

Phenyltolylphtalid wurde dargestellt, indem man auf die Lösung des gemischten Anhydrides in Toluol Aluminiumchlorid wirken liess. Dasselbe ist unzersetzt destillierbar und giebt die Oxanthranolreaktion.

Ditolylphtalid. Das bei der Darstellung der Toluybenzoësäure nach Friedel und Crafts ¹⁾ auch von diesen beobachtete, in Soda unlösliche, harzartige Nebenprodukt ist Ditolylphtalid. Es entsteht hierbei durch eine sekundäre Einwirkung des Toluols auf die Toluybenzoësäure. Auch dieser Körper giebt die Oxanthranolreaktion.

353. E. Erlenmeyer: Notizen (betr. Bromacrylsäure, Zimmtsäure-derivate, Amidocapronitril, substituirte Guanidine, Superphosphate).

(Eingegangen am 13. August.)

1. Ueber Bromacrylsäure.

Die Bromacrylsäure aus α -, β -Dibrompropionsäure krystallisiert nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Haushofer genau so, wie die aus α -Dibrompropionsäure. Ebenso besitzen die Kalisalze der beiden Bromacrylsäuren einerlei Krystallform. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass aus den beiden Dibrompropionsäuren α -Bromacrylsäure entsteht.

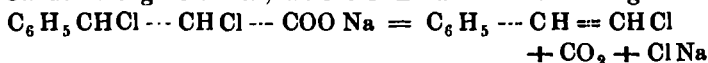
2. Ueber einige Zimmtsäurederivate.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich gelungen, Phenyl- β -chlorpropionsäure zu erhalten, indem ich eine Lösung von Zimmtsäure in Eisessig, mit Salzsäuregas gesättigt, längere Zeit (etwa 2 Jahre) bei Zimmertemperatur sich selbst überliess. Nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalihydrat blieb ein Gemenge von viel unveränderter Zimmtsäure mit dem Additionsprodukt zurück. Dieses ist leicht an der Eigenschaft mit kohlensaurem Natron schon in der Kälte Styrol abzuscheiden erkennbar und lässt sich durch Schwefelkohlenstoff von der Zimmtsäure trennen.

Phenyldichlorpropionsäure bildet sich, wenn man in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff Chlor bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt sie in weissen, glänzenden Blättchen zurück, die bei 162—164° unter schwacher Bräunung schmelzen. Durch kochendes Wasser wird sie weit langsamer zersetzt, als die entsprechende Bromverbindung. Bringt man

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 35, 505.

sie aber mit Sodalösung zusammen, so bildet sich schon in der Kälte Chlorstyrol: $C_6H_5 \cdots CH \equiv CHCl$. Bei der Destillation wurden 97 pCt. der Menge erhalten, welche sich nach der Gleichung:



bilden sollte.

Phenylvinyläther $C_6H_5 \cdots CH \equiv CH \cdots OC_2H_5$ entsteht durch Erhitzen von obigem Chlorstyrol mit weingeistigem Kali oder besser weingeistiger Natriumalkobolatlösung auf 180° . Farblose, aromatisch riechende, bei 217° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9812 bei $0^\circ C$. Beim Erhitzen mit Wasser wird der Aether sehr leicht in Phenyläthylaldehyd und Aethylalkohol zersetzt. Mit Brom verbindet er sich zu einem Oel, das beim Abkühlen fest wird, aber beständig Bromwasserstoff abgibt.

Paranitrophenylglycidsäure entsteht neben Paranitrochlorstyrol und Paranitrophenylchlormilchsäure, wenn man eine Lösung von Unterchlorigsäure (durch Einleiten von Chlor in Sodalösung erhalten) auf Paranitrozimmtsäures Natron bis zum Verschwinden der bleichenden Wirkung reagiren lässt. Die Säure scheidet sich in kleinen Krystallen aus, die sich ohne Zersetzung aufbewahren lassen und auch von siedendem Wasser nur sehr langsam zersetzt werden. Beim trocknen Erhitzen schmilzt die Säure unter Bräunung und Gasentwicklung, mit Chlorwasserstoff verbindet sie sich leicht zu Paranitrophenyl- β -chlormilchsäure.

3. Ueber Amido- und Imidoisocapronitril.

Durch Einwirkung von Blausäure auf Isoamylaldehydammoniak bildet sich zunächst Amidoisocapronitril, in welchem aber sehr bald Krystalle des Imidonitrils entstehen. Die beiden Nitrile lassen sich durch 5 procentige wässrige Salzsäure, mit welcher sich das Imidonitril nicht vereinigt, leicht von einander trennen. Zieht man die saure Flüssigkeit mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug, so bleibt Imidonitril zum Theil in krystallisirter, zum Theil in öligor Form zurück, wie dies Lipp auch für das Imidoisovaleronitril beobachtet hat. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man aus Imido- wie aus Amidoisocapronitril die resp. theoretischen Mengen von Amidoisocapronsäure.

4. Ueber substituirte Guanidine.

Es wurden zwei verschiedene Dimethylguanidine dargestellt, das eine, unsymmetrische, durch Einwirkung von Dimethylammoniumchlorür auf Cyanamid, das andere, symmetrische, durch Einwirkung von Monomethylamin auf Jodecyan.

Das salzsaure Salz des ersteren lässt sich in schönen, luftbeständigen Krystallen des rhombischen Systems erhalten. Die Krystalle des symmetrischen Dimethylguanidinchlorhydrats ziehen an der Luft sehr rasch Wasser an und zerfliessen. Die Platindoppelsalze der beiden Dimethylguanidine krystallisiren im triklinen System, die Krystalle sind aber in ihren Winkelverhältnissen, ihrem optischen Verhalten und ihrer Spaltbarkeit bestimmt verschieden von einander.

Von den entsprechenden Diäthylverbindungen konnte bis jetzt nur die unsymmetrische erhalten werden. Das salzsaure Salz ist luftbeständig und krystallisirt klinorhombisch; in demselben System krystallisirt auch das Platindoppelsalz.

Weiter will ich noch erwähnen, dass sich durch Einwirkung von Orthotoluidinchlorhydrat auf Cyanamid und geeignete Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge und Kohlensäure eine sehr gute Ausbeute an kohlensaurem Orthotolylguanidin erhalten lässt.

Ausführlichere Mittheilungen behalte ich mir vor.

5. Zur Chemie der Superphosphate.

Nach meinen bisherigen Beobachtungen dünkt es mir am wahrscheinlichsten, dass das Zurückgehen der Phosphorsäure in den Phosphoritsuperphosphaten hauptsächlich von dem Eisengehalt dieser Dünger herrührt und dass ein Aluminiumgehalt derselben höchstens bei sehr langer Aufbewahrung von Einfluss sein kann.

Ich habe früher mitgetheilt, dass sowohl aus dem Monoferrophosphat als auch aus dem Monoferriphosphat beim Liegen an der Luft das in Wasser unlösliche Winckler'sche Salz gebildet wird.

Entsteht es aus dem Ferrosalz, so wird nahezu die ganze Menge der in diesem Salz enthaltenen anfangs löslichen Phosphorsäure unlöslich, bildet es sich aus dem Ferrisalz, so können nahezu zwei Dritttheile der in diesem Salze enthaltenen Phosphorsäure unlöslich werden. Es war desshalb interessant zu sehen, wie sich das Winckler'sche Salz zu Ammoniumcitratlösungen verhält. Es zeigte sich, dass von saurer Citratlösung 41.2 pCt., von neutraler 42.1 pCt. und von ammoniakalischer 73.6 pCt. des im Salz enthaltenen Phosphorsäureanhydrids bei einstündiger Digestion bei 35° gelöst werden.

Ganz besonders merkwürdig ist das Verhalten des Trialuminiumphosphats gegen die drei Citratlösungen. Während die saure nur 3.0 pCt., die neutrale 6.6 pCt., an P_2O_5 bei 35° in einer Stunde in Lösung bringt, löst die ammoniakalische Citratlösung das ganze Salz in 25 Minuten vollständig auf.

Wenn nun in der That die zurückgegangene Phosphorsäure hauptsächlich als Winckler'sches Ferriphosphat (und vielleicht noch als ein in Wasser unlösliches Aluminiumphosphat) in den älteren Phosphoritsuperphosphaten enthalten ist, so muss man sich nach den an-

geführten Löslichkeitsverhältnissen wohl überlegen, ob man sich zur Werthbestimmung der Phosphoritsuperphosphate der neutralen oder der ammoniakalischen Citratlösung zu bedienen hat.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass die Bildung eines Niederschlags von oxalsaurem Magnesium in einer mit Magnesiainixtur versetzten, Oxalsäure enthaltenden Flüssigkeit durch einen verhältnissmässig geringen Zusatz von Ammoniumcitrat vollständig verhindert werden kann, während bei einem sehr reichlichen Salmiakzusatz immer noch oxalsaure Magnesia gefällt wird. Ich habe auf dieses Verhalten des Ammoniumcitrats eine Methode der Analyse von Calciumphosphaten, Phosporiten und Superphosphaten gegründet, welche befriedigende Resultate liefert und demnächst genauer beschrieben werden soll.

München, den 12. August 1881.

354. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscin.

[Zweite Mittheilung.]

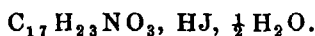
(Eingegangen am 15. August.)

In meiner ersten Mittheilung über dieses aus dem Extrakt von *Hyoscyamus niger* isolirte Alkaloid¹⁾ habe ich schon erwähnt, dass ich Untersuchungen, seine therapeutischen Wirkungen betreffend, veranlasst habe. Mein College, Hr. Prof. Edlefsen, der dieselben ausgeführt hat, berichtete darüber jüngst in dem Centralblatt für medizinische Wissenschaften.

Die günstigen Resultate, welche er erzielte, haben mein Interesse von Neuem auf dieses Alkaloid gelenkt und ich habe mich bemüht, andere krystallinische Salze desselben zu erhalten, um seine Darstellung und Verwendung zu erleichtern.

Ich habe diesen Zweck auch wirklich durch Auffindung mehrerer krystallisirter Salze, namentlich des jodwasserstoffsäuren und des bromwasserstoffsäuren, erreicht²⁾. Ueber diese will ich hier kurz berichten.

Das Hyoscinjodhydrat krystallisirt aus Wasser, in dem es nur mässig löslich ist, in kleinen derben Prismen, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes führen zur Formel



¹⁾ Diese Berichte XIII, 1549.

²⁾ Auch das Chlorhydrat habe ich krystallinisch erhalten, jedoch noch nicht näher untersucht.