

wurde, und in dieser Zeit nur Temperaturschwankungen von ungefähr 0—24° C. ausgesetzt war.

In der Zwischenzeit sind nun die Krystalle desselben, die 1869 sehr klein waren (sie hatten circa 2—3 Mm. im Durchmesser) bedeutend gewachsen (der Durchmesser beträgt gegenwärtig 4—5 Mm.).

2) Im Jahre 1868, also vor neun Jahren, erhielt ich eine Flasche mit circa 30 Grammen vollkommen reinem, rothen Phosphor. Derselbe wurde, unter Wasser aufbewahrt, denselben Bedingungen ausgesetzt wie oben das Jod. Vor Kurzem nun bemerkte ich in der Masse desselben lichte Körperchen, die sich bei der näheren Untersuchung als die krystallinische Modification des Phosphors auswiesen.

In beiden Fällen haben daher molekulare Umlagerungen stattgefunden. Beim Jod durch Verflüchtigung und nachfolgende Condensation auf den vorhandenen grösseren Krystallindividuen, dieselben vergrößernd, beim Phosphor aber durch den — ich möchte sagen den Phosphormolekülen angeborenen — Krystallisationstrieb, die amorphe Modification in die krystallinische zurück verwandelnd.

Von den so entstandenen Phosphorkrystallen verdient noch erwähnt zu werden, dass dieselben, besonders die kleineren, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen ausgebildet erscheinen.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

223. J. Habermann: Ueber die Methyläther des Resorcins.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.

(Eingegangen am 29. April.)

Es entspricht dem besonderen Interesse, welches die Derivate der isomeren Substanzen beanspruchen, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die vorliegenden Angaben über dieselben möglichst zu ergänzen.

Von den Aethern, welche die Diphenole mit den Alkoholradicalen der Methanreihe bilden, sind am vollständigsten die Methyläther gekannt. Wir kennen von diesen Derivaten bis heute die des Brenzcatechins ¹⁾ und des Hydrochinons ²⁾ und es schien mir darum nicht überflüssig die Methyläther des Resorcins darzustellen und zu studiren.

Man erhält die beiden Methylresorcinäther leicht, wenn man

bung des Weines mit Fuchsin auch mit Hilfe des Spectralapparates an dem Absorptionstreifen zwischen *D* und *E* erkannt werden kann. Ich habe meine diesbezüglichen Versuche schon vor vielen Monaten gemacht und stehe darum nicht an, auf diese Methode nochmals aufmerksam zu machen.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 247.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, 340.

Resorcin, methylschwefelsaures Kali und Aetzkali in dem Verhältniss von ein Molekül der erstgenannten Verbindung und je zwei Molekülen der beiden letzteren Substanzen auf das Innigste zusammenreibt, und das Gemisch in zugeschmolzenen Glasröhren durch 4 bis 5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt.

Die Umsetzung erfolgt insbesondere leicht, wenn man das Gemenge nach dem Einfüllen in die Röhren mit etwas absolutem Alkohol zu einem dicken Brei abrührt.

Nach dem Erhitzen wird der Inhalt der wieder erkalteten Röhren mit viel Wasser und einer zur Neutralisation mehr als hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung, welche eine reichliche Menge brauner, öligler Tröpfchen enthält, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand mit einer entsprechenden Wassermenge im Kolben mit vorgelegtem Kühler und unter Erneuerung des abdestillirenden Wassers so lange gekocht, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt.

Aus dem wässrigen Inhalt der Vorlage, welcher milchig trübe erscheint, sondern sich bald am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines farblosen Oeles ab. Es ist dies, wie ich gleich bemerken will, das Dimethylresorcin. Den im Wasser des Destillates gelöst bleibenden Theil dieses Aethers gewinnt man durch Schütteln mit Schwefeläther.

Die im Destillirkolben zurückgebliebene, braun gefärbte, von harzigen Flocken verunreinigte Flüssigkeit enthält neben etwas Resorcin den Monomethylresorcinäther.

Man gewinnt die beiden Körper, indem man die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit Aether schüttelt und nach dem Abdestilliren des letzteren das Monomethylresorcin vom Resorcin durch fractionirte Destillation trennt.



Der Körper stellt nach dem Reinigen durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren eine wasserklare oder schwach gelb gefärbte, das Licht stark brechende, ölige Flüssigkeit dar, welche eine grössere Dichte hat als das Wasser, an sich einen wenig intensiven, wenig charakteristischen Geruch zeigt, in verdünnter weingeistiger Lösung aber nicht unangenehm aromatisch riecht. Das Monomethylresorcin löst sich in nicht unerheblicher Menge im kalten, reichlicher im siedenden Wasser, sehr reichlich im wässrigem Weingeist und fast in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung hat einen schwach süsslichen, hinterher brennenden Geschmack und reagirt völlig neutral. Mit alkoholischer

Kalilösung geseht dieser Aether zu einem dicken Syrup, welcher sich an der Luft rasch braunroth färbt.

Mit Eisenchlorid wird die wässrige Lösung, wie eine solche des Resorcins, violett gefärbt. Auf -17.5° C. abgekühlt, verwandelt sich die leicht bewegliche Flüssigkeit in einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur von Krystallisation, der mit steigender Temperatur, noch unter 0° , wieder leicht beweglich wird.

Er siedet ohne Zersetzung bei $243-244^{\circ}$ C. und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Die Dampfdichte des Monomethylresorcins wurde nach dem von mir modificirten Verfahren von Dumas zu 4.2505 ermittelt, die Theorie verlangt 4.2877.

Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen.

0.167 Gr. Substanz gaben 0.413 Gr. Kohlensäure und 0.101 Gr. Wasser.

Daraus ergibt sich der Gehalt an

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.44 pCt.	67.90
H	6.73, -	6.45



Die Eigenschaften dieses Körpers sind von denen des Monomethylresorcins nur in wenigen Punkten verschieden. Gleich dem letzteren bildet er ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als das Wasser, in diesem aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, bei 100° reichlich löslich ist, ebenso wie im wässrigen Weingeist. Mit absolutem Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältniss mischbar. Auf -17.5° abgekühlt wird er etwas dickflüssiger ohne zu erstarren.

Das Dimethylresorcinn siedet bei $214-215^{\circ}$ ohne alle Zersetzung und ist mit Wasser erhitzt schon bei 100° vollständig flüchtig.

Seine Dampfdichte wurde zu 4.7050 bestimmt; die Theorie verlangt 4.7718.

- I. 0.2880 Grm. Substanz gaben 0.7317 Grm. Kohlensäure und 0.1877 Grm. Wasser.
- II. 0.2492 Grm. Substanz gaben 0.6250 Grm. Kohlensäure und 0.1660 Grm. Wasser.
- III. 0.1248 Grm. Substanz gaben 0.3198 Grm. Kohlensäure und 0.0865 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
C	69.28	68.84	69.87	69.35	69.57
H	7.24	7.40	7.70	7.45	7.25.

Die wässrige Lösung des Dimethylresorcins wird durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt.

Beide Methylresorcinäther geben mit Salpetersäure, Chlor und Brom, wie es den Anschein hat nach sehr glatt verlaufenden Reactionen, verschiedene, wenigstens zum Theil gut krystallisirende Derivate, mit deren Studium sich in meinem Laboratorium Herr Hönig befasst, der diese Arbeit auch auf die Methyläther des Brenzcatechins auszuweiten gedenkt, während die diesbezügliche Untersuchung der Abkömmlinge der Hydrochinonmethyläther bereits abgeschlossen ist.

In übersichtlicher Zusammenstellung ergeben sich nun bezüglich der Schmelz- und Siedepunkte der Methyläther der Diphenole folgende Differenzen:

Monomethyläther des

Brenzcatechins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 199° ;

Resorcins, dünnflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, zähflüssig bei -17.5° , siedet bei $243-244^{\circ}$;

Hydrochinons, fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei $+53^{\circ}$, siedet bei 243° .

Dimethyläther des

Brenzcatechins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei $205-206^{\circ}$;

Resorcins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, etwas dickflüssig bei 17.5° , siedet bei $214-215^{\circ}$;

Hydrochinons, fest, schmilzt bei $55-56^{\circ}$ C., siedet bei 204 bis 205° .

Brünn, Laborat. d. allgem. Chemie an der k. k. technischen Hochschule

224. J. Habermann: Ueber das Glycyrrhizin.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. April.)

Die letzte Untersuchung über diesen Bestandtheil der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* rührt von Gornp-Besauze her und datirt aus dem Jahre 1861 (Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. 118, 236).

Uebereinstimmend mit den früheren Angaben beschreibt der genannte Forscher das Glycyrrhizin als ein amorphes, gelblichweisses Pulver etc. Es ist mir gelungen aus dem käuflichen Produkt — bezogen von H. Trommsdorff in Erfurt — durch Behandeln desselben mit Eisessig in bedeutender Menge einen fast farblosen Körper abzu-