

Hiernach ist dieses Dioxychryszin mit dem in der voranstehenden Abhandlung durch Verschmelzen von Dibromchryszin erhaltenen nicht identisch, sondern isomer.

Bei der Behandlung des chryszindisulfosauren Kaliums mit Brom, gemäss dem Verfahren des D. R.-P. No. 101806 der Elberfelder Farbenfabriken für Anthrarufinsulfosäure, wurde Tetrabromchryszin  $C_{14}H_{10}Br_4O_4$  erhalten. In Alkali unlöslich, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, krystallisirt es aus Letzterem in schönen orangefarbenen Nadeln.

0.2874 g Sbst.: 0.3224 g  $CO_2$ , 0.0273 g  $H_2O$ . — 0.1571 g Sbst.: 0.2120 g AgBr.

$C_{14}H_4Br_4O_4$ . Ber. C 30.32, H 0.72, Br 57.55.

Gef. » 30.59, » 1.06, » 57.42.

Mit dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Tetrabromchryszin ist es identisch.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 499. H. Wichelhaus: Einwirkung des Phosphors auf organische Verbindungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1903.)

Während Schwefel auf organische Verbindungen so einwirkt, dass Wasserstoffatome verdrängt und die verbleibenden Reste durch Schwefel verbunden werden, also z. B. aus Toluidin ein Thiazol gebildet wird, war von dem Phosphor zunächst nur zu erwarten, dass er Sauerstoff entziehen würde.

Dies findet allerdings statt; die Einwirkung des Phosphors beschränkt sich aber nicht darauf. Sie ist von Nebenvorgängen begleitet und je nach den Umständen verschieden.

Erhitzt man z. B.  $\beta$ -Naphthol unter gewöhnlichem Druck, also im offenen Gefäss, aus welchem man die Luft durch Kohlensäure verdrängt, mit rothem Phosphor auf etwas über  $200^{\circ}$ , so ist das Hauptproduct:

Dinaphtyloxyd,  $C_{10}H_7.O.C_{10}H_7$ .

Dabei bemerkt man sofort die Bildung von Phosphorwasserstoff, und findet sich nachher phosphorige Säure. Der Erstere wurde durch sein Verhalten gegen Kupfervitriol- und Silbernitrat-Lösung als die einfache Verbindung  $PH_3$  gekennzeichnet; die Säure liess sich durch Quecksilberchlorid als solche bestimmen.

Man kann also den Verlauf im Ganzen durch folgende Gleichung angeben:



Das Dinaphtyloxyd hatte den Schmp. 105°, wie bekannt.

Erhöht man den Druck bei dem Vorgange einigermaassen, indem man das Gefäss, in welchem erhitzt wird, mit einem Schenkelrohr verbindet und Quecksilber vorlegt, so ist der Verlauf im wesentlichen derselbe.

Gestattet man aber dem Phosphorwasserstoff nicht, zu entweichen, sondern bringt ihn im geschlossenen Rohr ebenfalls zur Wirkung, so entsteht als Hauptproduct Naphtalin. Dabei können natürlich auch Phosphor und phosphorige Säure die weitere Reduction bewirken; die Entstehung des Kohlenwasserstoffes ist sehr begünstigt. Er wurde von dem überschüssigen Naphtol getrennt, durch Umkrystallisiren gereinigt und zeigte den Schmp. 80°, sowie alle übrigen, dem Naphtalin zukommenden Eigenschaften. Die Ausbeute betrug  $\frac{2}{3}$  des angewendeten Naphtols.

Daraus leiten sich zunächst zwei Nutzenwendungen ab. Man kann durch geeignete Einwirkung von Phosphor auf organische Verbindungen Condensationsproducte erzielen; ob aber weisser oder rother Phosphor besser wirkt und welche Versuchsbedingungen zu höherer Ausbeute führen, sind Fragen, welche erst beantwortet werden können, wenn einige Versuchsreihen ausgeführt sind.

Man kann ferner den Vorgang benutzen, um Constitutionsfragen zu entscheiden, und zwar nicht nur, indem man den Kohlenwasserstoff aus der sauerstoffhaltigen Verbindung darstellt oder überhaupt den Sauerstoff vollständig entzieht, sondern unter Berücksichtigung dabei entstehender Zwischenproducte. Denn die Letzteren sind bei näherer Untersuchung isomerer Verbindungen verschieden:  $\alpha$ -Naphtol giebt als Endproduct der Reduction leicht Naphtalin, ausserdem aber Dinaphtylenoxyd, entsprechend der Gleichung:



Dieses Product entsteht in grösster Menge, wenn man  $\alpha$ -Naphtol über rothen Phosphor destillirt.

Man kann also auch diese, für Zinkstaub eingeführte, Arbeitsweise benutzen, und es ist wohl zu erwarten, dass Hämatoxylin und andere, verwickelt zusammengesetzte Verbindungen bei geeigneter Behandlung mit Phosphor nicht in so weitgehender Weise zerlegt werden, wie bei der Destillation über Zinkstaub<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> v. Kostanecki und Rost, diese Berichte 36, 2205 [1903].

Die Einwirkung des Phosphors auf organische Verbindungen beschränkt sich aber nicht auf die stufenweise Entziehung von Sauerstoff; man kann auf diesem Wege auch zu phosphorhaltigen Producten kommen, ebenso wie man schwefelhaltige Producte durch Erhitzen mit diesem Element erhält.

Erhitzt man z. B. Phenol unter gewöhnlichem oder etwas erhöhtem Druck mit rothem Phosphor, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff und tritt ein Vorgang ein, wie bei entsprechender Behandlung von Naphtol.

Er findet nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphor statt und bleibt unbedeutend. Sieben bis acht Stunden lang entwickelt sich Phosphorwasserstoff. Nachher findet man geringe Mengen esterartig riechender und niedrig siedender Stoffe, aber keine Oxydationsproducte des Phosphors, wie bei der Einwirkung auf Naphtol.

Auch im Druckkessel ergab sich kein wesentlich anderes Resultat. Der Druck kam bei 235<sup>o</sup> nicht über 3 Atmosphären; es zeigte sich, dass der Phosphorwasserstoff auf das Metall einwirkte und zur Bildung von Phosphorkupfer führte.

Im geschlossenen Glasrohr aber entstand ein bei 193—194<sup>o</sup> siedendes Oel, welches Phosphor enthielt. Der Beweis war sowohl durch Oxydation mit Chromsäure und darauf folgende Behandlung mit Molybdän-Mischung, als mit Hülfe von Magnesia zu liefern.

Dadurch wird die Möglichkeit der Benutzung der Phosphor-Reaction erheblich grösser. Diese Mittheilung kann nur als eine vorläufige gelten; ich komme darauf zurück, wenn mehr Versuche nach allen Richtungen hin ausgeführt, auch Verbindungen ganz anderer Art, aliphatische und solche, die ausser Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff andere Elemente enthalten, in den Kreis der Untersuchung gezogen sind.

#### 500. H. Pauly: Zur Kenntniss des Adrenalins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Das Verdienst, aus dem Saft der Nebenniere das darin enthaltene blutdrucksteigernde Princip als chemisches Individuum zuerst abgetrennt und definit zu haben, gebührt Takamine<sup>1)</sup>. Es besitzt daher der von dem Entdecker diesem Körper beigelegte Name

<sup>1)</sup> J. Takamine, The American Journal of Pharmacy 73, 535 [1901].