

Zur Kenntniss des Phloroglucids

von

J. Herzig und Rich. Kohn.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Das Phloroglucid entsteht bekanntlich sehr leicht durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf zwei Moleküle Phloroglucin unter Abspaltung eines Mol Wassers und es lag mit Rücksicht auf die Art dieser Reaktion sehr nahe, im Phloroglucid ein Anhydrid des Phloroglucins zu sehen. Höchst bemerkenswert und auffällig war es daher, daß Herzig¹ beim Studium des Acetylphloroglucids zu Resultaten gelangt ist, wonach die Annahme einer Sauerstoffbindung zwischen den beiden Phloroglucinmolekülen ausgeschlossen und lediglich Kohlenstoffbindung möglich erschien. Allerdings war diese Schlußfolgerung nur durch eine Acetylbestimmung gestützt, die zwar fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid angezeigt, aber dieses Resultat nur unter ganz bestimmten Verhältnissen und eingeschränkten Bedingungen ergeben hat.

Schon darum schien ein erneuertes Studium des Phloroglucids geboten.

Vor allem war ein direkter, stringenter Nachweis der fünf Hydroxylgruppen zu liefern. Dieser Beweis ist, wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen sein wird, als vollkommen gelungen zu betrachten.

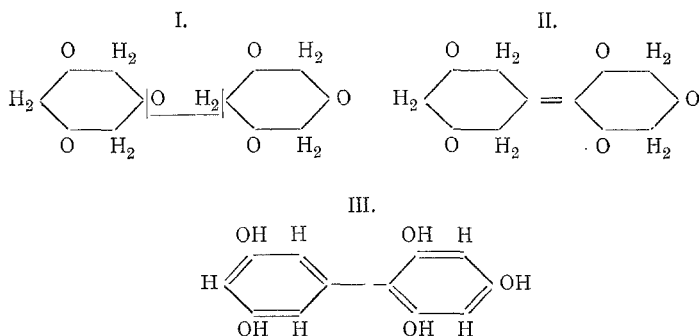
Letztere Tatsache durfte aber keineswegs auch als Beweis für die einfache Form eines Pentaoxybiphenyls angesehen werden. Vielmehr waren auch andere Konfigurationen möglich,

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 376 (1898).

die zwar fürs erste keine fünf Hydroxylgruppen aufweisen, aber durch Atomwanderung Gebilde ergeben, welche den geforderten Bedingungen entsprechen.

Trotz der mannigfachen Anzeichen, die auf eine komplizierte Konstitution hinzudeuten schienen, war es bei den diesbezüglichen Untersuchungen doch nicht möglich, auch nur den geringsten Anhaltspunkt für die Richtigkeit einer solchen zu gewinnen, so daß das Phloroglucid mit großer Wahrscheinlichkeit als Pentaoxybiphenylderivat angesehen werden kann.

Mit der Annahme einer solchen Konstitution ist jedoch über den Verlauf der Reaktion beim Entstehen des Phloroglucids nichts ausgesagt. Bedenkt man nun einerseits, daß die Bildung eines Biphenylderivates unter Einwirkung konzentrierter Salzsäure fast ohne Analogie dasteht, und berücksichtigt man andererseits die exzeptionelle tautomere Reaktionsfähigkeit des Phloroglucins, so liegt die Annahme sehr nahe, daß das Phloroglucin in der Ketoform (I) unter Abspaltung eines Carbonylsauerstoffs mit zwei Methylenwasserstoffen reagiert, das so entstehende Kondensationsprodukt (II) sich aber durch Wasserstoffwanderung und Umlagerung zu einem gewöhnlichen Biphenylderivat umgestaltet (III).



Die charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen des Phloroglucins scheinen überhaupt nur in abgeschwächter Form beim Phloroglucid aufzutreten. So liefert letzteres mit Alkohol und Salzsäure nur einen Monoäther, während beim Phloroglucin unter gleichen Verhältnissen Diäther neben Spuren von Triäther entstehen.

Bedingungen, unter denen das Phloroglucin beim Bromieren als Triketohexamethylen reagiert, lassen das normale Pentabromphloroglucid entstehen. Endlich ergaben Versuche zur Oximierung des Phloroglucids bisher ein negatives Resultat.

Daß aber auch das Phloroglucid befähigt ist, tautomer zu reagieren, erhellt aus der quantitativen Abspaltbarkeit des Broms im Pentabromphloroglucid, während sich die bromierten Äther des Phloroglucids als vollkommen resistent erweisen. Weiterhin haben wir zwar bei der Alkylierung mit Kali und Jodmethyl die homologen Verbindungen nicht rein erhalten, aber die Tatsache, daß auch der echte Äther nicht konstatiert werden konnte, deutet jedenfalls auf eine tautomere Reaktionsfähigkeit hin. Die, wie uns schien, begründete Erwartung, daß die Zersetzungsprodukte bei der Bromabspaltung im Pentabromphloroglucid stabiler und einer eingehenden Bearbeitung leichter zugänglich sein würden als die entsprechenden Abkömmlinge des Phloroglucins selbst, ging nicht in Erfüllung.

Wir haben weiterhin gehofft, in den Monoalkyläthern des Phloroglucids Körper in die Hand zu bekommen, die ein ausführliches Studium der gelben Kondensationsprodukte mit Essigsäure ermöglichen werden. Daß auch hier die Kondensation eintritt, ist sicher und bestimmt nachgewiesen, aber die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Kondensationsprodukte konnten wir bis jetzt noch nicht überwinden.

Schließlich erfüllen wir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Hans Horst Meyer unseren besten Dank auszu-drücken, der durch Versuche zu konstatieren die Güte hatte, daß Phloroglucid beim Tiere keinen Diabetes mellitus hervorruft und auch sonst, selbst bei Eingabe einiger Dezigramme, keinerlei pharmakodynamische Wirkung auf den tierischen Organismus besitzt.

Pentamethylophloroglucid.

6 g Phloroglucid wurden nach und nach mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, das aus 40 cm^3 Nitrosomethylurethan gewonnen war, übergossen, nach 24 stündigem Stehen der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan abdestilliert, das gewonnene Produkt mit Alkohol aufgenommen

und öfters daraus umkrystallisiert. Der weiße, schön krystallisierte Körper zeigt nun den konstanten Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Desgleichen gaben 2 g Phloroglucid, mit 6 g Dimethylsulfat (entsprechend 6 Molekülen auf 1 Molekül Phloroglucid) und 25 cm³ zehnpromzentiger Kalilauge (1 Mol KOH auf 1 Mol Dimethylsulfat) behandelt, nach der Extraktion mit Äther einen Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 117 bis 120° erreicht und sich auch durch den Mischschmelzpunkt 117 bis 120° mit dem Körper identisch erweist, der durch die Methylierung des Phloroglucids mit Diazomethan erhalten wurde.

Im folgenden seien die gefundenen analytischen Daten dieses Körpers wiedergegeben.

- I. 0·1739 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4277 g Kohlensäure und 0·0987 g Wasser.
- II. 0·1671 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·6373 g Jodsilber.
- III. 0·1193 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4580 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_5(OCH_3)_5$
	I.	II.	III.	
C	67·08	—	—	67·11
H	6·31	—	—	6·58
OCH ₃	—	50·34	50·68	50·99

Auch beim Studium des zu beschreibenden Monomethyläthers konnten die fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid nachgewiesen werden.

Monomethylphloroglucid.

In die methylalkoholische Suspension des Phloroglucids — 20 g in 400 cm³ Methylalkohol — wird Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, worauf aufgeköcht wird. Nach dem neuerlichen Sättigen mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Aufkochen wird die Hauptmenge des Methylalkohols im Vakuum abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und mit

Äther geschüttelt. Aus der ätherischen Extraktion scheidet sich ein Körper aus, der, aus Wasser öfter umkrystallisiert, den konstant bleibenden Schmelzpunkt 222 bis 225° erreicht und folgende analytische Daten liefert:

- I. 0·1648 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·3781 g Kohlensäure und 0·0733 g Wasser.
 II. 0·1375 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1271 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_9O_4(OCH_3)$
C	62·57	—	62·90
H	4·94	—	4·84
OCH ₃	—	12·20	12·50

Monoäthylophloroglucid.

Ganz analog verläuft auch die Reaktion mit Äthylalkohol und Salzsäure. Das so dargestellte Monoäthylophloroglucid zeigt beim Umkrystallisieren aus Wasser den konstant bleibenden Schmelzpunkt 165 bis 168°. Bei dieser Temperatur ist die Substanz zwar ganz geschmolzen, aber dickflüssig.

Die Äthoxylbestimmung lieferte folgendes Resultat:

- I. 0·1947 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·1730 g Jodsilber.
 II. 0·2081 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·1790 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_9O_4(O C_2H_5)$
OC ₂ H ₅	17·06	16·52	17·18

Mit Diazomethan liefert das Monomethylophloroglucid glatt den oben beschriebenen Pentamethyläther, der durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Monomethylotetraacetylphloroglucid.

Für die Darstellung dieses Produktes sind 2 g Monomethylphloroglucid mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht worden. In Wasser geschüttet, scheidet sich zuerst ein Öl aus, das durch fleißiges Rühren in der Flüssigkeit und mehrmaliges Erneuern des Wassers nach 3 Tagen fest wird. Nun wird aus Alkohol umkrystallisiert, aber auch jetzt kommt es vor, daß sich die Substanz zuerst ölig ausscheidet und erst nach und nach erstarrt. Diese Unannehmlichkeit kann durch Umkrystallisieren aus einer weniger konzentrierten alkoholischen Lösung vermieden werden. Das Acetylprodukt scheidet sich dann direkt krystallinisch aus, ist farblos und zeigt den Schmelzpunkt 102 bis 105°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die im Vakuum-exsikkator getrocknete Substanz lieferte folgende, auf ein Tetraacetylderivat hinweisende analytische Daten:

- I. 0.1790 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.0983 g Jodsilber.
- II. 0.1906 g Substanz brauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 18.5 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. 0.1036 g, entsprechend 0.0796 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Es wurde 2 Stunden bei 100° Außentemperatur verseift. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 4 Teile Wasser.
- III. 0.2019 g Substanz brauchten 19.6 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. 0.1098 g, entsprechend 0.0843 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Verseift wurde 2 Stunden bei 100° Außentemperatur. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 5 Teile Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{OCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_4$
OCH_3	7.25	—	—	7.45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	—	41.76	41.75	41.35

Pentabromphloroglucid.

In die Suspension, respektive Lösung des Phloroglucids in Eisessig oder Dichloräthylen wird nach und nach eine auf 10 Atome berechnete Menge Brom langsam zufließen gelassen.

Auf 2 g Phloroglucid kommen zirka 10 cm^3 Eisessig oder 20 cm^3 Dichloräthylen und zirka 7 g Brom. Es entwickelt sich gleich beim Beginn Bromwasserstoff. Die anfangs bestehende Suspension wird mit der vorschreitenden Bromierung zur Lösung. Man läßt durch 4 Stunden stehen, um das Brom ausreagieren zu lassen, dann wird der Eisessig im Vakuum-exsikkator größtenteils zum Verdunsten gebracht und die daraufhin sich ausscheidende Substanz abgesaugt. Der gelb aussehende Körper ist in Dichloräthylen, Benzol und Alkohol nur sehr schwer, in Essigäther oder Chloroform leichter löslich. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigäther erhält man schöne, farblose, glashelle Krystalle vom Schmelzpunkt 242 bis 245°. Analysiert, liefert das bei 100° getrocknete Produkt folgende Daten:

- I. 0·2083 g Substanz gaben 0·1743 g Kohlensäure und 0·0164 g Wasser.
 II. 0·3079 g Substanz gaben bei einer Brombestimmung mit Kalk 0·4606 g Bromsilber, entsprechend 0·1960 g Brom.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{12}\text{Br}_5(\text{OH})_5$
C	22·81	—	22·89
H	0·87	—	0·79
Br.....	—	63·66	63·59

Daß in dem Pentabromphloroglucid noch fünf freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, zeigt die Darstellung des Pentamethylo- und Pentaacetylderivates desselben.

Pentabrompentamethylphloroglucid.

2 g Pentabromphloroglucid, mit zirka 1 g Diazomethan behandelt, geben ein in sehr guter Ausbeute zu gewinnendes, in Alkohol sehr schwer lösliches Derivat, das den Schmelzpunkt 200 bis 202° besitzt und durch die folgende Methoxylbestimmung als Pentamethyläther des Pentabromphloroglucids erkannt wurde. Die Bestimmung konnte hier nur unter eigenartigen Umständen durchgeführt werden. Es mußte zur voll-

ständigen Abspaltung des vorhandenen Methyls unter Zusatz konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·96 wiederholt gekocht werden; dabei wurde die vorgelegte Silberlösung stets erneuert und das jeweilig ausgeschiedene Jodsilber separat bestimmt. Die für die Methoxylbestimmung so charakteristische Trübung der Silberlösung, die bei Beginn der Reaktion zu entstehen pflegt, bleibt hier aus; es erfolgt in unserem Falle erst nach einigem Kochen eine langsame kristallinische Ausscheidung feiner, weißer Nadeln. Die Bestimmung ist in dem Moment als beendet zu betrachten, wo beim neuerlichen Aufkochen in der vorgelegten Silberlösung auch beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung entsteht.

0·1904 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·3273 g Jodsilber, und zwar:

1. Nach 3½stündigem Kochen mit 15 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1·7) 0·1791 g Jodsilber.
2. Unter Zusatz von 1 cm³ konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·96) 4 Stunden gekocht, 0·1177 g Jodsilber.
3. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, 0·0210 g Jodsilber.
4. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, 0·0095 g Jodsilber.
5. Kein Zusatz, 3 Stunden gekocht, keine Trübung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	1. bis 5.	C ₁₂ Br ₅ (OCH ₃) ₅
OCH ₃	22·69	22·17

Pentabrompentaacetylphloroglucid.

Für die Acetylierung des Pentabromphloroglucids sind 2 g mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht worden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine weiße Substanz aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, den gleichen Schmelzpunkt wie das analoge Methylderivat des Pentabromphloroglucids zeigt: 198 bis 202°. Durch weiteres Umkristallisieren gewinnt man die Substanz in so schönen, nadelförmigen Kristallen, wie sie der Pentabrompentamethyläther des Phloroglucids liefert und der Schmelzpunkt steigt auf 204 bis 206°.

Die Ausbeute kommt der theoretisch zu erwartenden sehr nahe.

Die Acetylbestimmung nach Wenzel ergab nach zwei-stündigem Verseifen mit einer Säure von der Konzentration 4 Teile Schwefelsäure auf 1 Teil Wasser bei 120° Außentemperatur folgendes Resultat:

0·3253 g Substanz bei 100° getrocknet, brauchten 19·1 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. 0·1070 g, entsprechend 0·0822 g C₂H₃O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ Br ₅ (O C ₂ H ₃ O) ₅
C ₂ H ₃ O	25·27	25·63

Tetrabrompentamethylophloroglucid.

Von bestimmten Voraussetzungen ausgehend, schien es uns geboten, auch das Pentamethylophloroglucid direkt zu bromieren. Dabei entstand ein Tetrabromderivat, während in das Phloroglucid selbst unter gleichen Bedingungen fünf Bromatome eintreten.

Bei der Bromierung von 4 g Äther, die in 30 cm³ Dichloräthylen gelöst waren, ist schon auf Zusatz einer 10 Atomen entsprechenden Menge Brom ein Überschuß bemerkbar. Auch hier entwickelt sich gleich in den allerersten Anfängen der Reaktion Bromwasserstoff. Nach der Sättigung mit Brom und dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum eines mit festem Ätzkali beschickten Exsikkators bleibt ein gelber Körper zurück, der sich aus Essigäther umkrystallisieren läßt. Dies geschieht dreimal, worauf die prächtigen, farblosen Krystalle den Schmelzpunkt 228 bis 229° erlangen.

Analysiert, liefert dieses Derivat, welches bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet war, folgende auf ein Tetrabromprodukt hinweisende Daten:

- I. 0·2950 g Substanz gaben bei einer Brombestimmung mit Kalk 0·3606 g Bromsilber, entsprechend 0·1534 g Brom.
- II. 0·1877 g Substanz gaben 0·2293 g Kohlensäure und 0·0448 g Wasser.
- III. Mit vorgelegtem Silber im Verbrennungsrohr gaben 0·1531 g Substanz 0·1868 g Kohlensäure und 0·0370 g Wasser.

IV. Bei der Methoxylbestimmung, die hier, wie beim Pentabrompentamethylphloroglucid beschrieben, ausgeführt werden muß, gaben 0·1543 g Substanz 0·2878 g Jodsilber, und zwar:

1. nach $\frac{23}{4}$ stündigem Kochen mit 15 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·7) und weiterem 4stündigen Kochen unter Zusatz von 1 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·96) 0·2719 g Jodsilber.
2. Ohne neuerlichen Zusatz, 2 Stunden gekocht, 0·0159 g Jodsilber.
3. Ohne Zusatz, 2 Stunden gekocht, keine Trübung in der Silberlösung, auch nicht beim Verdünnen.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}HBr_4(OCH_3)_5$
	I.	II.	III.	IV.	
Br.	52·00	—	—	—	51·61
C	—	33·32	33·28	—	32·90
H	—	2·65	2·69	—	2·58
OCH ₃	—	—	—	24·62	25·00

Verhalten der Phloroglucidderivate gegen Alkalien.

Sowohl die oben beschriebenen Äther als auch die bromierten Äther erwiesen sich als in jeder Beziehung gegen eine Lösung von Alkali verschiedener Konzentration vollkommen resistent, das Pentabromphloroglucid aber war, wie vorauszusehen ist, gegen Alkalien nicht beständig. Durch eine Reihe von Versuchen konnte festgestellt werden, daß hier Bromabspaltung eintritt und daß diese mit der Konzentration der alkalischen Lösung Schritt hält. Schließlich war es bei einer bestimmten Behandlung mit Kali auch möglich, alle fünf Bromatome abzuspalten. Zu diesem Behufe wurden

- I. 0·4999 g Substanz mit einer alkoholischen Lösung von 1 g halogenfreien Kalis 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und dem Versetzen mit Silbernitrat resultierten 0·7222 g Bromsilber, entsprechend 0·3073 g Brom.
- II. Bei einer anderen Bestimmung, welche unter Vermeidung von Salpetersäureüberschuß ausgeführt wurde, gaben 0·4458 g Substanz 0·6146 g Bromsilber, entsprechend 0·2615 g Brom.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}Br_5(OH)_5$
	I.	II.	
Br.	61·47	58·66	63·59

Obzwar nun diese Bestimmungen nicht sehr gut sind, so muß man doch aus ihnen schließen, daß alle fünf Bromatome in dem Pentabromphloroglucid mit Alkalien abspaltbar sind, eine Tatsache, die vollkommen im Einklang steht mit den beim Phloroglucin vorliegenden Beobachtungen.¹

Kondensation mit Essigsäure.

Mit Beziehung auf das in der Einleitung Gesagte möchten wir hier nur die bei der Verseifung des Monomethylotetraacetylphloroglucids gewonnenen Resultate kurz anführen.

- I. 0·2019 g Substanz (im Vakuum getrocknet) brauchten $19\cdot6\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot1098\text{ g}$, entsprechend $0\cdot0843\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. Verseift wurde 2 Stunden bei 100° . Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 5 Teile Wasser.
- II. $0\cdot1906\text{ g}$ Substanz brauchten $18\cdot5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot1036\text{ g}$, entsprechend $0\cdot0796\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. Verseift wurde mit einer Säure von der Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 4 Teile Wasser; 2 Stunden bei 100° .
- III. $0\cdot1891\text{ g}$ Substanz brauchten $15\cdot7\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot0879\text{ g}$, entsprechend $0\cdot0675\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. Konzentration: 1 Teil Schwefelsäure, 2 Teile Wasser; 2 Stunden bei 100° .
- IV. $0\cdot1804\text{ g}$ Substanz brauchten $14\cdot9\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot0834\text{ g}$, entsprechend $0\cdot0641\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. 2 Stunden bei 130° mit einer Säure — 2 Teile auf 1 Teil Wasser — verseift.
- V. $0\cdot2259\text{ g}$ Substanz brauchten $18\cdot2\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot1019\text{ g}$, entsprechend $0\cdot0782\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. Konzentration: 2 Teile Schwefelsäure, 1 Teil Wasser; 2 Stunden bei 100° verseift.
- VI. $0\cdot1898\text{ g}$ Substanz brauchten $13\cdot8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. i. $0\cdot07728\text{ g}$, entsprechend $0\cdot05934\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$. Konzentration: 3 Teile Säure, 1 Teil Wasser. 2 Stunden bei 130° verseift.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$
Konzentration								
$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}..$	1:5	1:4	1:2	2:1	2:1	3:1		
Temperatur ..	100°	100°	100°	130°	100°	130°		
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	41·75	41·76	35·70	35·52	34·62	31·24	41·35	31·00

¹ Monatshefte für Chemie, 6, 886 (1885), und 15, 700 (1894).

Man sieht also, daß bei starker Verdünnung der Schwefelsäure alle vorhandenen Acetylgruppen verseift werden, während mit steigender Konzentration Kondensation auftritt, die endlich bei der Konzentration:

3 Teile Schwefelsäure : 1 Teil Wasser

am glattesten unter Verwendung einer Acetylgruppe verläuft.
