

Aether löslich. In seinem Verhalten gegen chemische Agentien zeichnet es sich durch grosse Beständigkeit aus.

Die freie Base wie die Salze wirken in den verdünntesten Lösungen heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut; besonders die Schleimhäute werden stark angegriffen. Der Staub derselben in geringster Menge eingeathmet, verursacht einen starken Reiz zum Niesen.

Die Analyse der Base führt zur Formel $C_{12}H_9N$.

Wahrscheinlich muss dieselbe aber verdoppelt oder verdreifacht werden da die Zusammensetzung der Salze zeigt, dass verschiedene Reihen derselben, die sich durch den relativen Gehalt an Säure und Base unterscheiden, bestehen.

Die Salze des Acridins sind alle gelb oder orange gelb, während die vollkommen reine Base, wie schon angeführt, farblos ist. Sie besitzen alle ein grosses Krystallisationsvermögen. Die sehr verdünnten, im durchgehenden Lichte farblos erscheinenden Lösungen zeigen im reflectirten Lichte eine prachtvoll blaue Färbung, welche um so mehr in eine grüne übergeht, je concentrirter die Lösung wird, bis sie bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit fast vollständig verschwindet. Obwohl die Salze sehr schön krystallisiren, haben wir bei einer Reihe von Analysen keine vollkommen constanten Zahlen erhalten. Das salzsaure Salz enthält, wenn bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur getrocknet, wobei die orange gelbe Färbung in eine rein gelbe übergeht, weniger Salzsäure als der Formel $C_{12}H_9N, HCl$ entspricht. Das schwefelsaure Salz dagegen giebt einen grösseren Schwefelsäuregehalt, wie ihn die Zusammensetzung $(C_{12}H_9N)_2, H_2SO_4$ verlangt.

Da die geringe Menge Material, die uns bisher zu Gebote stand, es uns unmöglich macht, für diese Beobachtung eine genügende Erklärung zu geben, so behalten wir uns vor, hierauf in einer späteren Publication zurückzukommen.

214. W. Hoffmeister: Ueber Phenyläther und Diphenylenoxyd.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Anregung des Hrn. C. Clemm habe ich die Einwirkung des Phenols auf schwefelsaures Diazobenzol verfolgt und theile hier einige Resultate meiner Versuche mit.

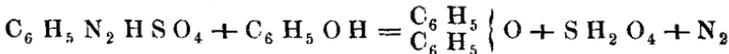
Wie bereits in einer vorläufigen Notiz*) erwähnt, entweicht aus einem Gemisch von Phenol und schwefelsaurem Diazobenzol schon in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen Stickgas, und es resultirt eine dickölige Flüssigkeit, die einen angenehm aromatisch riechenden Körper enthält. Behandelt man das Gemenge mit überschüssiger

*) Journ. f. pract. Chem. N. F. B. 1. S. 143.

Natronlauge und destillirt das darin unlösliche aus einer Retorte mit eingeleiteten Wasserdämpfen, so geht ein hellgelbes in Wasser untersinkendes Oel über, das durch wiederholte Destillation gereinigt den constanten Siedepunkt bei 248° zeigt und in einer Kältemischung unter Bildung von langen farblosen Nadeln vollständig erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 28° . Die Analyse ergab genau die Zusammenstellung des Phenyläthers.

Bei öfters wiederholter Darstellung dieses Körpers habe ich gefunden, dass es nicht nöthig ist, oder wenigstens kein Gewinn zu sein scheint, das schwefelsaure Diazobenzol rein darzustellen. Um letzteres in grösserer Quantität zu erhalten, sind ganz bedeutende Mengen von wasserfreiem Alkohol und Aether zur Fällung nothwendig, und auch trockenes Gemisch von Phenol und schwefelsaurem Diabenzol liefert kaum mehr Ausbeute an Phenyläther, als die folgende Darstellung.

Schwefelsaures Anilin wurde mit Wasser zu einem Brei gemischt, in der Kälte ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet, bis eine dünnflüssige Lösung erhalten wurde und diese direct mit Phenol gemengt. Während der nun eintretenden Reaction zersetzt sich der bei weitem grösste Theil des schwefelsauren Diazobenzols, ohne mit dem Phenol in Beziehung zu treten, und ich bin noch damit beschäftigt, die geeignetste Darstellung der neuen Verbindung finden. Folgende Gleichung möge den Verlauf der Reaction verdeutlichen:



Soweit die immer äusserst geringe Ausbeute erlaubte, habe ich den Phenyläther weiter untersucht und Folgendes gefunden.

Der Phenyläther stellt eine farblose feste Masse von angenehm aromatischen Geruch dar, die bei 28° schmilzt und bei 248° siedet. Die geringste Beimengung einer fremden Substanz verhindert das Erstarren. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und mischt sich mit Aether in jedem Verhältniss.

Erwärmt man den Phenyläther mit Fünffachchlorphosphor in einer Retorte mit aufsteigendem Halse und destillirt dann ab, so gehen Beide unverändert über. Dagegen wirkte Fünffachchlorphosphor ein, als er nach einem Zusatz von Phosphoroxychlorid mit dem Phenyläther 10 Stunden auf 220° in einer geschlossenen Röhre erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, bei der Destillation ging eine grosse Menge von Dreifachchlorphosphor über, dann folgte das zugesetzte Phosphoroxychlorid und zuletzt zwischen $260 - 280^{\circ}$ ein farbloses chlorhaltiges Oel. Monochlorbenzol, das durch Ersetzen des Sauerstoffs durch Chlor hätte entstehen können, war nicht vorhanden. Fünffachchlorphosphor wirkt hiernach chlorirend auf den Phenyläther.

Leitet man letzteren in einer Verbrennungsröhre über glühenden

Zinkstaub nach der Baeyer'schen Methode, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Er zeigt gegen dieses Reagens dieselbe Beständigkeit wie das Anisol, das, wie C. Gräbe angiebt, sich ebenfalls nicht bei dieser Behandlung verändert.

Dagegen unterscheidet er sich wesentlich von letzterm durch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff; denn selbst während eines zehnstündigen Erhitzens des Phenyläthers mit Jodwasserstoff auf 250° wird er nicht verändert.

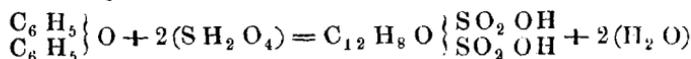
Auch Chromsäure zeigte nach längerem Erhitzen eines Gemisches derselben mit Phenyläther und Eisessig keine Einwirkung.

Phenylxydbisulfosäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf den Phenyläther. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst er sich allmählig auf, und durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine vollkommen klare Lösung. Hieraus wurde auf die gewöhnliche Art das Barytsalz dargestellt, das aus seiner Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten erscheint. Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und der Analyse unterworfen, ergaben sowohl die Bestimmung des Baryums als auch die Verbrennung folgende Formel für das vollkommen getrocknete Salz



Die Bildung der Phenylxydbisulfosäure vollzieht sich also nach der Gleichung:



Das Barytsalz dieser Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Bleisalz derselben durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Säure auf dem Wasserbade concentrirt. Auf diese Weise wurde eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die nach längerem Stehen im Exsiccator ziemlich grosse, harte farblose Krystalle abschied. Letztere zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol, sind unlöslich in Aether.

Nach dem, was ich bis jetzt über das Verhalten des Phenyläthers erkannt, ist derselbe eine äusserst beständige Verbindung, was nach unserer Kenntniss der aromatischen Körper im Allgemeinen, so wie des Anisols und analog constituirter aromatischer Aether im Besondern zu erwarten war.

Diphenylenoxyd.

Da es nach dem Mitgetheilten wohl als zweifellos angesehen werden kann, dass der von mir dargestellte Körper als der echte

Phenyläther zu betrachten ist, war es wichtig, ihn mit den früher als Phenyläther beschriebenen Substanzen zu vergleichen. Ich wählte zunächst das Verfahren von Lesimple, um zu dem von ihm beschriebenen Körper zu gelangen. Indem ich nach seiner Angabe*) verfuhr, erhielt ich in der That ein festes Destillationsproduct, das auf die ebenfalls dort angegebene Weise gereinigt wurde. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in schönen, farblosen, angenehm aromatisch riechenden Blättchen. Diese stimmten in ihren äussern Eigenschaften vollständig mit denen des von Lesimple beschriebenen Körpers überein; der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 80—81° gefunden.

Auch gelang es, eine hinreichende Menge zu destilliren, um den Siedepunkt bei 273° zu bestimmen.

Die Unveränderlichkeit des Schmelz- und Siedepunktes liessen den Körper als rein erkennen.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

Substanz	H ₂ O	und	CO ₂
0,2047 gaben	0,0048		0,6436
0,2069 -	0,0899	-	0,6476
0,2790 -	0,1224	-	0,8756

Hieraus berechnet sich die Formel C₁₂H₈O und nicht die des Phenyläthers C₁₂H₁₀O.

Berechnet für	Gefunden			Berechnet für
C ₁₂ H ₈ O	I	II	III	C ₁₂ H ₁₀ O
C ₁₂ (144) = 85,71	C = 85,74	C = 85,37	C = 85,59	C ₁₂ (144) = 84,70
H ₈ (8) = 4,76	H = 5,14	H = 4,82	H = 4,87	H ₁₀ (10) = 5,82
O (16) = 9,53				O (16) = 0,48
<hr/> 168 100,0				<hr/> 170 100,0

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den von Lesimple angegebenen, der nur eine Analyse anführt, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung im Wasserstoffgehalt. Lesimple fand 5,1 also zu wenig für den berechneten Wasserstoffgehalt des Phenyläthers. Nicht übereinstimmend mit Lesimple's Angaben (C = 84,7) zeigt sich der von mir gefundene Kohlenstoffgehalt. Da aber alle Eigenschaften den von mir untersuchten Körper als rein documentirten, da sie auch mit den von Lesimple angegebenen übereinstimmten, da ferner drei Verbrennungen mir hinreichend genaue Zahlen gaben, so kann ich nur vermuthen, dass Lesimple nicht vollständig verbrannt hat, was bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz, die äusserst leicht unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd streicht, leicht möglich ist.

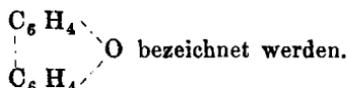
Die Verbindung zeichnet sich durch eine ungemeine Beständigkeit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 138, S. 375

aus. Ueber rothglühenden Zinkstaub geleitet, bleibt sie ebenfalls unangegriffen.

Auch Fünffachchlorphosphor wirkt beim Erwärmen in offenen Gefässen nicht ein; wohl aber bei zehnstündigem Erhitzen auf 220° in geschlossener Röhre. Es wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 92° schmelzender chlorhaltiger Theil isolirt, den ich aber weder als hinreichend rein hinstellen, noch seiner geringen Menge halber analysiren konnte.

Das Verhalten der Lesimple'schen Verbindung, besonders die Unlöslichkeit in Kalilauge, so wie ihre sonstigen Eigenschaften lassen den Körper nicht als ein Phenol, sondern als einen wahren aromatischen Aether erscheinen und stellen ihn neben den Phenyläther, mit dem er viel Aehnlichkeit hat. Er lässt sich sicherlich am ungezwungensten als Diphenyl auffassen, in dem zwei Atome Wasserstoff und zwar in jedem Benzolkern eines durch ein Sauerstoffatom vertreten sind, und kann als Diphenylenoxyd



Ich beabsichtige ein weiteres Studium dieser Körper und ihrer Derivate so wie einen Vergleich der von List und Limpricht*) aus benzoesaurem Kupfer dargestellten und von Limpricht**) als Phenyläther aufgeführten Verbindung mit der von mir erhaltenen und behalte mir vor, weitere Resultate in einer ausführlicheren Abhandlung zu veröffentlichen.

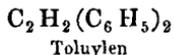
Laboratorium der Universität zu Königsberg, Juli 1870.

215. Arno Behr: Vierfach phenylirtes Aethylen, ein Abkömmling des Benzophenons.

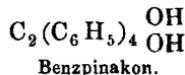
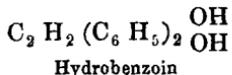
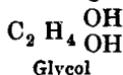
(Vorgetragen vom Verf.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Benzophenons von Neuem aufgenommen und bin dabei zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, der sich seiner Bildung und Zusammensetzung nach als vierfach phenylirtes Aethylen darstellt.

Wir haben:



und die dazu gehörigen Alkohole:



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 210.

**) Lehrbuch, S. 718.