

Mittheilungen.

132. L. Barth und J. Schreder: Ueber die Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 13. Februar 1879.]
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Resultate, welche wir vor kurzer Zeit beim Schmelzen des gewöhnlichen Phenols mit Aetznatron erhalten haben¹⁾, und die wegen der directen Einführung von einem resp. zwei Hydroxylen statt Wasserstoff in das Phenolmolekül bemerkenswerth waren, liessen zunächst die Frage entstehen, wie sich ein zweiatomiges Phenol bei dieser Reaction verhalten würde. Wir wählten zu diesem Versuche zunächst das am leichtesten in grösseren Mengen zu beschaffende Resorcin.

Ganz in der Weise, wie wir es in der citirten Abhandlung angegeben haben, wurde Resorcin mit einem ziemlich grossen Ueberschusse von käuflichem Natriumhydroxyd in der Silberschale verschmolzen. Wenn sich das Resorcin aufgelöst, und das Erhitzen einige Zeit angedauert hat, so tritt in der sehr lichtgelb gefärbten Schmelze schwaches Schäumen ein, das nach und nach stärker, und endlich ziemlich stürmisch wird, dann kommt ein Punkt, bei welchem die Gasentwicklung sich wieder mässigt, und bald darauf entfernt man das Feuer und lässt die hell chocoladefarbene Masse erkalten. Die Dauer der ganzen Operation beträgt circa 25 Minuten. Trägt man sie dann in verdünnte Schwefelsäure ein, so löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Ausscheidung von braunen, amorphen Flocken auf, von denen man noch warm filtrirt, und deren Menge kaum 2 pCt. des angewendeten Resorcins beträgt. Das hell bräunlichgelb gefärbte, klare Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung destillirt und nach dem Verjagen des grössten Theils des Lösungsmittels der Krystallisation überlassen. Nach kurzer Zeit erscheinen in dem dicklichen Rückstande Krystalle, die bald die Masse breiig erfüllen. Dieselben werden abgesaugt, gepresst, und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie erweisen sich als reines Phloroglucin. Reactionen, Schmelzpunkt, Krystallform, Krystallwassergehalt und endlich die Analyse beweisen dies vollständig.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.97	57.14
H	4.71	4.76
		Berechnet für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$
H ₂ O	22.46	22.22.

¹⁾ Wiener Akadem. Berichte, Abth. II, Februarheft 1879.

Die von den Krystallen des Phloroglucins abgesaugte, dickliche Flüssigkeit wurde verdünnt und mit Bleiacetat versetzt, welches darin einen voluminösen, gelblichen, an der Luft dunkler werdenden, nicht allzureichlichen Niederschlag hervorbrachte. Dieser wurde filtrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals geschüttelt, und dieser abdestillirt. Es hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der sehr geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, und dessen wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid grün, auf nachherigen Zusatz von Soda zuerst blau, dann roth färbte. Er wurde für sich destillirt. Anfangs ging etwas Aether und Wasser fort, dann folgte ein hellgelb gefärbtes Destillat, das in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte, endlich färbte sich das Uebergehende dunkler, ward zähflüssig und erstarrte nicht mehr. Der Retorteninhalt schwärzte sich unter starker Aufblähung und verkohlte. Das krystallinische Destillat, passend gereinigt, erwies sich als Brenzkatechin, dem übrigens hartnäckig ein kohlenstoff- und wasserstoffärmerer Körper anhaftet, weshalb die zuerst damit ausgeführte Analyse etwas zu niedrige Zahlen lieferte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es rein. Es gab dann bei der Analyse: C 65.28, H 5.40 (ber. für $C_6H_6O_2$: C 65.45, H 5.45). Seine Menge beträgt kaum 2 bis 3 pCt. des angewendeten Resorcins. Das zähe, gelbe Oel, welches nach dem Brenzkatechin übergang, enthielt noch stets von diesem gelöst und konnte auch nicht davon getrennt werden. Seine Menge ist noch geringer als die des Brenzkatechins, und es stellt jedenfalls ein ähnliches Condensationsprodukt dar, wie wir es auch aus Phenol in kleinen Quantitäten erhalten haben.

Das von dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat wurde ebenfalls entbleit, mit Aether mehrmals ausgezogen und dieser verdampft. Der bräunlichgelbe, syrupöse Rückstand erstarrte nach dem Verjagen der letzten Spuren von Aether fast vollständig. Er enthielt etwas nicht in Reaction getretenes Resorcin, seiner Hauptmasse nach bestand er aber wieder aus Phloroglucin, das wie früher angegeben gereinigt werden konnte. Ausserdem beobachteten wir beim Verarbeiten von grösseren Quantitäten einen sich pulverig krystallinisch ausscheidenden Körper, der, schwerer in Wasser, viel leichter in Aether löslich als Phloroglucin, deshalb in die noch immer etwas Aether enthaltenden Mutterlaugen übergegangen war, gewöhnlich am Boden des Krystallisationsgefässes sich abgesetzt hatte und theils mechanisch, theils durch Wasser von den Beimengungen befreit werden konnte. Seine Menge betrug circa 1.5 pCt. des in Arbeit genommenen Resorcins. Mehrmals umkrystallisirt, war er vollkommen rein und gab keine der empfindlichen Reactionen auf Phloroglucin, von dem er sich übrigens schon durch seine Schwer-

löslichkeit und Krystallform unterscheidet. Je nach Concentration und Temperatur der Lösung scheidet er sich entweder als krystallinisches, unter dem Mikroskope aus kurzen, schiefen Prismen bestehendes Pulver, oder in farblosen, langen, flachen Nadeln aus. In dieser letzteren Form erkannten wir ihn sofort als denselben, der auch bei der Oxydation des Phenols mit Natronhydrat in geringen Mengen entsteht und ein genauer Vergleich der Eigenschaften bestätigte diese Ansicht. Er ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem viel weniger löslich, giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung, wird durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung weiss gefällt, schmilzt nicht bei 250°. Höher erhitzt, wird er braun, dann schwarz, und wenn er sich endlich verflüssigt hat, ist er auch schon grösstentheils zersetzt. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich intensiv citronengelb. Salpetersäure färbt ihn unter Gasentwicklung intensiv braunroth und giebt dann eine beim Kochen röthlichgelb werdende Lösung. Alle diese Reactionen stellten wir mit dem Körper aus Resorcin wie mit dem aus Phenol an, sie ergaben die vollständige Identität beider. Er enthält Krystallwasser das bei 100° vollständig entweicht. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$		Gefunden	
C	66.06	65.81	66.10
H	4.54	4.70	4.37
Berechnet für			
$C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$ ¹⁾			
H_2O	14.17	14.38	14.47.

Darnach wäre der Körper ein Tetraoxydiphenyl und nach seiner Entstehung am besten als symmetrisches Diresorcin zu bezeichnen. Das Phloroglucin ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit symmetrisches Trioxybenzol; bildet es sich aus Resorcin 1. 3., so wird der Wasserstoff an der Stelle 5 gelockert und durch Einschlebung von Sauerstoff durch Hydroxyl ersetzt. In geringem Maasse können aber auch zwei solche Reste

C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH } 1) \\ \text{OH } 3) \\ \text{--- } 5) \end{array} \right.$ zusammenreten und Diresorcin erzeugen. So erklärt

sich auch die Bildung unbedeutender Mengen desselben in der Phenolschmelze, indem es seine Entstehung offenbar zuerst erzeugtem Resorcin verdankt.

Dass die Diphenylbindung in dem Körper wirklich anzunehmen sei, beweist die Zinkstaubreaction, bei welcher in sehr reichlichem Maasse Diphenyl entsteht, das an seinem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften sicher erkannt wurde.

¹⁾ Wir bemerken, dass scheinbar schon ganz lufttrockene Proben einen etwas höheren Wassergehalt bis 16.0 pCt. ergaben. Ob dies von einem Plus an Krystallwasser herrührt, das schon beim Liegen an der Luft leicht entweicht, oder ob die Substanz nur sehr schwierig lufttrocken wird, müssen wir dahin gestellt sein lassen.

Mit unserem Diresorcin in mancher Beziehung Aehnlichkeit zeigt das Sappanin, dass der Eine von uns aus dem Sappanholzextrakte neben Resorcin und Brenzcatechin dargestellt hat¹⁾. Es hat dieselbe Formel, denselben Krystallwassergehalt, entsteht zugleich mit Resorcin und liefert mit Salpetersäure Styphninsäure und Oxalsäure. Wir haben zum Vergleiche Sappanin nochmals dargestellt und uns ganz bestimmt von der Verschiedenheit beider Körper überzeugt. Die Krystallform, die intensive, rothe Färbung mit Eichenchlorid, die auf Zusatz von etwas Soda blau, dann rothviolett wird, der Schmelzpunkt, der bei 201 bis 202° (uncorr.) liegt, und der Mangel der schön gelben Färbung mit conc. Schwefelsäure zeigen dies deutlich. Dagegen giebt es mit Zinkstaub erbitzt ebenfalls beträchtliche Mengen von Diphenyl, wodurch seine Auffassung als ein (wahrscheinlich nicht symmetrisches) Tetraoxydiphenyl, das mindestens in einem Benzolkerne die Hydroxyle in der Resorcinstellung hat, eine neue Stütze erhält.

Die Gesammtmenge des bei dieser Reaction erhaltenen Phloroglucins ist äusserst beträchtlich und beträgt über 60, gegen 70 pCt. des verwendeten Resorcins. Diese Ausbeute, zusammengehalten mit der relativen Billigkeit des Ausgangsmaterials, der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, stellt das Verfahren daher als ein vorzügliches zur Beschaffung beliebiger Mengen dieses bisher ziemlich schwer zugänglichen Körpers dar.

Die merkwürdige, wenn auch nur in sehr untergeordnetem Maasse beobachtete Bildung von Brenzcatechin aus seinem Isomeren konnte möglicher Weise ihren Grund in Verunreinigungen des verwendeten Resorcins haben. Es wurde daher der Versuch mit ganz reinem, farblosen, auf's Sorgfältigste dargestellten Resorcin wiederholt. Das Resultat war dasselbe. Auch hier bildete sich eine gewisse Menge durch Bleizucker fällbarer Substanzen, aus denen durch Destillation Brenzcatechin erhalten werden konnte.

Wie die dabei sich abspielende Nebenreaction zu deuten sei, ob als einfache Umlagerung, oder was wahrscheinlicher ist, als wechselseitiger Austausch zwischen zwei oder mehr Molekülen, wie dies schon vor Jahren Kekulé bei anderen Gelegenheiten angenommen hat, muss dahin gestellt bleiben.

Wir gedenken zunächst noch eine Anzahl von phenolartigen Körpern und aromatischen Säuren, sodann Benzol- und Phenolsubstitutionsprodukte, welche in der Kalischmelze nicht in befriedigender Weise reagiren, in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte V, 572.