

Erkennung von Diresorcín, namentlich im synthetischen Phloroglucín

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

Im Verlaufe unserer gemeinschaftlichen Arbeiten sind wir sehr oft in die Lage gekommen, reines Phloroglucín aus dem bekanntlich diresorcínhaltigen, synthetischen des Handels darzustellen. Als Kriterium der Reinheit stand uns nur die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wassergehaltes, sowie die Elementaranalyse zur Verfügung.

Wir haben uns indess überzeugt, dass der Schmelzpunkt des Phloroglucíns durch die Gegenwart von Diresorcín nicht sehr verändert wird. Dass die Wasserbestimmung und Elementaranalyse sogar 5% Diresorcín nur sehr unsicher erkennen lassen, zeigt die nachfolgende Zusammenstellung:

Es enthalten 100 Theile

Phloroglucín		Diresorcín	
krystall- wasserhaltig	wasserfrei	krystall- wasserhaltig	wasserfrei
C. . . 44.44	57.14	56.69	66.56
H . . 6.17	4.76	5.51	4.68
H ₂ O 22.22	—	14.13	—

Phloroglucín mit einem Gehalte von 5% Diresorcín würde demnach in krystallwasserhaltigem Zustande — und unter diesen Umständen sind die Differenzen relativ noch am grössten — gegenüber der reinen Verbindung bloss einen Mehrgehalt von 0.6% im Kohlenstoffe und 0.4% im Wasser aufweisen.

Unter ungünstigen Umständen — wie sie glücklicherweise bei unseren bisherigen Phloroglucinarbeiten nicht vorhanden waren — kann eine derartige Verunreinigung recht unbequem, vielleicht sogar von einschneidender Bedeutung werden.

Eine Methode, die gestattet, noch sehr kleine Mengen von Diresorcin nachzuweisen, ist daher nichts weniger als überflüssig. Vermittelst eines solchen Verfahrens könnte auch entschieden werden, welche von den bekannten Reinigungsmethoden des synthetischen Phloroglucins zu einem wirklich reinen Präparate führt, was nach dem oben Gesagten durchaus nicht gewiss ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wird es vielleicht mit Nachsicht beurtheilt werden, wenn wir einer an sich unbedeutenden und unfertigen Beobachtung, die zu einem Erkennungsmittel kleiner Diresorcinnmengen geführt hat, hier einige Zeilen widmen.

Im Verlaufe unserer VII. Mittheilung „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel u. s. w.“ bemerken wir, dass der Diresorcinteträthyläther in concentrirter Schwefelsäure sich mit citronengelber Farbe löst, die auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in schönes Blauviolett übergeht. Dieselbe Reaction zeigt das Diresorcin selbst und auch sein Tetracetat. Die Färbung ist so intensiv, dass sie bei Anwendung äusserst kleiner Diresorcinnmengen noch zu bemerken ist, wenn man verfährt, wie folgt.

Wenige Milligramme der Probe wurden mit circa 1 cm^3 concentrirter Schwefelsäure übergossen, 1—2 cm^3 Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5—10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt.

Auf Zusatz von sehr viel Wasser oder besser auf Zusatz von überschüssigem Alkali verschwindet die Färbung vollkommen.

Reines Phloroglucin aus Maclurin zeigte unter diesen Umständen keine violette sondern nur eine gelbe bis gelbbraune Färbung. Ebenso Phloroglucin, welches aus synthetischem, diresorcinhaltigem durch's Acetat hindurch dargestellt worden war. Die Reinigung war hier durch Umkrystallisiren des Triacetylphloroglucins erfolgt. Auch nach Skraup¹ gereinigtes Phloroglucin verhielt sich negativ. Hingegen lieferte käufliches synthetisches Phloroglucin (Merk) die Reaction sehr intensiv und noch

¹ Monatshefte für Chemie, X, S. 721.

immer recht stark ein von einem der Praktikanten des Instituts nach Will gereinigtes Präparat, welches im Kohlenstoffgehalte ein Plus von 0·4% aufwies.

Daraus geht vor Allem unzweifelhaft hervor, dass nur die Skraup'sche und die Acetatmethode der Reinigung ein diresorcinfreies Präparat liefert. In Bezug auf Bequemlichkeit ist die erstere entschieden vorzuziehen. Nur arbeitet sie bedauerlicherweise mit starkem Verluste. Wir konnten nie mehr als 40—60% des käuflichen an brauchbarem reinem Phloroglucin gewinnen. Die gleiche Ausbeute gibt auch Skraup an.

Um die Empfindlichkeit unserer Reaction zu prüfen, verrieben wir reines Phloroglucin aus Maclurin mit wechselnden Mengen Diresorcins und stellten mit diesen Gemengen die Proben an. Wir erhielten bei einem Zusatze von 0·4% Diresorcin noch immer so deutliche Färbung, dass man die äusserste Grenze der Empfindlichkeit gewiss beträchtlich höher schätzen darf.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit noch darauf aufmerksam machen, dass auch aus synthetischem Material gewonnenes reines Phloroglucin in seinem äusseren Krystallhabitus vollkommen dem blättrig krystallinischen Producte gleicht, das man aus den Phlorogluciden des Pflanzenreichs gewinnt. Ein relativ geringer Gehalt von Diresorcin verändert den Krystallhabitus ganz auffallend; das Phloroglucin nimmt dadurch das bekannte körnig-krystallinische Aussehen des käuflichen Präparates an.
