

**406. G. Goldschmiedt und E. Hepp: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe.**

(Eingegangen am 23. December.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> hat der Eine von uns mitgeteilt, dass bei Destillation von Diphenyltrichloraethan über glühenden Zinkstaub Stilben entstehe und die Hoffnung ausgesprochen, es würden sich auf diesem Wege weitere Kohlenwasserstoffe jener Reihe darstellen lassen, deren einziger bekannter Vertreter das Stilben ist.

Inzwischen hat der Andere durch trockene Destillation der Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol ebenfalls Stilben erhalten. Wir vereinigten uns zum Studium dieses voraussichtlich ziemlich umfangreichen Gebietes und theilen die bisher gewonnenen Resultate hiemit mit.

Zunächst wurde das Dimethylstilben sowohl durch Reduction des Ditolyltrichloraethans mit Zinkstaub, als durch Destillation des Ditoly-monochloraethans in der bekannten Weise dargestellt. Betreffs der ersteren Darstellungsweise sei bemerkt, dass die Temperatur der Reaction niedrig genug ist, um die Destillation in Retorten vornehmen zu können.

Das Dimethylstilben bildet irisirende Blättchen, die bei 176—177° unter vorherigem Erweichen schmelzen und sublimiren; es siedet über 300°. Die Zusammensetzung ist folgende:

| Gefunden. | Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> . |
|-----------|---|
| C 92.07   | 92.31   |
| H 7.80    | 7.69.   |

Darnach kommt dem Körper die Formel  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  zu.

Im Allgemeinen zeigt das Dimethylstilben in seinem Eigenschaften die auffallendste Analogie mit dem Stilben. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, kochendem Alkohol, aber weniger leicht als das Stilben.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direct mit Brom; das entstehende Bromid scheidet sich aber nicht gleich aus, wie dieses beim Stilben der Fall ist, sondern erst nach einigen Stunden. Zur Darstellung wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff verwendet; aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs Nadeln ab, die sich durch ihre viel leichtere Löslichkeit von dem Bromid unterscheiden. Bis jetzt wurden dieselben nicht näher untersucht; sie entsprechen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 990.

wohl den von Limpricht und Schwanert<sup>1)</sup> bei gleicher Behandlung des Stilbens erhaltenen Nebenprodukten.

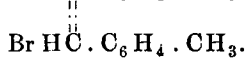
Das zuerst herausgefallene Bromid wurde wiederholt mit kochendem Alkohol gewaschen und analysirt:

|           |                                    |
|-----------|------------------------------------|
| Gefunden. | Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2$ . |
| Br 42.74  | 43.47.                             |

Der Kohlenwasserstoff hat also 2 Br aufgenommen, und das Bromid

$$Br \overset{||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

entspricht der Formel



Das Dimethylstilbenbromid bildet sehr kleine, blendend weisse, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207—209° beobachtet wurde; dieselben bräunen sich schon vor dem Schmelzen und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Es ist sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol.

Wird Dimethylstilbenbromid mit alkoholischer Kalilauge im Rohre auf etwa 140° erhitzt, so werden 2 Br H abgespalten und man erhält

Dimethyltolen  $C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  Dasselbe bildet aus Alkohol krystall-

$$C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

sirt schöne, bis einen Zoll lange Nadeln, aus Aether silberglänzende Blättchen; in beiden Lösungsmitteln ist es ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist bei 136°.

Stilben giebt bei Oxydation, wie schon Limpricht und Schwanert<sup>2)</sup> angaben und Zincke<sup>3)</sup> ausführlich untersucht hat, Bittermandelöl und Benzoësäure; es war interessant, zu prüfen, wie unser Kohlenwasserstoff sich gegen Oxydationsmittel verhielte. Ein Grm. Dimethylstilben wurde mit zehn Grm. saurem chromsaurem Kali und 15 Grm. Schwefelsäure, die mit drei Vol. Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler erhitzt. Nach sechsstündigem Kochen hatte sich der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst, und nach dem Erkalten schied sich eine feste Säure an den Wänden des Kölbchens ab, in grösserer Menge noch beim Verdünnen mit Wasser. Die Säure wurde abfiltrirt und längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei unzweideutig der Geruch nach Benzoësäure auftrat. Mit der Entstehung derselben steht wohl die nicht sehr heftige Kohlensäureentwicklung in Beziehung, die während der Oxydation durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Die nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erwies sich als Terephtalsäure. Auf Isophtalsäure wurde nach der bekannten Fittig'schen

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie u. Pharm. 153, 127.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie u. Pharm. 145, 334.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IV, 889.

Methode geprüft; es konnte aber keine Spur davon nachgewiesen werden.

Es wurde hierauf das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen verdünnte Salpetersäure untersucht, und zwar wurde 1 Vol. Salpetersäure vom sp. Gew. = 1.4 mit 4 Vol. Wasser verdünnt und das Dimethylstilben einen Tag lang damit gekocht; es hatte sich gelöst, und beim Erkalten schied sich eine Säure ab, die mit Wasserdämpfen destillirt, abfiltrirt und sublimirt wurde. Dieselbe zeigte vor und nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt  $176^{\circ}$ , der der Paratoluylsäure zukommt.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

|           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| Gefunden. | Berechnet für $C_9H_7O_2Ag$ . |
| Ag 44.9   | 44.4.                         |

Der höhere Silbergehalt erklärt sich durch geringe Schwärzung des Salzes während des Trocknens.

Die Entstehung sowohl der Paratoluylsäure, als der Terephtalsäure ohne Beimengung der isomeren Säuren beweist, dass unserem Kohlenwasserstoffe die Parastellung zukommt, was im Einklange mit der Thatsache steht, dass bei Substitutionen im Toluol der Hauptmenge nach Körper der Parareihe entstehen.

Wir hoffen bald Mittheilungen über weitere Kohlenwasserstoffe der Stilbenreihe machen zu können.

Strassburg, Dezember 1873.

#### 407. J. Kallen: Ueber Helenin und Alantkampher.

(Eingegangen am 15. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter dem Namen Helenin wurde seiner Zeit von Gerhardt ein aus der Alantwurzel erhaltener Bitterstoff beschrieben, welcher bei  $72^{\circ}$  C. schmelzen und nach der Formel  $C_{14}H_{18}O_2$  oder  $C_{15}H_{20}O_2$  zusammengesetzt sein sollte. Gerhardt stellte denselben dar durch Ausziehen der Wurzel mit heissem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Vol. Wasser; ausserdem giebt er an, dass derselbe Körper auch bei der Destillation der Wurzel mit Wasserdampf erhalten werden könne.

Verschiedene Versuche, welche ich in der letzten Zeit mit dem nach Gerhardt's Angabe durch Ausziehen der Wurzel erhaltenen Helenin angestellt habe, liessen es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass das Helenin Gerhardt's kein reiner Körper, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen sei. Zunächst zeigte es sich, dass das bei ca.  $72^{\circ}$  C. schmelzende Helenin, in einem