

Es ist kein Grund vorhanden, das Salz als
 $2 \text{Am}^2\text{O}, 6 \text{V}^2\text{O}^5, \text{W}^2\text{O}^5, 12 \text{H}^2\text{O}$
 zu betrachten.

Handelt es sich hier um eine isomorphe Mischung? Nach A. Nordenskiöld wäre allerdings V^2O^5 isomorph mit MoO^3 und WO^3 .

Das Zusammenvorkommen von Vanadin und Wolfram in der Natur ist bisher noch nicht beobachtet, wohl aber enthält das Gelbleierz (molybdänsaures Blei) öfter etwas Vanadin.

Das beschriebene Ammoniaksalz erinnert an die phosphormolybdänsauren Salze, gleichwie an die gelbe, von Berzelius beschriebene Verbindung von Phosphorsäure, Vanadinsäure und Kieselsäure, sowie an das gelbe und rothe oktaedrische Natronsalz aus den Laugen von kaustischer Soda, auf dessen Vanadinegehalt ich schon früher aufmerksam gemacht habe*).

53. Alph. Oppenheim und G. Vogt: Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins.

Der folgende Versuch schließt sich an die Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Chlorüre an, welche den Einen von uns fortdauernd beschäftigt**), und von der das folgende Resultat hier vorausgeschickt werden möge.

Von den einfach gechlorten Kohlenwasserstoffen sind bisher nur diejenigen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure gefunden worden, welche zum Terpentingöl in näherer Beziehung stehen (wie Chlorterpinyll $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Chlormenthyl $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ u. a.). Die übrigen, soweit sie bisher untersucht sind, bilden conjugirte Säuren in einer der folgenden drei Weisen:

- 1) Entweder sie lagern sich direct an Schwefelsäure an wie das Chlorallyl;
- 2) oder sie erzeugen mit Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure und chlorfreie Säuren, indem der Rest HSO_4 an die Stelle des Chlors tritt. So verhalten sich das Chloramyl, das gechlorte Propylen und, wie es scheint, allgemein alle Kohlenwasserstoffmonochlorüre mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, d. h. der fetten Reihe;
- 3) oder sie verbinden sich unter Wasseraustritt zu gechlorten Säuren, welche sich nicht mehr von der Schwefelsäure, sondern von der schwefligen Säure ableiten. Dieses schon länger (1857 durch Hutchings) bekannte Verhalten zeigen die Chlorüre der

*) Monatsb. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1864. 680.

**) Berichte der Berliner Academie 1867 pg. 465 ff.

aromatischen Reihe, welche das Chlor in der Hauptkette enthalten, d. h. das Chlorphenyl und seine Homologen.

Der Schwefelsäurerest in den Säuren der ersten und zweiten Art wird bei der Destillation mit Wasser unter Rückbildung von Schwefelsäure durch Hydroxyl vertreten. So bildet sich aus der Verbindung des Chlorallyls (der gechlorten Propylschwefelsäure) die Hydroxylverbindung des gechlorten Propyls, das ist Propylchlorhydrin C_3H_6ClHO , aus Amylschwefelsäure, Amylalcohol, aus dem Einwirkungsproduct des Chlorpropylens, Aceton. Für die Säuren der dritten Art ist eine solche Vertretung noch nicht gelungen und es schien uns wünschenswerth zu sein, diese Lücke zu ergänzen.

Wasser ist auf diese Säuren ohne Einwirkung. Dagegen führt das von Dusart, Wurtz und Kekulé auf Sulphosäuren angewandte Mittel, Schmelzen mit Kali, zum gewollten Zweck. Es fragte sich nun, ob in der Monochlorbenzolsulphosäure $C_6H_4ClHSO_3$ nur der Säurerest vertreten werden kann, um ein gechlortes Phenol C_6H_4ClHO zu bilden, oder ob gleichzeitig das Chlor mit entfernt wird, um eine der drei Bihydroxylverbindungen des Benzols zu liefern.

Wir bereiteten Monochlorbenzol durch Einwirkung von Chlor und Jod auf Benzol, und erhielten daraus durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Füllen mit Bariumcarbonat das Bariumsalz der gewünschten Säure, das dann in Kaliumsalz übergeführt wurde. Das letztere wurde unter Umrühren mit Kali in verschiedenen Verhältnissen geschmolzen. Hierbei theilt sich der Masse eine schön kirschrothe Färbung mit. Wenn bei Anwendung von wenig Kali die Operation in diesem Zeitpunkt unterbrochen wird, so erhält man bei der Behandlung der Schmelze, mit Salzsäure und Aether in letzterem gelöst ein chlorhaltiges Product. Dieses konnte nicht rein erhalten werden. Höchst wahrscheinlich war dasselbe Monochlorphenol, mit dem es, wie gezeigt, die Eigenschaft theilt, sich an der Luft roth zu färben, und mit dem auch sein Verhalten gegen Kali übereinstimmt.

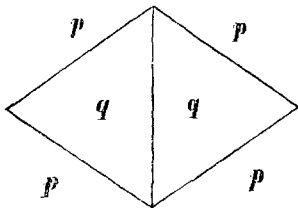
Setzt man nämlich das Schmelzen mit mehr Kali weiter fort, oder schmilzt man von vornherein unter Anwendung von größeren Mengen Kali, so verschwindet die rothe Färbung wieder, und man erhält aus der Lösung der Schmelze mit Salzsäure und Aether eine chlorfreie Lösung, die beim langsamen Verdunsten säulenförmige oder plattenförmige farblose Crystalle liefert.

Durch Waschen mit Benzol, Abpressen, Destilliren und Umcrystallisiren rein erhalten, geben sie bei der Analyse Zahlen, die mit einer Bihydroxylverbindung des Benzols $C_6H_6O_2$ übereinstimmen.

Sie sind von süßem Geschmack, in Wasser, Alcohol und Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt 104° ist um 3° höher als der von Hlasiwetz und Barth angegebene Schmelzpunkt des Resorcins. Ihr Siedepunkt 270 bis 275° stimmt mit dem des Resorcins überein, wäh-

rend Hydrochinon nicht unzersetzt, Brenzcatechin bei 245° siedet. Endlich läßt die violette Färbung, welche ihre Lösung mit Eisenchlorid giebt, keinen Zweifel über die Identität unseres Körpers.

Um ihn in möglichst großen Mengen zu erhalten, ist es rathsam, das sulphosaure Salz mit dem doppelten Gewicht Kali zu schmelzen, ohne dabei das völlige Verschwinden der rothen Färbung abzuwarten. Zuweilen bleibt die erhaltene Lösung des Resorcins lange syrupartig, ohne zu crystallisiren. Die endlich erhaltenen Krystalle waren in einem solchen Fall um so größer ($1\frac{1}{2}^{\text{mm}}$) und Herr Professor Ram-



melsberg hatte die Güte dieselbe zu messen: „Dieselben sind rhombische „Prismen P mit einer auf die scharfen „Kanten aufgesetzten Zuschärfung q . „Ihr mangelhafter Glanz gestattete nur „die folgende Annäherung:

| | |
|--------------------------|--------------------|
| $p : p$ (Prismenflächen) | 118—119 $^{\circ}$ |
| $q : q$ (Doma) | 83—84 $^{\circ}$ |
| $p : q$ | 112—113 $^{\circ}$ |

„Kante $\frac{p}{p}$ ist anscheinend rechtwinklig gegen $\frac{q}{q}$, das System „wahrscheinlich zweigliedrig“ (nach Hlasiwetz und Barth eingliedrig).

Bisher ist das Resorcin synthetisch nur von Körner aus Parajodphenol erhalten worden. Seine neue Bildungsweise führt dazu, die relative Stellung von Chlor und HSO_3 in der Monochlorbenzolsulphosäure entsprechend, also die letztere als Paraverbindung anzunehmen. Ausserdem ladet diese Darstellung zu folgender Reflexion ein. Chlorphenyl erleidet keine Einwirkung durch schmelzendes Kali, sobald aber Hydroxyl oder der Schwefligsäurerest eintritt, läßt sich durch schmelzendes Kali Hydroxyl leicht für Chlor und in dem letzteren Falle zugleich für HSO_3 substituiren. Diese Facta stehen aber nicht allein da. In ganz ähnlicher Weise kann das Chlor des gechlorten Propylens durch Hydroxyl oder Säurereste nicht vertreten werden. Sobald aber Jodwasserstoffsäure hinzutritt, werden sowohl Chlor wie Jod in der Verbindung leicht substituirt. Hier liegt also eine allgemeine Erscheinung vor, die klar in ein Gesetz zu fassen noch weitere Erfahrungen nöthig sein werden.

Die Homologen der Monochlorbenzolsulfosäure werden höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise Homologen des Resorcins liefern.

Von größerem Interesse dürfte die Einwirkung der Schwefelsäure auf solche aromatische Chlorüre sein, die das Chlor in einer Seitenkette enthalten, und auf diese werden wir zunächst unsere Aufmerksamkeit richten.

Die vorliegenden Versuche sind in den Laboratorien von Hrn. Wurtz in Paris und von Hrn. Baeyer in Berlin ausgeführt worden.