

vollständig beim Abkühlen. Wir verstehen diese Erscheinung sehr leicht beim Hinblick auf die Formel. In der Hitze zersetzt sich das Salz in die beiden neutralen Sulfate und das saure Kalisalz und bewirkt dadurch die intensive Röthung; beim Abkühlen entsteht wieder die ursprüngliche, nur sehr schwach sauer reagierende und daher den Lakmus-Ueberschuss nicht mehr tingirende Verbindung.

Diese Zersetzung ist nun auch auf anderem Wege von mir constatirt worden; bringt man die wässrige Lösung unter Erwärmen zur Krystallisation, so treten drei deutlich unterscheidbare Krystallkörper auf; verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich ein homogenes Salz ab. Dadurch ist auch das Krystallsystem des Guanovulits leicht als rhombisch erkannt worden.

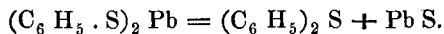
Jedenfalls besitzen wir demnach in dem Verhalten des Guanovulits das Beispiel einer Dissociation eines Salzes in Lösung, wie es augenfälliger und schöner wohl kaum bekannt ist. Wenigstens ist mir keine andere Substanz gegenwärtig, die mit so einfachen Mitteln dieses Princip zur Anschauung brächte. Gerade mit Rücksicht hierauf suche ich augenblicklich das Salz künstlich herzustellen und werde nicht verfehlen, bei günstigem Resultate davon Mittheilung zu machen. Vorläufig musste ich mich mit diesen kurzen Andeutungen begnügen.

Hamburg, Chem. Laboratorium, März 1874.

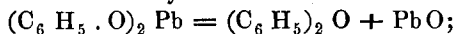
119. C. Graebe: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

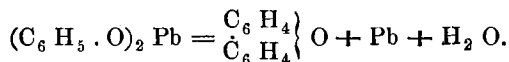
Kekulé und Szuch haben bekanntlich gezeigt, dass die Bleiverbindung des Phenylsulphydrats beim Erhitzen Schwefelphenyl neben Schwefelblei liefert:



Das Verhalten von Phenolblei unter denselben Umständen war bisher nicht bekannt. Es erschienen hier von vornherein zwei Reactionen als wahrscheinlich. Erstens konnte das Zerfallen analog obiger Reaction verlaufen und Phenyläther entstehen:



zweitens war es möglich, dass nicht Bleioxyd, sondern Blei zurückbleiben werde und an Stelle des Phenyläthers sich Diphenylenoxyd bilde:



Da beide Verbindungen und vor Allem der Phenyläther schwierig in grösserer Menge zu gewinnen sind, so stellte ich in dieser Rich-

tung Versuche an. Bleioxyd und Phenol wurden direct in einer un-
tubulirten Retorte erwärmt. Ich habe dieselbe in sehr verschiedenen
Verhältnissen genommen, ohne einen wesentlichen Unterschied im
Verlauf der Reaction zu beobachten. Vorläufig bin ich bei einem
Theil Phenol und $1\frac{1}{2}$ —2 Theilen Bleioxyd stehen geblieben.

Beim Erhitzen destillirt Phenol, während gleichzeitig Phenolblei
entsteht, was an der Farbenänderung des Bleioxyds, welches hellgrau
wird, zu beobachten ist. Bei stärkerem Erwärmen tritt Spaltung ein,
der Retorteninhalte schäumt auf und färbt sich erst grau, dann dunkel-
violett und schliesslich schwarz. Das röthlich gelbe Destillat lässt
sich durch Natronlauge in einen in derselben unlöslichen, festen, mehr
oder minder röthlich gefärbten Körper und Phenol trennen. Ersterer
besteht der Hauptmenge nach aus Diphenylenoxyd. Durch Umkry-
stallisiren aus Alkohol ist er leicht rein zu erhalten. Besser ist es,
ihn zuerst der Destillation zu unterwerfen und das bis 300° Ueberge-
hende für sich aufzufangen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alko-
hol liefert ihn mit all' den Eigenschaften, welche von dem von Le-
simple entdeckten und von Hoffmeister in meinem Laboratorium
als Diphenylenoxyd erkannten Körper angegeben sind. Den Siede-
punkt, den Hoffmeister uncorrectirt bei 275° fand, habe ich bei
einem Thermometer, dessen Quecksilbersäule sich ganz in Dampf
befand, bei 287 — 288° beobachtet. Die Analyse entsprach der

Formel $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \end{matrix} \text{O}$. Obwohl der Siedepunkt für dieselbe und nicht für
eine complicirte spricht, erschien es mir doch wünschenswerth, sie
durch eine Dampfdichtebestimmung zu controliren. Im Schwefeldampf
wurde dieselbe gleich 5.97 gefunden, während die Formel 5.82 ver-
langt ¹⁾.

Neben dem Diphenylenoxyd entsteht in geringerer Menge ein
in Nadeln krystallisirender, höher siedender und höher schmelzender
Körper, dessen Untersuchung ich bis zum Sommersemester ver-
schieben muss.

Die Ausbeute an beiden Körpern war bei meinen bisherigen Ver-
suchen nicht mehr wie 4 pCt. des angewandten Phenols, von dem
80 bis 90 pCt. wieder gewonnen wurden. Es scheint dies daher zu
rühren, dass sich aus Phenol und Blei hauptsächlich eine basische
Verbindung bildet, die dann vielleicht nach folgender Gleichung zer-
fällt: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Pb OH} = \text{C}_6 \text{H}_5 \text{ OH} + \text{Pb O}$.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit führe ich als Nachtrag zu einer kürzlich in diesen
Berichten mitgetheilten Notiz an, dass die Dichte des Diphenylendisulfids der Formel

$\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \end{matrix} \text{S}_2$ entspricht. Gefunden 7.74, berechnet 7.48.

Trotz der geringen Ausbeute halte ich diese neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds für die bequemste Methode der Gewinnung, da die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgangen wird. Ich beabsichtige dieselbe deshalb genauer auszuarbeiten.

Universitäts-Laboratorium, Königsberg, 16. März 1874.

120. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung von Bleioxyd auf Phenol bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 26. März.)

Die vorangehende Notiz des Hrn. Gräbe über die bei der Destillation des Phenolbleis entstehenden Produkte, welche uns derselbe gütigst mittheilte, veranlasst uns, auch unsererseits die Resultate, welche wir bei dem weiteren, noch nicht beendeten Studium der Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf organische Körper erhielten,¹⁾ soweit dieselben das Phenol betreffen, mitzuthellen.

Leitet man Phenol über mässig erhitztes Bleioxyd, so erhält man ein Destillat, das beim Behandeln mit Kali eine feste Substanz zurückerlässt. Um dieselbe in grösseren Mengen zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen: der durch gelindes Erhitzen von Phenol mit der 5—6fachen Menge Bleioxyd erhaltene feste Körper wird in Retorten über freiem Feuer erhitzt; das Destillat ist eine rothe Flüssigkeit, der durch Fraktionirung das meiste Phenol entzogen wurde. Das oberhalb 190° Siedende bildet nach dem Behandeln mit Kali eine feste, harzige Masse, welche zur Reinigung wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgezogen wurde. Beim Erkalten erhält man dann ein Gemenge von farblosen Nadeln und Blättchen, welche man am besten durch Destillation mit Wasserdampf trennt, indem nur die Blättchen leicht mit den Wasserdämpfen flüchtig sind.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sind diese blättrigen Krystalle rein und zeigen alle Eigenschaften des von Hoffmeister²⁾ durch Destillation des phosphorsauren Phenyläthers mit Kalk erhaltenen Diphenylenoxyds. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	85.86	85.71
H	4.99	4.77.

Das diphenylenoxydbisulfosaure Barium, nach Hoffmeister's Vorschrift dargestellt, enthielt 28.28 pCt., ber. 28.48 pCt. Ba.

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 753.

²⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 159, S. 211.