

Geruch zurück, die sich in Alkohol leicht löst, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt. Mit Wasser giebt sie eine trübe Flüssigkeit, die alkalisch reagirt. Sie schmeckt etwas säuerlich, schwach brennend. Sie wird von saurem Wasser aufgenommen, giebt alle Reactionen des Coniins, ist jedoch nicht flüchtig. Soviel bis jetzt festgestellt werden konnte, ist sie nicht giftig. Erwähnen will ich, dass im selben Magen, der diese Substanz enthielt, Spuren von Arsen gefunden wurden.

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine Eigenthümlichkeit der Jodreaction des Coniins aufmerksam machen. Eine wässrige Coniinlösung giebt mit Jodjodkaliumlösung am Uhrglase anfangs neben braunen und gelben, deutliche violette Streifen.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

42. J. Kallen: Ueber Helenin und Alantkampher.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In einer früheren Mittheilung (d. B. VI, 1506) hatte ich gezeigt, dass das Helenin Gerhardts kein reiner Körper sei, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen, von denen ich den einen das Helenin, rein darstellte und nach der Formel $C_6 H_8 O$ zusammengesetzt fand. Weitere Versuche ergaben nun, dass die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen des Auszugs mit Wasser erhaltene Krystalle ausser dem Helenin noch zwei Körper enthält. Den einen, der ebenso wie das Helenin und in sehr geringer Menge vertreten ist, konnte ich bis jetzt nicht vollständig rein erhalten, doch ist derselbe nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft isomer mit dem Laurinnenkampfer. Ich habe denselben in Folgendem mit dem Namen Alantol bezeichnet.

Den weitaus grössten Theil der Krystallmasse dagegen bildet ein Körper, der nach der Formel $C_{15} H_{20} O_2$ zusammengesetzt und als das Anhydrid einer Säure, der Alantsäure, zu betrachtet ist.

I. Alantol.

Durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhält man eine weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Alantol mit Alantsäure-Anhydrid. Presst man diese zwischen Filtrirpapier, so wird das Alantol aufgesaugt und kann durch Destillation des Papiers mit Wasserdämpfen ziemlich rein erhalten werden. Das so dargestellte Alantol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch, welche bei ca. 200°

siedet. Die Verbrennung ergab stets etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als ihm nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, jedoch ist dieses wohl nur auf einen Gehalt an Alantsäure-Anhydrid zurückzuführen, da es bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid einen bei ca. $175^{\circ}C$. siedenden Kohlenwasserstoff ergab, der bei der Oxydation mittelst Chromsäure Terephtalsäure liefert.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs ergab C 89.1, H 11.0 pCt., die Formel $C_{10}H_{14}$ verlangt C 89.55, H 10.45 pCt.

Weitere Reactionen mit diesem Kohlenwasserstoff sowohl, wie mit dem Alantol selbst, konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

II. Alantsäure-Anhydrid.

Wird die bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhaltene Krystallmasse einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Alantsäure-Anhydrid in farblosen, prismatischen Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Schmelzpunkt $66^{\circ}C$. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich. Es siedet bei $275^{\circ}C$. unter theilweiser Zersetzung, sublimirt dagegen schon bei gelindem Erwärmen.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zu.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{15}	77.6 pCt.	77.4	77.3	77.1
H_{20}	8.62 -	8.7	8.9	8.8

Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$ erhält man durch Erwärmen des Alantsäure-Anhydrids mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mittelst Salzsäure. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, welche bei $90-91^{\circ}C$. schmelzen. Dabei verlieren sie Wasser und verwandeln sich wieder in das Anhydrid.

Analyse der Alantsäure:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{15}	72.0	71.6	71.5	71.7
H_{22}	8.88	8.98	9.08	9.08

Die Alantsäure ist eine zweiatomige, einbasische Säure, analog der Milchsäure. Ihre Salze sind ziemlich unbeständig. Alantsaures Kali ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und nur schwierig in kleinen Nadeln zu erhalten. An der Luft zersetzt es sich unter Aufnahme von Kohlensäure und Abscheidung von Anhydrid.

Alantsaures Ammoniak wird durch Auflösen von Alantsäure in wässrigem Ammoniak erhalten. Beim Abdampfen der Lösung entweicht Ammoniak und es bleibt zuletzt reine Alantsäure zurück.

Alantsaures Silber krystallisirt in kleinen, silberglänzenden Schuppchen. Die Verbrennung ergab: 30.4 pCt. Ag, während nach der Formel $C_{15} H_{21} O_3 Ag$ 30.25 pCt. erforderlich sind.

Alantsaurer Baryt ist in Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in warzenförmigen Massen ab.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Alantsäure in absolutem Alkohol entsteht neben wenig Aethyläther ein in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, welcher bei 140° schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung von Salzsäure. Derselbe bildet mit Basen Salze, die sich jedoch sehr leicht unter Bildung von Chlormetall zersetzen. Er scheint zur Alantsäure in demselben Verhältnisse zu stehen, wie die Monochloressigsäure zur Glycolsäure. Die Chlorbestimmung ergab 13.05 pCt. Cl, während die Formel $C_{15} H_{21} O_2 Cl$ 13.25 pCt. verlangt. Aus diesem Körper erhält man durch Einwirkung von überschüssigem Aetzkali eine neue Säure als amorphes, weisses Pulver, welche als Dialantsäure zu betrachten ist. Sie bildet zwei Reihen Salze, von denen ich jedoch bis jetzt nur neutrale in reinem Zustande erhalten konnte.

Das Kalisalz krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch viel Wasser wird die Lösung zersetzt.

Das Silbersalz erhält man durch Fällern der Lösung des Kalisalzes mittelst salpetersaurem Silber als weissen, flockigen Niederschlag, welcher in Wasser wenig löslich ist. Die Analyse ergab 30.75 pCt. Ag, während die Formel $C_{30} H_{40} O_5 Ag_2$ 31.03 pCt. verlangt.

Alantamid $C_{14} H_{20} (OH) CO . NH_2$ erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Alantsäure-Anhydrid in kleinen, federförmig gruppirten Krystallen, die in Alkohol schwer löslich sind und schwach basische Eigenschaften besitzen. Das Alantamid schmilzt bei ca. $210^{\circ} C$. unter Zersetzung. Durch Aetzkali wird es unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von alantsaurem Kali zersetzt.

Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{15}	72.28	72.0	71.9	—
H_{23}	9.25	9.5	9.45	—
N	5.62	—	—	5.3
O_2	12.85			
	<u>100.00</u>			

Mit Säuren bildet das Alantamid Verbindungen, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Alantamid scheidet sich eine Verbindung,



in warzenförmige Massen ab. Dieselbe giebt mit Platinchlorid ein in Wasser unlösliches, in Alkohol sehr schwer lösliches Doppelsalz.

Analyse:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
Pt	13.3	13.5	13.45	13.55
Cl	14.4	14.3	14.25	14.25

Mit weiteren Versuchen, die Constitution der Alantsäure klar zu stellen, bin ich augenblicklich beschäftigt.

Dormagen, 2. Januar 1876.

43. H. Hübner: Eine Erwiderung.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Ich bin hier genöthigt, auf eine angreifende Vertheidigung von Ladenburg (diese Ber. 1875, 1666) zu antworten, obgleich mir derselbe in den meisten Punkten recht giebt und obgleich derartige Auseinandersetzungen, der absichtlichen Kürze halber, nur von wenigen Eingeweihten verstanden werden.

Da ich mich über einige Punkte in der betreffenden Frage in meiner Abhandlung „Ueber zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung der Natur der Wasserstoffatome im Benzol“ (diese Ber. 1875, 1215) nicht ausgesprochen habe, so will ich die Gelegenheit benutzen, dies nachzuholen.

Ladenburg fühlt sich hauptsächlich dadurch gekränkt, dass ich die Bedeutung seiner Abhandlungen nicht hinreichend anerkannt hätte. Früher hat er sich ebenfalls darüber beklagt, dass seine Untersuchungen von anderen Chemikern nicht genügend berücksichtigt würden.

Ladenburg sucht den Grund für diesen Umstand in seinen Lesern; ich glaube, er liegt theilweise in ihm. Ich habe bei keinem andern Schriftsteller wie bei Ladenburg, nach dem Lesen seiner Abhandlungen, das Gefühl der Unsicherheit über das, was durch dieselben bewiesen werden soll. Annahmen und Thatsachen werden von ihm, wie mir scheint, nicht genau unterschieden und vor allem giebt er keine begriffliche Darlegung der Sache, er benutzt nur vieldeutige Formeln, daher seine Mittheilungen noch leichter als andere theoretische Betrachtungen missverstanden und vergessen werden.

Ladenburg wirft mir zunächst vor, dass ich seinen auf Versuchen von Carstanjen gegründeten Beweis nicht berücksichtigt habe.

Dies geschah einfach deswegen, weil ich denselben nicht zu meinen Zwecken gebrauchen durfte, wie ich später zeigen werde.