

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

Luftstrom auf 50—60° C. erhitzt, ein Sublimat gab, welches bei 64° C. schmolz, während der Schmelzpunkt des Rückstandes in der Röhre über 72° C. gestiegen war. Wurde weiter das Gerhardt'sche Helenin mit Wasser der Destillation unterworfen, so ging mit den Wasserdämpfen eine weisse flockige Substanz über, bestehend aus feinen prismatischen Nadeln von 64° C. Schmelzpunkt.

Diese Versuche dürften wohl schon als hinreichend beweisend für die oben ausgesprochene Vermuthung sein, und in der That hat sich denn auch das Helenin Gerhardt's bei der weiteren Untersuchung unzweifelhaft als ein Gemenge zweier Substanzen erwiesen; es besteht aus einem krystallinischen Bitterstoff, dem eigentlichen Helenin, und einem kampherartigen Körper, den man wohl am besten mit dem Namen Alantkampher bezeichnen dürfte.

Durch Ausziehen der Wurzel mit heissem Alkohol und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle werden schöne, farblose, prismatische Nadeln erhalten, welche die von Gerhardt angegebenen Eigenschaften besitzen, bei 72° C. schmelzen und wohl den genannten Chemiker durch ihr Aussehen veranlasst haben, sie für einen reinen Körper zu halten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol steigt aber der Schmelzpunkt dieser Krystalle; zuletzt zeigen dieselben einen Schmelzpunkt von 109—110° C. und verändern dann denselben auch nach mehrmaligen Umkrystallisiren nicht mehr. Diese constant bei 109—110° C. schmelzenden Krystalle stellen den eigentlichen Bitterstoff der Alantwurzel dar, während die andere Substanz, welche sich in den Mutterlaugen anhäuft und dem Helenin so hartnäckig anhaftet, der oben erwähnte Alantkampher ist; letzterer besitzt dieselbe Krystallform, wie das Helenin, und wird aus diesem Grunde wohl so schwer davon zu trennen sein. Ausser diesen beiden enthält der alkoholische Auszug noch eine harzige unkrystallisirbare Substanz.

Das Helenin ist ein indifferenten Körper, geruchlos, von fadem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, und krystallisirt daraus in farblosen, bis 1 Zoll langen Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind. Nach der Analyse kommt ihm die empirische Formel  $C_6 H_8 O$  zu.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
$C_6$	75 pCt.	74.8	75.2	74.9
$H_8$	8.3 „	8.5	8.4	8.5
O	16.7 „	—	—	—

Versuche, durch Darstellung von Derivaten zur Aufstellung einer rationellen Formel zu gelangen, blieben resultatlos. Die erhaltenen Verbindungen waren harzige, unkrystallisirbare Körper, welche bei

der Analyse keine befriedigenden Zahlen ergeben. Es scheint, als ob durch die Einwirkung von Brom etc. das Helenin gleich tiefer gehende Zersetzungen erleide. Verdünnte Salpetersäure wirkte nicht darauf ein, concentrirte bildete neben einem harzigen Nitroprodukte grösstentheils Oxalsäure.

Unterwirft man die Alantwurzel mit Wasser der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen nur Alantkampher über und scheidet sich mit dem Destillate als flockige weisse Masse aus. Dieselbe besteht aus feinen prismatischen Nadeln von pfefferminzähnlichem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Grössere Mengen Alantkampher lassen sich jedoch auf diese Weise nicht gewinnen, da nur verhältnissmässig wenig mit den Wasserdämpfen übergeht.

Der Alantkampher schmilzt bei  $64^{\circ}$ , ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser wenig löslich. Obgleich wegen Mangel an genügend reiner Substanz die Zusammensetzung desselben noch nicht endgültig festgestellt werden konnte, so glaube ich doch auf Grund nachstehenden Versuches annehmen zu dürfen, dass ihm die Formel  $C_{10}H_{16}O$  zukommt, er also dem gewöhnlichen Kampher isomer ist.

Bei der Darstellung des Helenins erhielt ich eine Menge Alantkampher, der noch mit mehr oder weniger Helenin verunreinigt war. Da derselbe durch Umkrystallisiren nicht rein zu erhalten, versuchte ich, daraus einen Kohlenwasserstoff, ähnlich dem von Gerhardt beschriebenen und Helenen genannten, zu erhalten. Zu dem Zwecke unterwarf ich den Kampher mit Phosphorpentasulfid der Destillation. Es ging eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, welche, nach dem Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure fractionirt, ein ziemlich constant siedendes farbloses Produkt ergab, dem nach der Analyse die Formel  $C_{10}H_{14}$  zukommt.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
		Sp. $170-175^{\circ}$	$175-180^{\circ}$	$180-190^{\circ}$
$C_{10}$	89.55 pCt.	88.95	89.1	89.5
$H_{14}$	10.45 „	11.1	11.05	10.7.

Sowohl Eigenschaften, wie Zusammensetzung stimmen mit dem von Gerhardt beschriebenen Helenin überein. Gerhardt fand bei der Verbrennung 90.58 pCt. Kohlenstoff, 10.37 pCt. Wasserstoff. Da dieses jedoch nicht zu seiner Annahme von der Constitution des Helenins passte, so gab er seinem Helenen die Formel  $C_{15}H_{16}$ , annehmend, dass dasselbe aus Helenin durch Austritt von  $2H_2O$  entstanden sei.

Dagegen glaube ich annehmen zu dürfen, dass obiger dem Kampher-Cymol isomere oder identische Kohlenwasserstoff aus dem Alantkampher durch Austritt von  $H_2O$  entstanden sei, analog der Bil-

dung des Cymols aus gewöhnlichem Kampher, und würde demnach dem Alantkampher die Formel  $C_{10}H_{16}O$  zukommen.

Da ich gezwungen war, auf einige Zeit meine Arbeit zu unterbrechen, so habe ich bis jetzt nicht constatiren können, ob in der That die angedeuteten Beziehungen zwischen dem Alantkampher und dem Laurineenkampher stattfinden, und muss ich mich vorläufig mit dieser kurzen Mittheilung begnügen, um mir die ungestörte Fortsetzung meiner Versuche zu sichern. Ich gedenke in Kurzem die Arbeit wieder aufzunehmen und die muthmassliche Isomerie der beiden Kampherarten durch ein weiteres Studium des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs, sowie des Alantkamphers selbst aufzuklären.

Cöln, den 10. December 1873.

#### 408. C. Schorlemmer: Ueber die chemische Constitution des Chlorkalks.

(Eingegangen am 18. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Goepner hat vor Kurzem in Dingler's polytechnischem Journal eine Abhandlung über das Wesen des Bleichkalkes veröffentlicht, welche im Journal für practische Chemie (VII, 441) wieder abgedruckt ist. Der Inhalt derselben hat mich sehr überrascht. Goepner zieht nämlich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die im Chlorkalk enthaltene bleichende Verbindung kein unterchlorigsaures Salz sei, sondern eine directe Verbindung von Chlor und Kalk, welche durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werde.

Diese Ansicht ist bekanntlich zuerst von Berthollet aufgestellt und dann von Gay Lussac in seiner classischen Untersuchung „Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen“<sup>1)</sup> widerlegt worden. Gay Lussac zeigte, dass, wenn man zu der Lösung, welche durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkali entsteht, eine kleine Menge einer verdünnten Mineralsäure hinzusetzt, unterchlorige Säure frei wird, und als einfachste Methode, eine wässrige Lösung dieser Säure darzustellen, empfiehlt er, einer Chlorkalklösung so viel verdünnte Salpetersäure hinzuzufügen, dass gerade die unterchlorige Säure frei wird, und dann einen Theil der Flüssigkeit abzu-destilliren.

Goepner behauptet nun, das so erhaltene Destillat enthalte nur freies Chlor und keine unterchlorige Säure. Man fände zwar in den Lehrbüchern die Abscheidung der unterchlorigen Säure aus dem Bleichkalk mit Hülfe von Mineralsäuren überall beschrieben, wie eine

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 153.