

8.2 g Oel, 4.1 g Ferricyankalium in 12.3 ccm H<sub>2</sub>O werden mit 35 ccm 20-procentiger Salzsäure durchgeschüttelt. Der sogleich entstandene, dicke, krystallinische Niederschlag wird nach 1/2 Stunde abgesogen, in einen Kolben zurückgebracht und mit Alkohol-Aether durchgeschüttelt, wieder abgesogen und mit Alkohol-Aether gewaschen. Während nach Baeyer und Villiger die analoge Cineolverbindung durch Wasser zersetzt wird, muss in unserem Falle Sodalösung angewendet werden. Die auf solche Weise gereinigte Substanz destillirte fast vollständig unter 9 mm Druck bei 58<sup>1</sup>/<sub>4</sub>–58<sup>3</sup>/<sub>4</sub>°.

0.2014 g Sbst.: 0.5747 g CO<sub>2</sub>, 0.2180 g H<sub>2</sub>O. — 0.1844 g Sbst.: 0.5256 g CO<sub>2</sub>, 0.1960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.87. H 11.77.

Gef. » 77.82, 77.73, » 12.10, 11.89.

Bestimmung des optischen Drehvermögens:  $d^{20} = 0.9192$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha_{D_{20}} = +32.09'$ ,  $[\alpha]_{D_{20}} = +34.97^{\circ}$ .

Man sieht, dass der Satz, dass durch eine Ringbildung das optische Drehungsvermögen im allgemeinen erhöht wird, auch für die Oxydbildung zutrifft, indem das Dihydropinol bedeutend stärker dreht als die beiden Dioxyterpane. — Das Oxyd bildet eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, der dem des Cineols ähnlich ist, nur dass er nicht so intensiv campherartig ist, sondern noch etwas an Acetophenon erinnert.

Das Dihydropinol bildet sich auch beim Schütteln des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure (s. oben) und findet sich in der niedrig siedenden Fraction des ungelösten Harzes; es ist reiner und enthält viel weniger Cymol als das aus den Glykolen dargestellte. Die Untersuchung dieses Oxydes wird fortgesetzt.

Basel. Universitätslaboratorium II.

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

[Zweite Mittheilung.]

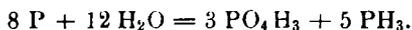
(Eingegangen am 26. April 1905.)

In meiner ersten Mittheilung über die Bildung von Naphtalin, welche beim Erhitzen von Naphtol mit rothem Phosphor eintritt<sup>1)</sup>, lies ich die Frage offen, ob nur der entstandene Phosphorwasserstoff die reducirende Wirkung ausübt, oder Phosphor und phosphorige Säure mitwirken. Es war also zunächst Phosphorwasserstoff allein zur Wirkung zu bringen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2942 [1903].

Zu diesem Zweck wurde Phosphorwasserstoff aus Jodphosphonium durch Kali entwickelt, in ausgepumpte Röhren, die  $\alpha$ -Naphтол enthielten, eingelassen und dort mit Hilfe von flüssiger Luft zu einer Flüssigkeit verdichtet. Die Röhren wurden dann zugeschmolzen und erhitzt. Bei 200° trat nur Bildung von Wasser und Dinaphtylenoxyd ein, bei 300° aber war die Reduction zu Naphtalin deutlich: aus 7.3 g Naphтол wurden durch 500 ccm PH<sub>3</sub> 1.2 g Naphtalin = 1/6 der angewendeten Menge erhalten.

Danach ist die unter den zuerst gewählten Bedingungen eingetretene Wirkung, wie schon angenommen wurde, keine einfache. Denn einerseits ist unter diesen Bedingungen immer mit Phosphorwasserstoff zu rechnen, weil 1. der rothe Phosphor nicht ganz rein und trocken ist; 2. Naphтол beim Erhitzen Wasser abspaltet, und Wasser genügt, um beim Erhitzen mit Phosphor unter Abschluss von Luft Phosphorwasserstoff zu bilden, etwa nach der Gleichung:



Andererseits ist die von elementarem Phosphor neben Phosphorwasserstoff ausgeübte Wirkung nicht zu verkennen. Denn feuchter Phosphor wirkt schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur, als Phosphorwasserstoff allein, wie die folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	angewendeter Phosphor bezw. Phosphorwasserstoff	entstandenes Naphtalin (aus Naphтол) g
200°	trockner Phosphor (98.4 pCt. Reinheitsgrad)	0
200°	feuchter Phosphor (93 pCt.)	0.6
200°	trockner Phosphor (98.4 pCt.) und PH <sub>3</sub>	2.9
250°	trockner Phosphor (98.4 pCt.)	4.69
300°	trockner Phosphor (98.4 pCt.)	5.8

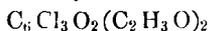
Getrocknet und gereinigt, war der rothe Phosphor für diese Versuche mit allen Mitteln. Nachdem sich gezeigt hatte, dass ein grosser Ueberschuss die Wirkung erhöhte, wurden immer auf je 14.4 g Naphтол 10 Mol.-Gew. Phosphor angewendet.

Auch weisser Phosphor, durch wiederholte Destillation mit Wasser im Kohlensäurestrom gereinigt, führte beim Erhitzen mit Naphтол auf 300° die Bildung von Naphtalin deutlich herbei: neben 2.8 g des Kohlenwasserstoffes fanden sich ungefähr 7 g Dinaphtylenoxyd, was nun so zu deuten ist, dass Wasser abgespalten wird und mitwirkt.

Für die nächsten Versuche wurde, um diese Nebenwirkung auszuschliessen, eine wasserstofffreie Verbindung gewählt: Chloranil. Es ergab sich, dass beim Erhitzen mit rothem Phosphor in erster Linie

Chlor entnommen wird, was auch durch Versuche mit Hexachlorbenzol bestätigt wurde. In beiden Fällen gab sich beim Oeffnen der Röhren Chlorphosphor schon durch den Geruch zu erkennen, welcher ferner, von Wasser aufgenommen, Salzsäure und phosphorige Säure erzeugte.

Aus Chloranil, welches 57.7 pCt. Chlor enthält, ging eine Verbindung mit 44 pCt. Chlor hervor, welche durch Acetyl- und Anilid-Abkömmlinge noch etwas näher zu charakterisiren war. Die Acetylverbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche den für



berechneten nahe kommen. Das Anilid war krystallinisch und enthielt 3.2 pCt.  $N_2$ , während sich für



7.76 pCt.  $N_2$  berechnen. Beide sind also wohl auf Verbindungen die sich vom Chloranil durch geringeren Chlor- bezw. Sauerstoff-Gehalt unterscheiden, zurückzuführen.

Die reducirende Wirkung des Phosphors war aber nicht das Einzige, was bei meinen ersten Versuchen hervortrat; die Bildung phosphorhaltiger Substanz beim Erhitzen von rothem Phosphor mit Phenol ist nun durch viele Versuche bestätigt worden, und zwar wurde das unverändert übrig gebliebene Phenol immer wieder der Wirkung ausgesetzt, sodass bei 5 aufeinander folgenden Versuchen dasselbe Phenol diente und keine darin befindliche Verunreinigung mitgewirkt haben kann.

Auch hierbei wurde der auftretende Geruch nach Phosphorverbindungen stärker, als ein bedeutender Ueberschuss von Phosphor angewendet wurde; namentlich aber, als ein Schüttelofen benutzt und soviel reiner Aether dem Gemenge von Phosphor und Phenol zugesetzt wurde, dass es nach dem Erkalten flüssig blieb.

Durch Lösen in mehr Aether wurde dann das Product von dem Ueberschuss des Phosphors getrennt und fractionirt. Der Geruch einzelner Fractionen war so belästigend und Kopfschmerz erregend, dass die Arbeit unterbrochen werden musste, bis es möglich ist, sie im Freien wieder aufzunehmen. Beim Oeffnen der Röhren trat Phosphorwasserstoff auf, der auch zur Entzündung kam. Benzol war bei keinem der vielen Versuche nachzuweisen. Die stark riechenden Fractionen zeigten keine dem Triäthylphosphin entsprechende Reaction mit Schwefelkohlenstoff und Jodwasserstoff.

Hr. Geheimrath Liebreich hat die Güte gehabt, Kaninchen der Wirkung auszusetzen; sie erlitten weder beim Einathmen, noch beim

Einnehmen der stark riechenden Fractionen eine Schädigung. Er fügt aber diesen Angaben hinzu: »Nun möchte ich bemerken, dass die Sache sich beim Menschen insofern anders verhält, als der penetrante Geruch beim Menschen zu Blutdrucksstörungen vom nervus trigeminus aus führt, auch zu ohnmachtähnlichen Erscheinungen Veranlassung geben kann.«

Technologisches Institut der Universität Berlin.

### 297. A. Gutmann: Ueber die Reduction der Tetrathionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit.

(Eingeg. am 6. April 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

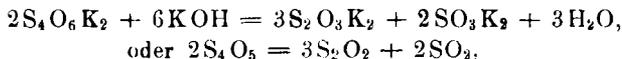
Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumthiosulfat wird, wie R. F. Weinland und der Verfasser dieses früher<sup>1)</sup> gefunden haben, dem Natriumthiosulfat 1 Atom Schwefel entrisen, wobei es in Sulfit übergeht, während sich aus dem Arsenit Natriummonosulfoxyarsenat<sup>2)</sup> bildet:



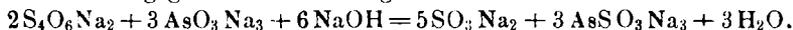
Diese Reduction des Thiosulfates zu Sulfit ist die seiner Bildung aus Sulfit und Schwefel gerade entgegengesetzte Reaction.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer Untersuchung über das Verhalten von Natriumtetrathionat gegen Natriumarsenit und Natriumstannit in alkalischer Lösung mitgetheilt.

Da Fordos und Gelis<sup>3)</sup> gefunden hatten, dass Kaliumtetrathionat beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Thiosulfat und Sulfit zerfällt:

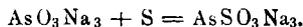


vermuthete ich, dass bei der Einwirkung von Arsenit auf Natriumtetrathionat lediglich Sulfit und Natriummonosulfoxyarsenat entstehen würden, indem das Arsenit mit dem zunächst gebildeten Thiosulfat in der oben angegebenen Weise reagiren würde:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 409 [1898].

<sup>2)</sup> Dieses Salz wurde zuerst von Preis (Ann. d. Chem. 257, 178 [1890]) durch Kochen von arseniger Säure mit Natriumsulfid dargestellt. Später erhielten es Weinland und Rumpf (Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 42 [1897]) beim Kochen von tertiärem Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefel:



<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [3] 8, 349 [1843]; Ann. d. Chem. 44, 227 [1842]; Gmelin-Kraut, 6. Aufl., I., 2, 178.