und später von mir genauer untersuchte Verbindung erhalten, welche in jeder Beziehung die charakteristischen Eigenschaften und das chemische Verhalten der Gerbsäure besitzt. — Zieht man von der oben erwähnten Arsen enthaltenden Substanz den Arsengehalt als Arsensäure ab, so bleibt eine

Eine mehr statistisch gehaltene, kurze Uebersicht der in den letzten 12 Jahren im klinischen Laboratorium des Hospitals von Florenz ausgeführten Analysen von Harn, Concretionen, Blut, pathologischen Secreten etc. ist von G. Roster veröffentlicht worden.

Schliesslich mögen hier noch zwei Abhandlungen von G. Briosi über Traubenfäule (Atti dei Lincei Ser. 3, Vol. I) und über die gumöse Entartung der Orangen (dasselbst Vol. II) nur als Literaturnachweis für Agrikulturchemiker erwähnt werden.

533. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hubert Grouven in Leipzig. Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore und Grünlandsmoore. (D. P. No. 2709, v. 13. März 1878.) Die Moormasse (welche bis zu 3.8 pCt. N enthält) wird auf einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt gebracht, auf 100° erwärmt und mit 10 pCt. Wiesenkalk vermischt. Diese Masse kommt sodann in die „Ciniröfen“, welche zu deren Aufnahme Cylinder enthält. Oben sind die Oefen geschlossen, unten zum Abzug der Dämpfe und Entfernung der Asche offen. Letztere fällt in ein Bassin mit Wasser, welches zugleich einen hydraulischen Abschluss gegen die atmosphärische Luft bildet. Die Cylinder ragen etwas über den Ofen hinaus, um eine leichte Füllung zu ermöglichen. Die abziehenden Gase und Dämpfe werden durch eine stark erhitze, poröse Masse geleitet, welche aus Moor, Wiesenkreide und Töpferthon hergestellt und in die Form von Drainröhren gepresst ist. Der Kalkgehalt derselben muss zur Erzielung der grössten Wirkung 47 bis 50 pCt. betragen. Die Masse kommt in Cylinder, und der dieselben enthaltenden Ofen ist ähnlich wie der „Cinirofen“ gestaltet und gegen Luftzutritt gesichert. Wenn die Gase diese „Contactmasse“ durchstreichen, so wird einmal das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff mit dem in jenen enthaltenen Kohlenstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, sodann der organisch gebundene Stickstoff in kohlen-saures Ammoniak umgewandelt. Beim Austreten aus dem „Ammoniumofen“ werden die Gase mittelst eines Exhaustors durch einen Kühlapparat gesogen, wo sich zwei Drittel des Ammoniumcarbonats in Wasser condensiren. Die Lösung desselben wird mit Gyps digerirt um schwefelsaures Ammoniak zu bilden. Das letzte Drittel Ammoniumcarbonat wird gewonnen, indem die Gase bei einer Temperatur von etwa 40° durch Cylinder streichen,

Verbindung mit 52.2 bis 52.6 pCt. C zurück, also von der Zusammensetzung der Digallussäure, welche 52.2 pCt. C verlangt. — Was meine neuerdings bezüglich der Umwandlung der Gallussäure angestellten Versuche betrifft, so werde ich, nach Vervollständigung derselben, später an einem anderen Orte ausführlicher darauf zurückkommen.

H. S.