

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.

Die Reaction bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Phenol verläuft demgemäss so, dass unter Verlust von zwei H-Atomen zwei Phenolmoleküle zusammentreten, während nebenbei noch eine Wasserabspaltung stattfindet:



Der neben dem Diphenylenoxyd in geringer Menge auftretende in Nadeln krystallisirende Körper ist in Alkalien unlöslich, während er sich in Benzol und in Alkohol leicht, in Benzin schwerer löst. Er schmilzt bei 173—174°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

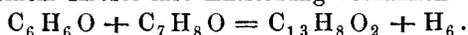
	1.	2.	3.	4.
C	79.27	79.54	79.45	80.13
H	4.32	4.21	4.24	4.20.

Aus diesen Zahlen liesse sich eine Formel $\text{C}_{13} \text{H}_8 \text{O}_2$, welche 79.59 pCt. C und 4.08 pCt. H verlangt, ableiten.

Ein bei 211—212° schmelzendes gebromtes Produkt, das man leicht durch Zusammenreiben der eben erwähnten Substanz mit Brom unter Wasser und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln erhält, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	$\text{C}_{13} \text{H}_6 \text{Br}_2 \text{O}_2$ verlangt:
C	43.67	—	44.07
H	1.99	—	1.69
Br	45.86	45.26	45.20.

Wir betrachten übrigens die Formel $\text{C}_{13} \text{H}_8 \text{O}_2$ für das bei 173° schmelzende Produkt keineswegs als feststehend; nur die geringe Menge dieser Substanz, welche wir erhielten, hat uns bis jetzt verhindert, dieselbe näher zu untersuchen. Nach dieser Auffassung würde sie wohl einer Verunreinigung des käuflichen krystallisirten Phenols mit einem Kresol ihre Entstehung verdanken:



Um diese Hypothese zu prüfen, wurde käufliches, ungefähr bei 190—200° siedendes Steinkohlentheerkresot, das erheblichere Mengen Kresol enthält, in die Bleiverbindung übergeführt und diese destillirt. Die Ausbeute an dem gesuchten Körper war aber nicht viel grösser, als bei Anwendung von krystallisirtem Phenol. Wir müssen es nach diesen Resultaten vorläufig dahin gestellt sein lassen, welche Constitution diesem Körper zukommt.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.