

Notiz über das Phloroglucin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

Vor einigen Wochen¹ habe ich die Angabe gemacht, dass beim Benzoyliren des Phloroglucins mit Benzoychlorid und Natronlauge zwei Körper entstehen, deren völlige Trennung sehr schwierig ist und die in nicht ganz reinem Zustand bei der Analyse dieselben Zahlen, nämlich die von Dibenzoylverbindungen geliefert haben.

Es ist nun gelungen, die erwähnten Substanzen durch recht mühsames Umkrystallisiren aus Benzol vollständig rein zu erhalten. Analyse und Eigenschaften der Körper haben gezeigt, dass sie nichts anderes sind als vollständig benzoylirtes Phloroglucin, beziehlich Diresorein. Beide werden in annähernd gleichen Mengen isolirt, welcher Umstand in Verbindung mit den früheren Analysenergebnissen von offenbar unreiner Substanz erklärlich macht, warum ihre Natur nicht gleich erkannt wurde.

Das Diresoreintetrabenzoat krystallisirt in Prismen, die häufig rosettenförmig angeordnet sind, es ist in heissem Benzol leicht, schwierig in kaltem löslich, fällt aber beim Erkalten sehr langsam aus. Beim partiellen Benzoyliren des käuflichen Phloroglucins findet es sich fast ausschliesslich in den erstausfallenden Esterantheilen.

Da seine procentische Zusammensetzung nahezu gleich ist mit der eines vierfach benzoylirten Phloroglucins, wurde es mit

¹ Monatshefte für Chemie IX. Juniheft.

alkoholischer Kalilauge verseift, wobei Diresorcin entstand, und ausserdem noch reines Diresorcin, das ich dem Entgegenkommen des Herrn R. Benedikt in Wien verdanke, benzoylirt, wobei ein Ester von den gleichen Eigenschaften entstand, ob die Esterung mit Benzoylchlorid allein oder auch mit Natronlauge erfolgte. Der Schmelzpunkt lag in allen Fällen bei 199°.

0.1029 g bei 100° getrocknet gaben 0.2844 g CO₂ und 0.0416 g H₂O.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₆ (C ₇ H ₅ O ₂) ₄
C.	75.37	:	75.70
H.	4.39		4.10

Das Phloroglucintribenzoat krystallisirt in Tafeln oder Blättern und schmilzt bei 173—174°. Es ist in Benzol etwa in denselben Verhältnissen löslich, wie der Diresorcinester, und wie dieser in Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht, in kaltem Eisessig mässig, in heissem aber leicht löslich. Es entsteht auch beim Kochen von Phloroglucin mit Benzoylchlorid, und ist um so leichter zu reinigen und vom erwähnten Schmelzpunkt zu erhalten, je reiner das verwendete Phloroglucin war.

Bei Anwendung von käuflichem Product muss sehr oft aus Benzol oder besser Eisessig umkrystallisirt werden; Phloroglucin nach Herzig-Zeisel gereinigt, bedingt noch immer vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren, ein Präparat aber, das nach weiter unten erwähnter Art gewonnen wurde, besass schon nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Man kann hierauf eine Probe für die vollständige Reinheit des Phloroglucins, vor allem auf die vollständige Abwesenheit von Diresorcin gründen, die rasch und mit wenig Substanz ausführbar ist. Die Ausführung erfolgt einfach derart, dass je ein Zehntelgramm Phloroglucin in einem Proberohr mit 5 cm³ Natronlauge von 10 Procent übergossen und dann mit 0.3 cm³ Benzoylchlorid vermischt werden. Man schüttelt bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist, filtrirt ab und löst in wenig heissem Benzol. Die nach einigem Kochen ausgefallenen Krystalle müssen bei Abwesenheit von Diresorcin sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Das Phloroglucinbenzoat wird schon von zwei Procent. alkoholischer Kalilösung leicht verseift, die Lösung enthält dann nahezu die berechnete Menge Benzoesäure, Phloroglucin aber nur in sehr kleinen Mengen. Producte von secundären Reactionen liessen sich weder hier noch bei Verseifungen mit 20 Procent alkoholischer Lauge nachweisen.

Das Präparat der Analyse 1 ist mit Hilfe von Natronlauge, das der Analyse 2 mit Benzoylchlorid allein dargestellt.

0·1293 g bei 100° getrocknet gaben 0·3495 g CO₂ und 0·0510 g H₂O.
 0·1365 " " " " " " 0·3684 " " " 0·0473 " "

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₃ (C ₇ H ₅ O ₂) ₃	
C. . . .	73·71	73·61	73·97	
H. . . .	4·37	3·85	4·11	

Gelegentlich dieser Versuche habe ich mich überzeugt, dass die völlige Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach den bisherigen Vorschriften nicht nur umständlich ist, sondern auch auf unsicherer Grundlage ruht.

Einmal ist die Diresorcindicarbonsäure in Wasser nicht gar so unlöslich, dass eine vollständige Trennung derselben vom Phloroglucin oder von dessen Carbonsäure ganz einfach wäre, dann, was noch mehr ins Gewicht fällt, ist die Schnelligkeit, mit welcher die beiden Phenole carboxylirt werden, eine sehr ungleiche.

Das Phloroglucin wird mit Kaliumcarbonat erwärmt schon bei 60—70° und fast augenblicklich in die Carbonsäure verwandelt das Diresorcin unter denselben Umständen gar nicht, und auch beim Kochen langsam, so dass nach einstündigem Kochen etwa die Hälfte, nach zweistündigem fast ein Drittel noch unverändert ist.

Wenn man daher nach Herzig-Zeisel¹ verfährt, wird beim Ausschütteln mit Äther dieser neben Phloroglucin und etwas Diresorcindicarbonsäure noch Diresorcin aufnehmen, und letzteres in um so grösseren Mengen, in je kleinerem Maasstabe man arbeitet, je rascher daher das „Aufkochen“ eintritt. Diesem Fehler

¹ Monatshefte für Chemie. IX. 1882.

kann man allerdings dadurch begegnen, dass, wie Will¹ es ursprünglich schon empfohlen hat, auch schon die nicht angesäuerte Lösung mit Äther erschöpft wird. Als dies bei einer Reinigung nach Herzig-Zeisel einmal geschehen, nahm der Äther fast 10 Procent vom Rohmaterial unverändertes Diresorcin auf.

Man kann diese Fehlerquellen umgehen, und ohne die Ausbeute besonders zu schmälern, das lästige Ausschütteln mit Äther ganz vermeiden, wenn man folgendermassen vorgeht:

Ein Theil feingepulvertes Phloroglucin des Handels wird in einem Theile Wasser kochend gelöst, kleine Mengen ungelösten Diresorcins dabei weiter nicht beachtet. Die Flüssigkeit wird rasch auf 60—70° abgekühlt, in ein auf dieselbe Temperatur gebrachtes Bad getaucht und in dieselbe zwei Theile feingepulvertes Kaliumhydrocarbonat eingetragen, die Hälfte etwa, der anfänglichen Gasentwicklung wegen in Antheilen, die andere Hälfte auf einmal. Man belässt im Wasserbade bis der Kolbeninhalt fest breiig geworden ist und an Consistenz nicht mehr zunimmt, vermischt mit 6—8 Theilen warmen Alkohol, schüttelt tüchtig durch und lässt dann völlig erkalten, wobei es zweckmässig ist, den Kolben mit Leuchtgas zu füllen. Bis daher dauern die Operationen bei nicht zu grossen Mengen wenige Minuten.

Das in Alkohol Unlösliche besteht aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und dem Kalisalz der Phloroglucincarbonensäure, das sowohl in Kaliumcarbonatlösung, als in Alkohol sehr schwer löslich, während das Diresorcin, das völlig unverändert blieb, im Alkohol aufgelöst ist. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol, zum Schlusse mit Alkoholäther gut nach, lässt den Filterrückstand einige Zeit an der Luft liegen und verreibt ihn sorgfältig mit einem abgekühlten Gemisch von zwei Theilen concentrirter Salzsäure und zwei Theilen Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet und das ursprüngliche Salz in einen dicken Brei der Phloroglucincarbonensäure verwandelt ist. Diese wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, noch feucht mit dem 1½fachen Gewicht Wasser in einer geräumigen Schale, die mit einem Uhrglase bedeckt ist, gekocht, bis alles in Lösung gegangen

¹ Deutsch. chem. Ges. Ber. 17, 2106.

und die Kohlensäureentwicklung beendigt ist und dann zur Krystallisation hingestellt. Das nach dem Erkalten ausfallende reine Phloroglucin ist fast völlig weiss, und beträgt 50 bis 60 Procent vom Ausgangsmaterial, weitere Mengen gibt die Mutterlauge beim Eindampfen, andere Antheile lassen sich aus dem wässrigem Filtrate von der Carbonsäure gewinnen.

Da die beschriebenen Methode nur kurze Zeit und einfache Operationen erfordert, kann man im Verlauf von zwei Stunden ohne Schwierigkeit wieder auskrystallisirtes Phloroglucin beschaffen. Sie empfiehlt sich besonders dann, wenn kleinere Mengen von Phloroglucin zu verarbeiten sind, sie wird aber auch beim Arbeiten im Grossen mit Vortheil anzuwenden sein, da kleine Verluste schon durch den Wegfall des Arbeitens mit Äther aufgewogen werden.
