

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VI. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1890.)

Die Äthylirung des sym.-m. Orcins.

Schon durch die Untersuchung von de Luynes und Lionet¹ über die Methyl-, Äthyl- und Amyläther des Orcins ist die auffallende Thatsache festgestellt worden, dass ausser den entsprechenden Dialkylderivaten, deren Bildung zufolge der Zweiatomigkeit des Orcins uns ohne Weiteres verständlich erscheint, aus der Wechselwirkung dieses Phenols mit Kali und den Alkyljodüren auch dreifach alkylirte Orcinabkömmlinge hervorgehen.

Von diesen geben die genannten Forscher an, dass sie nicht mehr in Orcin zurückverwandelt werden können. Diese Angaben von de Luynes und Lionet konnten in Zweifel gezogen werden, solange kein Grund vorlag, von den althergebrachten Anschauungen bezüglich der Vorgänge, die sich bei der Ätherificirung der Phenole abspielen, abzuweichen. So finden wir selbst noch in der zweiten Auflage des Beilstein'schen Handbuches den Formeln des Trimethyl-, Triäthyl- und Triamylorcins ein skeptisches Fragezeichen angehängt. Eine sachliche Revision dieser Beobachtungen wurde indess bis vor Kurzem von Niemandem unternommen. Auch Tiemann und Streng,² die bei ihrer Constitutionsbestimmung des Orcins vom Dimethylorcine ausgegangen sind, haben, so nahe dies gelegen wäre, jene Trialkylorcine nicht in das Bereich ihrer Untersuchung gezogen.

¹ Comptes rendues, 65, 213.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 2001.

Erst vor einem Jahre etwa, kurz nachdem wir gezeigt hatten,¹ dass sich mehratomige Metaphenole im Allgemeinen allem Anscheine nach bei der Alkylierung dem Phloroglucin ähnlich verhalten, indem unter Umständen nicht bloss an Sauerstoff, sondern auch an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, hat uns Herr Guido Pelizzari in Florenz, veranlasst durch unsere Publication, benachrichtigt, dass er eine Untersuchung der erwähnten Orcinderivate begonnen habe, von derselben aber in Anerkennung unserer Rechte auf unseren Wunsch absehen wolle. Wir ergreifen mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Pelizzari für die lebenswürdige Bereitwilligkeit zu danken, mit der er uns gestattet hat, unsere damals bereits beim Resorecin angelangte Untersuchung auf das Orcin auszudehnen und die uns von ihm in der freundlichsten Weise zur Verfügung gestellten interessanten Ergebnisse seiner abgebrochenen Versuche zu benützen.

Wir glauben, wie sie ja auch der Zeit nach vorausgegangen sind, Herrn Pelizzari's Beobachtungen den unserigen voranstellen zu sollen.

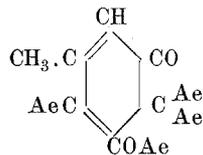
Er erhielt durch Erhitzen von 12 g (1 Mol.) wasserfreien Orcins mit 15 g (circa 3 Mol.) KOH in 30procentiger alkoholischer Lösung und 50 g Jodäthyl (etwas mehr als 3 Mol.) ein Öl, dessen Hauptmenge bei 263—270° C. überdestillirte und nach der Reinigung mit Kali, an das es nur wenig abgab, im Mittel 74·11⁰/₁₀₀ C, 9·67⁰/₁₀₀ H und 26·8⁰/₁₀₀ OC₂H₅ enthielt. Diese Zahlen, welche indess Herr Pelizzari nicht als endgiltige ansieht, kommen den für die Formel C₇H₅(C₂H₅)₂O(OC₂H₅) berechneten (75⁰/₁₀₀ C, 9·61⁰/₁₀₀ H, 21·6⁰/₁₀₀ OC₂H₅) einigermaßen nahe, so dass, auf den ersten Blick wenigstens, die Existenz des Luynes-Lionet'schen Triäthylorcins bestätigt erscheint. Ob bei weitergetriebener Reinigung grösserer Mengen dieses Productes die Analyse desselben nicht vielleicht zu einer anderen Formel geführt hätte, sind wir nicht in der Lage anzugeben, da wir — vorläufig wenigstens — unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben und bis jetzt dabei zu einem Triäthylorcine nicht gelangt sind. Wir halten trotzdem die Bildung von Triäthylorcine

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. X, S. 144.

bei Einhaltung ähnlicher Gewichtsverhältnisse, wie sie Herr Pelizzari angibt, für sehr wahrscheinlich, umso mehr, als wir¹ allen Grund haben, die Existenz zweier Triäthylresorcine anzunehmen und das Orcin sich dem Resorecin in vielen Stücken auch sonst sehr ähnlich verhält.

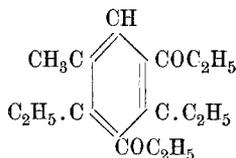
Das wichtigste Ergebniss unserer eigenen Versuche besteht in der Darstellung eines Tetraäthylorcins, welchem seinem Äthoxylgehalte zufolge die Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ zukommt. Diese wird durch die Überführung in die äthoxylfreie Verbindung $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$ bestätigt, die ihrerseits sich durch ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und die Fähigkeit, ein leicht verseifbares Acetylproduct $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5O)$ zu bilden, als ein Phenol documentirt.

Genau dieselben Gründe, die uns bei der Aufstellung der wahrscheinlichsten Constitutionsformel unseres Tetraäthylresorcins geleitet haben, bestimmen uns, für das analoge Orcinderivat die durch die Formel



veranschaulichte chemische Structur in Anspruch zu nehmen. Wir sehen es demnach für den Monäthyläther des sec. *t*-Triäthylorcins an.

Daneben haben wir — aber anscheinend noch nicht rein — eine etwas flüchtigere Substanz gewonnen, deren Elementaranalyse gleichfalls zur Formel eines Tetraäthylorcins führte, die sich jedoch von der früheren Verbindung durch ihren wesentlich höheren Äthoxylgehalt unterscheidet. Die weitere Untersuchung wird lehren, ob hier ein äthylirtes Orcin, etwa der Formel



vorliegt.

¹ Herzig und Zeisel, Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen, V. Mittheilung.

Diese Verbindungen zusammengenommen entstehen in beträchtlich grösserer Menge als der Orcindiäthyläther, den wir bei dieser Gelegenheit in krystallisirtem Zustande zu isoliren vermochten, während er bisher nur als Öl bekannt war.

Endlich konnten wir noch das Auftreten einer Verbindung constatiren, welche, von derselben Flüchtigkeit wie der Diäthyläther, beim Ausfrieren desselben flüssig bleibt. Da wir sie bisher nicht vom Diäthylorcain vollkommen zu trennen vermochten, ist uns über ihre Natur vorläufig nichts Näheres bekannt.

Ähnlich wie bei der Äthylierung des Phloroglucins und Resorcins haben wir auch beim Orcin durch Anwendung eines — vielleicht übertrieben — grossen Überschusses von Kali und Jodäthyl getrachtet, zur äthylreichsten Verbindung, die sich überhaupt bilden kann, zu gelangen. Wir liessen in bekannter Weise auf je ein Moleculargewicht krystallwasserhaltigen Orcins, von dessen Reinheit wir uns überzeugt hatten, 6 Moleculargewichte Kali und Jodäthyl einwirken, trugen nach Beendigung der Reaction die gleiche Menge KOH und C_2H_5J in die Reactionsflüssigkeit ein und kochten am Rückflusskühler weiter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. In einer Operation wurden bis zu 50 g Orcin verarbeitet. Wir erhielten so, in schon oft beschriebener Art getrennt, aus 230 g Orcin 345 g eines bräunlich gefärbten, in Kali unlöslichen Öles und bloss 4.5 g phenolischen Productes, das nicht weiter untersucht wurde.

Nach oft wiederholter fractionirter Destillation unter 20 mm Druck wurden folgende Fractionen erhalten:

Zwischen 144—150° C.	110 g
„ 150—155°	14,,
„ 155—160°	15,,
„ 160—165°	12,,
„ 165—170°	43,,
„ 170—175°	7,,
„ 175—180°	126,,
oberhalb 180°	15,,

Orcindiäthyläther.

Die Fraction 144—150° konnte nach ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte als Orcindiäthyläther angesehen werden.

0·2951 g Substanz lieferten¹ 0·7949 g CO₂ und 0·2428 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6(OC_2H_5)_2$
C	73·41	73·33
H	9·13	8·88.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe änderten sich auch nicht, als wir diesen Antheil der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterwarfen, wobei wir schliesslich 70 g zwischen 248—250° C. (uncorrigirt)² siedend erhielten.

0·2195 g Substanz lieferten 0·5914 g CO₂ und 0·1793 g H₂O.

In 100 Theilen:

C	73·47
H	9·18.

Nichtsdestoweniger war die Substanz keine reine Verbindung, denn sie enthielt bloss 45·7% Äthoxyl statt der theoretisch geforderten 50% und liess sich durch fractionirtes Ausfrieren in eine Anzahl von Antheilen zerlegen, deren erster nach mehrmaligem Schmelzen, partiellem Erstarrenlassen bei stufenweise steigenden Temperaturen und jedesmaliger Trennung von der flüssigbleibenden Mutterlauge schliesslich bei 16—16·5°C.³ schmolz und diesen Schmelzpunkt nach fortgesetzten Reinigungsversuchen nicht mehr änderte. Der letzte Antheil erstarrte selbst bei —23° auch dann nicht, wenn ein Krystallfragment der festen

¹ Sämmtliche Verbrennungen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat im offenen Rohre ausgeführt.

² De Luynes und Lionet geben als Siedepunkt des Orcindiäthyläthers 240—250° C. an.

³ Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren einer grösseren Menge in Verflüssigung begriffener Substanz mit einem controlirten Thermometer bestimmt. Bei Bestimmung desselben nach der herkömmlichen Art im Capillarröhrchen wurde er bei 18—18·5 gefunden.

Verbindung eingeworfen wurde. Dieses flüssig bleibende Öl und die Zwischenfractionen wurden vorläufig nicht näher untersucht. Die feste Substanz aber erwies sich als reiner Orcindiäthyläther, wie aus den nachfolgenden Analysen erhellt.

- I. 0·384 g trockener Substanz lieferten 1·0346 g CO₂ und 0·3105 g H₂O.
 II. 0·2165 g trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung¹ 0·5598 g AgJ.
 III. 0·1795 g trockener Substanz lieferten 0·4820 g CO₂ und 0·1445 g H₂O.
 IV. 0·2250 g trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·5833 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₇ H ₆ (OC ₂ H ₅) ₂
	I	II	III	IV	
C	73·47	—	73·26	—	— 73·33
H	8·98	—	8·94	—	— 8·88
OC ₂ H ₅	—	49·52	—	49·63	— 50·00

Der Orcindiäthyläther, bisher nur in flüssigem und kaum reinem Zustande bekannt, bildet weisse Nadelchen, geschmolzen ein schwach gelblich gefärbtes Öl, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, ist vollkommen unlöslich in Wasser und wird von den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Sein corrigirter Siedepunkt lag bei einem auf 0° C. reducirten Drucke von 747·5 mm bei 250·9—251·9° C. (Correctur für herausragenden Faden 7·9°).

Zur besseren Charakterisirung des Orcindiäthyläthers haben wir den bisher unbekanntem

Dibromorcindiäthyläther

dargestellt, indem wir zu einer kalten Anflösung des Äthers in der etwa 20fachen Menge Eisessig solange unter fortwährendem Schütteln Brom zutropfen liessen, bis bleibende Gelbfärbung einen Überschuss des Halogens anzeigte. Vorübergehend trat dabei eine schöne grüne Färbung ein, die gegen Ende der Operation durch die Farbe des Broms verdrängt wurde. Auf

¹ Mit Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid.

Zusatz von schwefeligsäurehaltigem Wasser wurde eine weisse krystallinische Substanz gefällt, die durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol leicht bis zum constanten Schmelzpunkte gereinigt werden konnte. Sie erwies sich als der zweifach gebromte Orcindiäthyläther.

- I. 0·3412 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4926 g CO₂ und 0·1382 g H₂O.
 II. 0·195 g trockener Substanz lieferten bei der Brombestimmung nach der Kalkmethode 0·216 g Ag Br.
 III. 0·251 g trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (unter Anwendung von Essigsäureanhydrid) 0·3503 g Ag J.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₇ H ₄ Br ₂ (OC ₂ H ₅) ₂
	I.	II.	III.	
C	39·37	—	—	39·05
H	4·49	—	—	4·14
Br	—	47·22	—	47·34
OC ₂ H ₅ ..	—	—	26·71	26·63.

Der Dibromoreindiäthyläther bildet weisse lange Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Von Eisessig wird die Verbindung in der Kälte nur wenig gelöst. Sie scheidet sich daher bei ihrer oben beschriebenen Darstellung noch vor dem Zusatze von Wasser schon während des Bromirens zum grossen Theile aus. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 142 bis 144° C.

Bei der Einwirkung von Brom auf allerdings nicht vollkommen reinen Orcindiäthyläther entstand neben dem beschriebenen Dibromid noch eine geringe Menge einer zweiten krystallisirten bromhaltigen Substanz und einer öligen Bromverbindung, welche beide vorläufig nicht untersucht wurden.

Fraction 165—170 (20 mm).

Diese Fraction stellte ein etwas dickliches gelbes Öl von schwachem aromatischen Geruche dar. Durch Einwirkung von Brom konnte aus diesem Producte keine krystallisirte Bromverbindung erhalten werden. Es war demnach frei von Orcindiäthyläther.

Obzwar seine Zusammensetzung genau der Formel eines vierfach äthylirten Orcins entsprach, muss es dem Äthoxylgehalte zufolge dennoch als ein Gemisch — wahrscheinlich von $C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ und $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ — angesehen werden.

Die Anwesenheit des Äthyläthers des sec.-t. Triäthylorcins in diesem Gemische ist mit Rücksicht auf den geringen Unterschied in den Siedepunkten dieser Verbindung und der jetzt in Rede stehenden Fraction als fast gewiss anzunehmen. Eben diese geringe Siedepunktdifferenz lässt eine vollkommene Trennung des einen Teträthylorcins von dem ihn begleitenden Isomeren durch fractionirte Destillation als unausführbar erscheinen. Vielleicht gelingt es uns später — vorläufig wurde in dieser Richtung bloss ein Vorversuch unternommen — die Existenz des Diäthyläthers des t. Diäthylorcins durch seine Überführung in das zugehörige Phenol exact nachzuweisen.

Für jetzt begnügen wir uns damit, die Ergebnisse der Analyse der Fraction 165—170° C. mitzutheilen.

I. 0·3290 g trockener Substanz lieferten 0·9185 g CO_2 und 0·3070 g H_2O .

II. 0·3107 g trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Anwendung von Essigsäureanhydrid 0·4926 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$	$C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$
C	76·14	—	76·26	
H	10·36	—	10·16	
OC_2H_5 . .	—	30·25	19·06	38·12.

Fraction 175—180° C.¹: sec.-t. Triäthylorcimonäthyläther.

Die äusseren Eigenschaften dieser Fraction glichen bis auf geringe Unterschiede im Geruche und in der Consistenz denen der vorhergehenden.

Nicht bloss die Analyse, sondern auch die Überführung in das Phenol $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$, welches sich seinerseits genauer charakterisiren liess, machen es gewiss, dass hier eine einheit-

¹ bei 20 mm

liche Verbindung der Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ vorliegt. Die in der Einleitung mit Vorbehalt gegebene Structurformel derselben bedarf noch einer eingehenderen experimentellen Begründung, die wir uns für eine spätere Zeit vorbehalten.

Die Analyse führte zu nachfolgenden Werthen:

- I. 0·3018 g trockener Substanz lieferten 0·8462 g CO_2 und 0·2788 g H_2O .
 II. 0·3394 g trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid 0·3312 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$
C.....	76·47	—	76·26
H.....	10·26	—	10·16
OC_2H_5	—	18·69	19·06.

Sec.-t. Triäthylorcïn.

Behufs Überführung des bei 175—180° siedenden Teträthylorcins in sein zugehöriges Phenol wurde die Verbindung mit ihrem zehnfachen Gewichte Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dabei färbte sich das Öl tief dunkel. Es wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der im Äther verbliebene kaliumlösliche Antheil, circa 50% der ursprünglich angewandten Verbindung betragend, erwies sich zufolge seines Siedepunktes und Äthoxylgehaltes wesentlich als unverändertes Teträthylorcïn. Der in die Lauge übergegangene Antheil des Reactionproductes wurde dieser durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther entzogen und bis zum constanten Schmelzpunkte 142—144° C. aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In diesem Zustande besass das Product die Zusammensetzung eines Triäthylorcins. Daneben entstand eine nicht unbeträchtliche Menge brauner harziger Substanzen, die einer Untersuchung unzugänglich schienen.

Ohne dass die Ausbeute an krystallisirtem Producte dadurch gesteigert wurde, nahm die Menge dieser Schmierer zu, wenn wir durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Zersetzung des Äthers weiter zu treiben versuchten, oder wenn wir das kaliumlösliche Product der dreistündigen Salzsäureeinwirkung nach der

Trennung von den phenolischen Producten abermals, ohne es vorher im Vacuum destillirt zu haben, mit Salzsäure kochten Arbeiteten wir statt mit Chlor-, mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht = 1.7), so wurde zwar nur wenig indifferenten Substanz zurückgehalten, aber das so gewonnene kalilösliche Product zeigte keine Neigung zu krystallisiren. Offenbar ist das zuerst entstandene sec.t. Triäthylorcin der Einwirkung von Mineralsäuren gegenüber nicht sehr beständig, und jene harzigen Substanzen sind als Umwandlungsproducte desselben zu betrachten. Hat sich einmal eine gewisse Menge derselben gebildet, so wird, da sie die Krystallisation des Triäthylorcins hindern, die Gewinnung des Phenols sehr erschwert oder selbst unmöglich gemacht. Wir mussten uns daher, so mangelhaft dasselbe in Bezug auf Ausbeute an Triäthylorcin auch ist, mit dem oben beschriebenen Verfahren der Zerlegung des Tetraäthylorcins zufrieden geben.

Die krystallisirte Verbindung lieferte bei der Elementaranalyse die durch die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ geforderten Werthe und ist daher im Hinblick auf die Art ihrer Entstehung als Triäthylorcin anzusehen.

0.2600 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.7136 g CO_2 und 0.2273 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$
C	74.84	75.00
H	9.71	9.61.

Die Substanz erzeugte im Äthoxylapparate kein Jodsilber, war demnach äthoxylfrei.

Die Gegenwart eines Hydroxyls wurde durch die Fähigkeit des Körpers, ein Molekül Natriumhydroxyd zu neutralisiren, wahrscheinlich gemacht und durch die Überführung in ein leicht verseifbares Monacetylderivat mittelst Essigsäureanhydrid vollends bewiesen.

0.3144 g bei 100° C. getrockneter Substanz wurden in reinem, über Kali destillirten Alkohol gelöst und nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit einer Natronlauge, die im Cubikcentimeter 0.01358 g

NaOH enthielt, bis zur eben bemerkbaren bleibenden Rothfärbung versetzt. Hierzu wurden $4.3 \text{ cm}^3 = 0.0584 \text{ g}$ NaOH verbraucht, während für die Bildung von $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{ONa})$ 0.0604 g NaOH erforderlich gewesen wären. Der Endpunkt der Titration liess sich genügend scharf beobachten.

Das sec.-t. Triäthylorcain bildet farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, mässig löslich in Alkohol.

Sec.-t. Triäthylorcainmonacetat

entstand beim Erhitzen des Triäthylorcains mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler. Bei Anwendung des reinen Phenols schied sich das Acetat nach Ein-giessen des Reactionsproductes in Wasser im Verlaufe einiger Stunden krystallinisch aus und konnte aus Petroläther, der es in der Hitze leicht löst und beim Erkalten wieder herausfallen lässt, in schönen farblosen Krystallen vom constanten Schmelzpunkte $71-73^\circ \text{ C.}$ gewonnen werden.

Wir sind Herrn Dr. R. Köchlin für die krystallographische Untersuchung der Verbindung zu grossem Danke verpflichtet. Er theilt uns über die Krystalle des Triäthylorcainacetat Folgendes mit:

„Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.6369 : 1 : ?$$

$$\beta = 60^\circ 8' 37''.$$

Die Krystalle sind kurzsäulenförmig; auftretende Formen:

$$c = (001), l = (110), m = (120)$$

$$l : l' \text{ (über } a) \dots\dots\dots 57^\circ 50'$$

$$l : m \dots\dots\dots 18^\circ 56'$$

$$c : m \dots\dots\dots 64^\circ 10'.$$

Die Analysenergebnisse entsprachen der erwarteten Formel $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$:

0.3042 g vacuumtrockener Substanz lieferten 0.8019 g CO_2 und 0.2432 g H_2O .

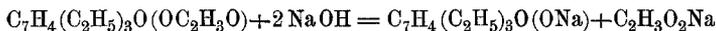
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$
C	71.86	72.00
H	8.88	8.80.

Die quantitative Verseifung, welcher wir das Acetat unterwarfen, sowie die Analyse des durch diesen Process regenerirten Triäthylorcins liess keinen Zweifel übrig, dass die Verbindung hierbei in das Phenol, aus dem sie entstanden und Essigsäure zerfällt. Sie ist somit ein Essigsäureester des Triäthylorcins und dieses ein einatomiges Phenol.

0·4246 g vacuumtrockenen Acetats wurden in Alkohol gelöst, 25 cm³ einer Natronlauge vom Titre 0·01358 g NaOH hinzugefügt, eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit einer Salzsäurelösung zurücktitrirt, von der je ein Cubikcentimeter einem Cubikcentimeter der Lauge entsprach. Hierzu wurden 15·2 cm³ HCl-Lösung verbraucht, so dass 9·8 cm³ Lauge = 0·1331 g NaOH zur Verseifung des Acetats consumirt wurden.

Die Gleichung



fordert 0·1358 g NaOH.

Nach beendigter Titration wurde mit Wasser verdünnt, Salzsäure im Überschusse hinzugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach der Destillation aus dem Wasserbade das Triäthylorcïn vom Schmelzpunkte 192—193° C., von dem wir ausgegangen waren. Dasselbe wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es den Schmelzpunkt nicht änderte, und verbrannt.

0·2877 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·7899 g CO₂ und 0·2502 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂ O(OH)
C	74·88	75·00
H	9·66	9·61.
