

Über den inneren Aufbau und die Entstehungsursache der Nadeln können wir vorerst nur sehr vage Vermutungen äußern. Bei einem regulären Kristall ist die ausgeprägte Bevorzugung einer Richtung schwer verständlich. Vielleicht handelt es sich um schraubenförmige Gitterstörungen im Sinne von J. M. Burgers¹⁰⁾, die an geeigneten Stellen der Kondensationsunterlage ansetzen und wendeltreppenartig in die Höhe wachsen. In den letzten Jahren wurden vor allem an SiC-Kristallen, aber auch an zahlreichen organischen Stoffen eigentümliche, mikroskopische Erhöhungen über den normalen Kristallflächen beobachtet^{11, 12, 13, 14)}, die von einigen – nicht allen – Autoren auf solche Schraubenversetzungen zurückgeführt werden. Doch hatten diese Gebilde stets eine spiralförmige, schneckenhausähnliche flache Kegel- oder Pyramidengestalt.

Andererseits ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß es sich bei den Kaliumnadeln um eine instabile allotrope Modifikation handelt, die ja an sich im übersättigten Dampf wachstumsfähig sein könnte. Allerdings könnte deren Gitter nur einen sehr geringen Überschuß an freier Energie gegenüber dem normalen besitzen, zumal die Nadeln in Kontakt mit der stabilen Modifikation und dicht am normalen Schmelzpunkt wachsen. Tatsächlich glaubte V. M. Goldschmidt¹⁵⁾ 1926 eine tetragonale Kristallstruktur des Kaliums durch Laue-Aufnahmen bei Zimmertemperatur nachgewiesen zu haben; sein Ergebnis wurde aber später von E. Posnjak¹⁶⁾ nicht bestätigt, der nur die kubisch raumzentrierte Struktur feststellen konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

191. Robert Schwarz und Wilhelm Kuchen: Zur Kenntnis der Kieselsäuren, IX. Mitteil.: Einige neue Ester der Orthokieselsäure*) **)

[Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen]

(Eingegangen am 5. Juni 1953)

An Hand einer Zusammenstellung neuer und bereits bekannter Ester der Orthokieselsäure wird versucht, Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften abzuleiten. Es wird das Verfahren der Ätherspaltung mit Siliciumtetrachlorid beschrieben; im Zusammenhang damit werden einige neue Äther dargestellt.

Im Laufe unserer Untersuchungen über Kieselsäureester¹⁾ ergab sich mit zunehmendem experimentellem Material die allgemeine Frage, in welcher Weise sich die Konstitution auf die physikalischen Eigenschaften auswirkt.

¹⁰⁾ J. M. Burgers, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **42**, 293 [1939].

¹¹⁾ C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **5**, 48 [1949].

¹²⁾ A. R. Verma, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 268 [1952].

¹³⁾ H. E. Buckley, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 275 [1952].

¹⁴⁾ M. Brandstätter, Naturwissenschaften **40**, 272 [1953].

¹⁵⁾ V. M. Goldschmidt, Skr. norske Vidensk.-Abad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. **1926**, Nr. 2, S. 17. ¹⁶⁾ E. Ponjsak, J. physik. Chem. **32**, 357 [1928].

*) Ernst Weitz zum 70. Geburtstag zugeeignet.

) VIII. Mitteil. zur Kenntnis der Kieselsäuren: R. Schwarz u. F. Weigel, Z. anorg. allg. Chem. **288, 291 [1951]. ¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **263**, 15 [1950], **266**, 185 [1951].

Es erscheint undurchsichtig, warum im einen Falle kristalline, im andern harzartige oder hochviscose Stoffe auftreten, warum im einen Falle die Ester leicht, im andern Falle schwer hydrolysierbar sind. Die Beantwortung solcher Fragen setzt ein sehr reichhaltiges Material voraus. Ist man in der Lage, die Eigenschaften vieler Glieder desselben Bautypus mit lediglich variiertem organischem Reste zu vergleichen, wird sich die Möglichkeit ergeben, Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Wie ein Blick in die von H. Post²⁾ gegebene Zusammenstellung zeigt, sind im Laufe der letzten Jahrzehnte schon an hundert Individuen überwiegend aliphatischen Charakters hergestellt worden. Trotzdem erschien es uns notwendig, zur Beantwortung der soeben angedeuteten Fragen das experimentelle Material unter ganz bestimmten Gesichtspunkten noch weiter zu vergrößern. Unsere Erfahrungen lehrten uns, daß besonderes Gewicht auf die Herstellung aromatischer Abkömmlinge zu legen sei, da wir bald erkannten, daß diese Klasse die verschiedenartigsten, experimentell leicht realisierbaren Variationen zuläßt. Auch spricht sie viel stärker auf strukturelle Veränderungen an als die aliphatische.

Die Darstellung der Orthoester erfolgte auf dem üblichen Wege durch Zutropfen des Tetrachlorids in die schwach erwärmte, benzolische Lösung des Phenols. Dabei wurde gefunden, daß die Substituenten im Phenolkern, vermutlich infolge sterischer Hinderung, die Veresterungsgeschwindigkeit verringern. Während z. B. beim Phenol die Reaktion nach etwa 3 Stunden beendet ist, erhält man bei Verwendung substituierter Phenole unter gleichen Reaktionsbedingungen neben dem gewünschten Orthoester verhältnismäßig große Mengen von Aroxychlorosilanen. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, das Siliciumtetrachlorid auf einen größeren Überschuß des Phenols einwirken zu lassen.

Nach etwa 3stdg. Reaktionsdauer bei der Temperatur des siedenden Lösungsmittels (Benzol) wurde dieses abdestilliert und der Rückstand auf eine Temperatur erhitzt, die etwa 30° unter dem Kochpunkt der phenolischen Komponente liegt. Diese Temperatur wurde noch etwa 2 Stdn. beibehalten und das Reaktionsprodukt sodann i. Vak. fraktioniert. Durch diese Maßnahme wurde der Orthoester dann stets als konstant siedende Fraktion in reinem Zustand erhalten. In den meisten Fällen war das Produkt bereits nach der ersten Destillation vollständig chlorfrei. Die Ausbeuten lagen bei etwa 70%.

Lediglich beim *p*-Chlor-phenylester betrug sie nur 50%. Auch ist in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer. Als Ursache hierfür dürfte wohl das *p*-ständige Chlor anzusehen sein, welches bekanntlich die Acidität der phenolischen Oxygruppe stark erhöht, ein Umstand, der naturgemäß dessen Veresterung mit Siliciumtetrachlorid erschwert.

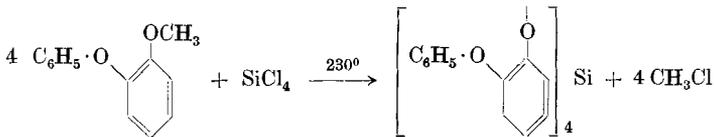
Von den in der folgenden Tafel aufgeführten 15 Estern sind die ersten 6 bereits bekannt. Wir haben lediglich ihre physikalischen Konstanten überprüft und ergänzt. Die restlichen 9 werden hier erstmalig aufgeführt. Die Ester Nr. 12–15 wurden nach einem neuartigen Verfahren hergestellt, indem wir bei 230° Siliciumtetrachlorid auf den Methyläther des zu Grunde lie-

²⁾ Aliphatic Orthoesters, Reinhold Publ. Corp. 1943; Organic Silicon Compounds, Reinhold Publ. Corp. 1949.

Tafel. Orthokieselsäureester

Verbindung	Siedepunkt	Schmp.	Dichte	Mol.-Gew.	Silicium-geh.	Habitus und Farbe
1.) <i>o</i> -Kresyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. ₁₅ 279—281°	—	d ₁₈ ⁴ 1.119	456	6.14%	fast farbloses Öl
2.) <i>m</i> - " " "	Sdp. ₁₅ 284—286°	—	d ₁₈ ⁴ 1.120	456	6.14%	leicht gelbliches Öl
3.) <i>p</i> - " " "	Sdp. ₁₅ 290—291°	70.5°		456	6.14%	sandfarbene Kristalle
4.) <i>o</i> -Xylenyl- <i>o</i> -silicat (1,3-Dimethyl-4-oxy-phenyl-)	Sdp. ₁₅ 312—314°	50.0°		512	5.43%	" "
5.) <i>m</i> -Xylenyl- <i>o</i> -silicat (1,3-Dimethyl-5-oxy-phenyl-)	Sdp. ₁₅ 301—303°	96.0°		512	5.43%	" "
6.) α -Naphthyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. _{0.2} 338—342°	140°		600	4.65%	elfenbeinfarbige Kristalle
7.) β -Naphthyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. _{0.2} 347—351°	83°		600	4.65%	" "
8.) <i>p</i> -Äthyl-phenyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. ₁₅ 300—303°	—		512	5.43%	hellgelbes Öl
9.) <i>p</i> -Chlor-phenyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. ₁₅ 321—323°	75.0°		536	5.20%	sandfarbene Kristalle
10.) <i>o</i> -Oxy-diphenyl- <i>o</i> -silicat	Sdp. ₅ 336—342°	—		704	3.97%	außerordentlich zähflüssiges, gelbes Öl
11.) <i>o</i> -Carbophenoxy-phenyl- <i>o</i> -silicat	zersetzt sich oberhalb 250°	—		881	3.18%	sehr viscoses, rötlich-braunes Öl
12.) Brenzcatechin-mono-phenyläther- <i>o</i> -silicat	Sdp. _{11.5} 358°	—		768	3.65%	ziemlich viscoses, braunes Öl
13.) Brenzcatechin-mono- <i>p</i> -tolyläther- <i>o</i> -silicat	Sdp. ₁₀ 360—365°	—		825	3.40%	viscoses, braunes Öl
14.) Brenzcatechin-mono- α -naphthyläther- <i>o</i> -silicat	—	—		969	2.89%	sprödes, dunkelbraunes Harz
15.) Brenzcatechin-mono- <i>p</i> -phenoxy-phenyläther- <i>o</i> -silicat	—	—		1137	2.47%	dunkelbraunes, klebriges Harz, erweicht bei ca. 40° zu einem viscosen Öl

genden Phenols einwirken ließen. Unter diesen Bedingungen wird der Methyläther glatt gespalten, so beispielsweise bei Verwendung des Guajacylphenyläthers nach folgender Gleichung:



Das einer allgemeinen Anwendung zugängliche Verfahren gestattet in manchen Fällen die Darstellung von auf dem üblichen Wege nur schwer zugänglichen Estern³⁾. Dies sieht man schon an dem obengenannten Beispiel. Hier wurden die als Ausgangsstoffe verwendeten Äther nach F. Ullmann aus dem Kaliumsalz des Guajacols und den entsprechenden Brom-Verbindungen, z. B. Brombenzol, in Gegenwart von Kupferpulver dargestellt.

Bei dieser Umsetzung ist die Methoxy-Gruppe der Phenylierung nicht zugänglich, erlaubt also die Bildung von Brenzcatechin-mono-phenyläthern, die aber dann mit Siliciumtetrachlorid zum Derivat des Dioxybenzols umgesetzt werden. Direkte Umsetzung zwischen Siliciumtetrachlorid und Brenzcatechin führt infolge der zwei funktionellen Oxy-Gruppen zu einem andersartigen, hier unerwünschten Reaktionsverlauf¹⁾.

³⁾ Über das Verhalten des SiCl₄ gegenüber den verschiedensten Äthern werden wir in Kürze ausführlich berichten.

Da die so hergestellten Ester durch Hydrolyse leicht zu den zu Grunde liegenden Phenolen abgebaut werden können, ergibt sich durch diese Ätherspaltung auch eine präparativ bequeme Methode zur Gewinnung der entsprechenden Phenole.

Was die Beantwortung der eingangs gestellten Fragen angeht, so erkennt man an Hand unseres Versuchsmaterials folgendes:

1. Die Orthoester einfacher substituierter Phenole gleichen sich in den physikalischen Eigenschaften der phenolischen Komponente insofern an, als ein bei Raumtemperatur flüssiges Phenol auch einen flüssigen Ester ergibt. Kristalline Phenole ergeben kristalline Ester. Die Schmelzpunkte liegen nicht weit, nämlich maximal 40° , auseinander. Die Siedepunkte der Orthoester liegen etwa 200° höher als die der phenolischen Komponenten.

2. Ester höherer Phenole stellen bei Raumtemperatur zähe Massen oder hochviscose Öle dar, die auch in längeren Zeiträumen nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Ein Vergleich der Ester 10 und 12 zeigt deutlich die weichmachende Wirkung des Äthersauerstoffs: während der Ester 10 als Diphenyl-Abkömmling eine sehr zähe Masse ist, die im Laufe von Stunden fließt, ist das entsprechende Diphenyläther-Derivat ein mäßig viscoses Öl. Diese weichmachende Wirkung des Äthersauerstoffs findet sich beim Polyphenyläther-Derivat (15) in entsprechend gesteigerter Form.

3. Enthält die Esterkomponente ein kondensiertes Ringsystem, (z. B. 14), so zeigt sich ein verspröden wirkender Einfluß. Im Gegensatz zu den anderen Stoffen ist nämlich der Ester 14 ein leicht pulverisierbares, ziemlich sprödes Harz.

Beschreibung der Versuche

I. Substituierte Orthokieselsäure-phenylester

Als Beispiel für die Darstellung eines substituierten Phenylesters sei die Bereitung des *p*-Chlor-phenyl-*o*-silicats angegeben:

In die auf etwa 40° erwärmte Mischung von 200 g ($15/10$ Mol) *p*-Chlor-phenol und 150 ccm frisch dest. Benzol wurden im Laufe 1 Stde. 35 ccm ($3/10$ Mol) Siliciumtetrachlorid eingetropft. Unter Chlorwasserstoff-Abspaltung setzte alsbald die Reaktion ein. Nach beendeter Zugabe des Tetrachlorids wurde die Lösung mehrere Stunden zum Sieden erwärmt, sodann das Benzol abdestilliert und das Reaktionsprodukt weitere 3 Stdn. auf etwa 180° erhitzt. Anschließend wurde im Wasserstrahl-Vakuum destilliert und die Fraktion $324\text{--}328^{\circ}/14$ Torr aufgefangen. Als Vorlauf wurde fast nur überschüssiges bzw. nicht umgesetztes Chlorphenol erhalten. Etwa 14 g eines viscosen, dunklen Öls verblieben als Destillationsrückstand. Durch nochmalige Destillation wurde der Ester in Form eines nahezu farblosen Öls vom Sdp. $321\text{--}323^{\circ}/13$ Torr erhalten, das beim Abkühlen zu einer kristallinen, wachsgelben Masse vom Schmp. 75° erstarrte.

Ausb. 89 g (etwa 50% d.Th. bez. auf das angewandte Siliciumtetrachlorid).

$C_{22}H_{10}Cl_4Si$ (538.1) Ber. Si 5.21 Gef. Si 5.18, 5.23, Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 523

Das *p*-Chlor-phenyl-*o*-silicat ist, wie alle in der Tafel I aufgeführten Ester, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Der Ester 11 zersetzt sich beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 250° und ist daher selbst i. Hochvak. nicht destillierbar. Zu seiner Darstellung wurde daher zunächst wie oben beschrieben verfahren. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt i. Hochvak. von allen bis 200° flüchtigen Anteilen befreit. Der so gereinigte Ester erwies sich als chlorfrei und ergab die geforderten Si- und Mol.-Gew.-Werte.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden von Herrn cand. chem. Heinz Schmalz durchgeführt.

2. Brenzcatechin-diäther

Brenzcatechin-methyläther-phenyläther wurde aus Guajacol, Brombenzol, Kaliumhydroxyd und Kupferpulver nach F. Ullmann und A. Stein⁴⁾ dargestellt.

Brenzcatechin-methyläther-*p*-tolyläther: 90 g Guajacol, 124 g *p*-Bromtoluol, 41 g Kaliumhydroxyd und 0.4 g Kupferpulver wurden in einem kleinen Autoklaven 3 Stdn. auf 230° erhitzt.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde durch Destillation der Äther als blaßgelbes Öl vom Sdp.₁₇ 168° erhalten. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen kristallin und wurde aus Äthanol in Form von farblosen Tafeln vom Schmp. 52° erhalten; Ausb. 40%. Der Äther ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.2) Ber. C 78.53 H 6.54 Gef. C 78.57 H 6.42

Brenzcatechin-methyläther- α -naphthyläther entsteht aus 76 g Bromnaphthalin, 46 g Guajacol, 20.5 g Kaliumhydroxyd und 0.3 g Kupferpulver während 3 Stdn. bei 230°. Viscoses, gelbstichiges Öl vom Sdp.₉ 210–212°, das nach einigen Stunden kristallin erstarrt und, aus Äther umgelöst, farblose Kristalle vom Schmp. 72.5° ergibt; Ausb. 41% d. Theorie. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.57 H 5.63 Gef. C 81.56 H 5.53

Brenzcatechin-methyläther-*p*-phenoxy-phenyläther: 232 g *p*-Brom-diphenyläther, 11.3 g Guajacol, 51 g Kaliumhydroxyd und 0.1 g Kupferpulver wurden 3 Stdn. auf 230° erhitzt.

Der Äther wurde als nahezu farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 240° erhalten, die nach kurzer Zeit kristallin erstarrte. Die Umkristallisation aus Methanol ergab weiße Kristalle vom Schmp. 49°; Ausb. 26% der Theorie.

$C_{19}H_{16}O_3$ (292.4) Ber. C 78.07 H 5.51 Gef. C 77.96 H 5.49

Allgemein ist zu sagen, daß bei den soeben beschriebenen Versuchen weder höhere Reaktionstemperatur noch Verlängerung der Reaktionsdauer die Ausbeute an Äther vergrößerten. Auch im Rührautoklaven war kein besseres Ergebnis zu erzielen.

Die Umsetzung der entsprechenden Chlor-Verbindung mit dem Kaliumsalz des Guajacols gelang nicht.

3. Brenzcatechin-monoäther-orthokieselsäureester

Brenzcatechin-monophenyläther-*o*-silicat: In einem kleinen Stahlautoklaven wurden 4.5 ccm Siliciumtetrachlorid mit 29 g Brenzcatechin-methyläther-phenyläther 2.5 Stdn. auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Methylchlorid abgelassen und der viscose, braune Autoklaveninhalt der Vak.-Destillation unterworfen. Der Orthoester ist ein viscoses, gelbes Öl vom Sdp._{11,5} 357–360°.

Als Destillationsrückstand verblieb eine sehr geringe Menge höher siedender Kieselsäureester.

$C_{48}H_{36}O_8 Si$ (768.8) Ber. Si 3.78 Gef. Si 3.65 Mol.-Gew. 754 (kryoskop. i. Bzl.)

Brenzcatechin-monotolyläther-*o*-silicat wurde aus 52 g Brenzcatechin-methyläther-*p*-tolyläther und 4.2 ccm Siliciumtetrachlorid während 4 Stdn. bei 250° erhalten. Viscoses, bräunliches Öl vom Sdp.₁₀ 360–365°; Ausb. etwa 65%.

$C_{55}H_{44}O_8 Si$ (824.9) Ber. Si 3.40 Gef. Si 3.42 Mol.-Gew. 776

In diesem Falle mußte die Reaktionsdauer auf 4 Stdn. erhöht und mit einem größeren Überschuß an Äther gearbeitet werden, um die Bildung von Esterchloriden zu vermeiden. Die *p*-ständige Methylgruppe verringert offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit.

Brenzcatechin-mono- α -naphthyläther-*o*-silicat: 54.3 g Brenzcatechin-mono- α -naphthyläther wurden mit 5.5 ccm Siliciumtetrachlorid 4 Stdn. auf 240° erhitzt.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 622 [1906].

Da der entstandene Ester hochviscos und nicht destillierbar war, wurde der Autoklaveneinhalt in absol. Benzol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine mit ausgeglühtem Kieselgur bedeckte Glasfritte gesaugt. Hierdurch sollten mechanische Verunreinigungen zurückgehalten werden. Aus der benzolischen Lösung wurde das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende Reaktionsprodukt i. Vak. von allen bis zu einer Badtemperatur von 340° flüchtigen Anteilen befreit. Zurück blieb schließlich der hochviscose Ester, der nach dem Abkühlen zu einem spröden Harz erstarrte; Ausb. 68%. Der Ester ist in dünnen Schichten transparent und leicht pulverisierbar.

$C_{64}H_{44}O_8Si$ (969.0) Ber. Si 2.89 Gef. Si 2.94 Mol.-Gew. 906

Brenzcatechin-mono-*p*-phenoxy-phenyläther-*o*-silicat: Der Ester wurde aus 62 g Brenzcatechin-methyläther-*p*-phenoxy-phenyläther und 8.14 g Siliciumtetrachlorid durch 3stdg. Erhitzen auf 240° erhalten. Auch dieser Stoff war hochviscos und nicht unzersetzt destillierbar. Daher wurde er auf die vorstehend beschriebene Weise von mechanischen Verunreinigungen befreit und zur Entfernung flüchtiger Anteile (überschüss. Äther, Spuren von Esterchloriden) i. Vak. auf max. 340° erhitzt. Der so in einer Ausbeute von 55% erhaltene Kieselsäureester war ein plastisches, braunes Produkt und in dünner Schicht ebenfalls transparent. Zwischen 35–40° erweicht der Stoff zu einem hochviscosen Öl.

$C_{72}H_{52}O_{12}Si$ (1137.2) Ber. Si 2.47 Gef. Si 2.48 Mol.-Gew. 1029

4. Gewinnung der den Orthosilicaten zugrunde liegenden Phenole

Die Ester (12–15) wurden in Aceton gelöst und die Lösung mit wenigen cem konz. Ammoniak-Lösung versetzt. Unter Gel-Bildung trat nach kurzer Zeit Hydrolyse ein. Nach etwa 1stdg. Stehenlassen unter gelegentlichem Umrühren wurde das Gel abgesaugt und mehrfach mit wenig Aceton gewaschen. Nachdem das Filtrat durch Eindunsten vom Lösungsmittel befreit war, verblieb das Phenol als öliger Rückstand, der beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab kristallin erstarrte. Durch Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel wurde das Phenol sodann in reinem Zustand erhalten. Die Ausbeuten an Phenol, bez. auf den angewandten Orthoester liegen zwischen 90 und 95%.

Brenzcatechin-monophenyläther⁵⁾ (aus Ester 12): Farblose Nadeln vom Schmp. 105° aus Alkohol + Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.41 H 5.37 Gef. C 77.43 H 5.28

Brenzcatechin-mono-*p*-tolyläther (aus Ester 13): Farblose Nadeln aus Methanol + Wasser vom Schmp. 64.2°; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine olivgrüne Färbung.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.02 Gef. C 77.73 H 5.84

Brenzcatechin-mono-*p*-phenoxy-phenyläther (aus Ester 15): Es erwies sich in diesem Fall als zweckmäßig, das nach der Hydrolyse erhaltene, ölige Phenol durch Lösen in Äther und Ausschütteln mit verd. Natronlauge von geringfügigen Nebenprodukten abzutrennen. Durch Umlösen aus Äther wurde das Phenol in Form eines schwach bräunlich verfärbten Kristallpulvers vom Schmp. 77° erhalten. Das Phenol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol usw. und gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine smaragdgrüne Färbung.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278.2) Ber. C 77.70 H 5.03 Gef. C 77.40 H 5.10 Mol.-Gew. 275 (Rast)

Im Falle des Brenzcatechin-mono- α -naphthyläthers (aus Ester 14) gelang es uns nicht, das Phenol kristallin zu erhalten. Das Produkt war stets von schmieriger Konsistenz und zeigte auch nach längerer Zeit keinerlei Kristall-Bildung. Die erhaltenen Analysenwerte lagen meist etwas zu tief, z.B.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.35 H 5.08 Gef. C 80.87 H 5.03

⁵⁾ J. F. Norris, B. G. Macintire u. W. M. Corse, Amer. chem. J. 29, 127 [1903]; F. Ullmann u. A. Stein, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 623 [1906].