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 Isoxylols 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° , 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 Reduktionsprodukte des Isoxylols darzustellen und beide erwähnten Reduktionsmethoden 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° rauchenden Jodwasserstoffsäure 12 Gwth. derselben zur Reduction von 1 Gwth. Isoxylol und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis auf 230° — 240° *) 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 hervorragen. Im Oelbade von Berthelot würde daher eine niedrigere Temperatur genügen.

**) Jahresbericht für Chemie 1864. S. 139. Bei 160° .

***) 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. Isoxylol, $\frac{1}{2}$ 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 Isoxylol 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° , die letzten bei 240°) 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° — 140° übergehenden Theil; bei 140° begann Bromwasserstoffentwicklung und wurde die Destillation abgestellt. Die von 124° — 140° siedende Fraction wurde 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit englischer Schwefelsäure bei 100° erhitzt, darauf von der dunkel gefärbten Schwefelsäure abgehoben, wobei Geruch nach schwefligsaurem Gas auftrat; der Haupttheil destillirte um 121° ; er wurde 8 Stunden mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt und abdestillirt. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,18 Gr. Sub. gaben 0,555 Gr. CO_2 und 0,238 Gr. H_2O , 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 desshalb noch einmal mit Natrium 3 Stunden bei 150° erhitzt und abdestillirt, wobei alles bei 115° — 118° überging. Erhalten wurden 0,7 Gr. aus 10 Gr. Isoxylol. Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,151 Gr. Sub. gaben 0,4687 Gr. CO_2 , und 0,2032 Gr. H_2O
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 C_8H_{16} und C_8H_{18} ist. Die berechneten Werthe sind:

	$C_8 H_{15}$	$C_8 H_{13}$	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 Isoxylol 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 azobenzoësauren 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 Nitrodracylsäure 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 verdünnter 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.