

besonders abscheidet, nach dieser Methode einen kleinen Fehler: man findet äusserstenfalls den Mangengehalt um einen Betrag zu hoch, welcher der Hälfte der vorhandenen Cobaltmenge äquivalent ist.

Iserlohn, im Juni 1872.

### 161. Felix Wreden: Notiz über die Reduction des Isoxylois und der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

(Eingegangen am 27. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen bis jetzt Untersuchungen von Berthelot (Bull. de Soc. chim. Paris 1868) und Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLV. p. 266) vor. Wie bekannt, erhitzte Berthelot nur mit 60 Gwth. rauchender Jodwasserstoffsäure bei  $280^{\circ}$ , während Baeyer trockenes Jodphosphonium und höhere Temperatur anwandte. Beide berühmten Forscher sind zu abweichenden Resultaten gelangt, was in der verschiedenen Wahl der reducirenden Agentien eine Erklärung findet. Berthelot gelang es von allen Gliedern der Benzolreihe zu den Gliedern der Sumpfgasreihe überzugehen, während Baeyer Benzol nicht reduciren konnte; dessen Homologe aber nahmen auf je ein substituierendes Methyl 2H auf, so dass Toluol —  $C_7H_{10}$ , Mesitylen —  $C_9H_{18}$  lieferte u. s. w.

Da es mir im Laufe meiner Untersuchungen über die Camphersäure daran gelegen war Reductionsprodukte des Isoxylois darzustellen und beide erwähnten Reducionsmethoden umständlich in der Ausführung sind, so suchte ich nach einem leichter ausführbaren Verfahren; dabei hat sich herausgestellt, dass bei Zusatz von etwas rothem Phosphor zu einer bei  $0^{\circ}$  rauchenden Jodwasserstoffsäure 12 Gwth. derselben zur Reduction von 1 Gwth. Isoxylois und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis auf  $230^{\circ}$  —  $240^{\circ}$  \*) genügen. Anfänglich beobachtet man in den Röhren Bildung von Jodphosphonium und zwar geht dem Augenschein nach die Reaction nach der von Oppenheim \*\*) gegebenen Gleichung, nämlich aller Phosphor in phosphorige Säure und Jodphosphonium über, welches bei weiterem Erhitzen verschwindet, während freies Jod sich ausscheidet. Beim Oeffnen der Röhren nach beendeter Reaction entweicht Wasserstoff und gasförmiger Jodwasserstoff; \*\*\*) Phosphorwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Das

\*) Ich erhitzte die Röhren in einem von Hrn. Mechaniker Desaga bezogenen Luftbade, in welchem die Enden desselben bedeutend aus dem Kasten hervorragten. Im Oelbade von Berthelot würde daher eine niedere Temperatur genügen.

\*\*) Jahresbericht für Chemie 1864. S. 139. Bei  $160^{\circ}$ .

\*\*\*) Derselbe bildete an der Luft weisse Nebel und wurde ausserdem an dem charakteristischen Hg- und Pb-Niederschlage erkannt.

Auftreten von Jodphosphonium zu Anfang des Erhitzens und von gasförmigem Jodwasserstoff zu Ende der Reaction zeigt, dass beide reducirende Agentien wirksam sind und dass letzteres bis zu Ende in höchst concentrirtem Zustande verbleibt; während bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure allein, nach Berthelot die Stärke derselben mit dem ausgeschiedenen Jod beständig abnimmt und daher grössere Quantitäten ersterer und höhere Temperatur erforderlich sind. Ein Zerspringen der Röhren ist unter Anwendung folgender Verhältnisse nicht zu befürchten: von den mit je 2 C.-C. Isoxytol,  $\frac{1}{2}$  Gr. rothen Phosphors, 10 C.-C. rauchender Jodwasserstoffsäure beschickten 10 Röhren platzte keine einzige; während dagegen keine von den 5 Röhren mit grösserer Beschickung oder verhältnissmässig mehr Phosphor den Druck auszuhalten vermochte.

Dass dieses am Isoxytol erprobte, abgeänderte Verfahren auch beim Benzol und seinen übrigen Homologen anwendbar sein wird, darf wohl kaum einem Zweifel unterliegen.

Nach 24stündigem Erhitzen (die ersten 12 Stunden bei  $170^{\circ}$ , die letzten bei  $240^{\circ}$ ) wurden die Röhren entleert, das erhaltene auf Wasser aufschwimmende Oel gewaschen und 3 Tage mit Brom in der Kälte digeriren gelassen; die Bromüre über Chlorcalcium getrocknet gaben bei der Destillation einen von  $124^{\circ}$ — $140^{\circ}$  übergehenden Theil; bei  $140^{\circ}$  begann Bromwasserstoffentwicklung und wurde die Destillation abgestellt. Die von  $124^{\circ}$ — $140^{\circ}$  siedende Fraction wurde 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit englischer Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  erhitzt, darauf von der dunkel gefärbten Schwefelsäure abgehoben, wobei Geruch nach schwefligsaurem Gas auftrat; der Haupttheil destillirte um  $121^{\circ}$ ; er wurde 8 Stunden mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr bei  $100^{\circ}$  erwärmt und abdestillirt. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,18 Gr. Sub. gaben 0,555 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,238 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , d. h. 84,08 pCt. C und 14,69 pCt. H. Trotz des Reinigens durch Natrium und gleich darauf folgenden Abwägens der destillirten Substanz zur Analyse, enthielt dieselbe dennoch Sauerstoff ( $84,08 + 14,69 = 98,77$ ). Sie wurde deshalb noch einmal mit Natrium 3 Stunden bei  $150^{\circ}$  erhitzt und abdestillirt, wobei alles bei  $115^{\circ}$ — $118^{\circ}$  überging. Erhalten wurden 0,7 Gr. aus 10 Gr. Isoxytol. Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,151 Gr. Sub. gaben 0,4687 Gr.  $\text{CO}_2$ , und 0,2032 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
d. h. 84,65 pCt. C und 14,95 pCt. H

Eine Dampfdichtebestimmung nach Hofmann im Wasserdampf ergab die Zahl 3,86.

Fasst man diese Data zusammen, so erweist sich, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemenge von  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  ist. Die berechneten Werthe sind:

	$C_8 H_{16}$	$C_8 H_{18}$	Mittel.	Gefunden.
C	85,7	84,2	84,9	84,65
H	14,3	15,8	15,0	14,95
D. D.	3,87	3,94		3,86

Mangel an Material liess mich vor der Hand keine fernere Trennung vornehmen. Eine annähernde Bestimmung zeigte, dass das sp. Gewicht zwischen 0,76—0,77 fallen müsse. Was folglich Siedepunkt, sp. Gewicht, Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff (auch Geruch) anbelangt, steht das erhaltene Gemenge den aus der Camphersäure derivirenden Kohlenwasserstoffen nahe. Ueber eine vergleichende Untersuchung des aus Camphersäure\*) und aus Isoxytol derivirenden Kohlenwasserstoffe  $C_8 H_{16}$  werde ich demnächst berichten.

St. Petersburg 11./23. Juni 1872.

## 162. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

### VI. Azophenylen aus Paraazobenzoësäure (Azodracylsäure).

Die Entdeckung des Azophenylens als Destillationsprodukt des azobenzoësäuren Kalkes legte den Gedanken nahe, azodracylsauren Kalk der gleichen Reaction zu unterwerfen in der Hoffnung, etwa ein isomeres Azophenylen zu erhalten. Die Untersuchung hierüber, die ich Hrn. H. Pfeifer auszuführen veranlasste, hat jedoch auf das schlagendste ergeben, dass das nämliche Azophenylen aus der Paraazobenzoësäure hervorgeht, welches Hr. Rasenack aus der Azobenzoësäure erhielt. — Bei der Darstellung der Nitrodrcylsäure auf die gewöhnliche Weise, durch Oxydation von Toluol durch Salpetersäure, hat Hr. Pfeifer eine Reihe von Beobachtungen über den verschiedenen Verlauf dieser Reaction unter verschiedenen Umständen gemacht, die er an einem anderen Orte ausführlicher beschreiben wird: Hier sei nur hervorgehoben, dass die Angabe des Hrn. Rasenack — wonach bei Anwendung concentrirter Säure vornehmlich festes Nitrotoluol, bei Anwendung verdünnterer Säure mehr flüssiges Nitrotoluol gebildet wird — als vollkommen richtig erfunden wurde. — Bei der Ueberführung der Nitrosäure in die Azosäure fand Hr. Pfeifer, ganz in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, die Hr. Rasenack bei der Darstellung der Azobenzoësäure machte, dass nicht die der Gleichung:



\*) Siehe Ztschft. f. Ch. 1871, S. 99.