

Die neue Base löst sich leicht in erwärmtem Essigsäureanhydrid. Die Lösung erstarrt sehr bald zum citronengelben Krystallbrei. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet die Acetylverbindung einen blassgelben Filz haarförmiger Krystalle.

Die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung des Körpers lässt in demselben ein saffraninartiges Derivat des Orthotolulylendiamins vermuthen; auch einige der beobachteten Eigenschaften erinnern an die Saffranine, während die meisten derselben von denen der Saffranine ganz verschieden sind. Ein Versuch, denselben Farbstoff durch Oxydation eines Gemisches gleicher Molecule Orthotolulylendiamin, Paratoluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin darzustellen, gab negative Resultate.

Die beschriebene Reaktion beschränkt sich nicht auf das Amidoazotoluol vom F. P. 118.5, sondern ist allen Amidoazokörpern gemeinsam, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten. Sie tritt ein bei allen vom  $\beta$ -Naphtylamin sich ableitenden Amidoazokörpern, sowie namentlich auch bei allen Chrysoindinen. Es scheint daher als ob man diese Reaktion zur Bestimmung der Stellung eines Amidoazokörpers benutzen könnte. Man braucht denselben nur mit etwas  $\alpha$ -Naphtylamin und salzsaurem Naphtylamin zu erwärmen. Wird die Mischung roth und schlägt die Farbe beim Zusatz von Natronlauge und Alkohol in gelb mit grüner Fluorescenz um, so kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen einer Orthoamidoazoverbindung schliessen.

Das weitere Studium dieser Reaktion bleibt vorbehalten.

Mannheim, 11. April 1885.

## 220. Ad. Claus und Fr. Mann: Ueber Ortho-Aethylmethylbenzol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. April.)

Von den äthylirten Toluolen ist die Orthoverbindung bis heute noch nicht beschrieben: Wir haben dieselbe schon vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> auf dem Wege der Fittig'schen Synthese aus Orthobromtoluol, Bromäthyl und Natrium in ätherischer Lösung dargestellt.

Das zu unseren Versuchen dienende *o*-Bromtoluol war aus reinem Orthotoluidin durch die Diazoreaktion bereitet. Es zeigte den constanten Siedepunkt: 180.5—181° C. (uncorr.).

<sup>1)</sup> Fr. Mann, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1878.

	Gefunden	Berechnet
C	49.17	49.12 pCt.
H	4.28	4.09 »
Br	46.98	46.79 »

Bringt man in die Lösung gleicher Gewichtstheile dieses Bromids und Bromäthyls in der fünffachen Menge Aether Natrium in dünnen Scheiben, so beginnt nach kurzer Zeit die Reaction, die sich allmählig so steigert, dass, um das Abdestilliren des Aethers und Bromäthyls zu vermeiden, ein Abkühlen des Reaktionsgefässes nöthig wird; zuletzt wird nach Zusatz einiger frischer Natriumstückchen, um alles Bromid vollkommen zu zersetzen, noch eine halbe Stunde am aufrechtstehenden Kühler zum Sieden erhitzt.

Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Ortho-Aethylmethylbenzol ist ein farbloses Oel mit den allgemeinen Eigenschaften dieser conjugirten Kohlenwasserstoffe. Es siedet constant bei 158—159° C. <sup>1)</sup> (uncorr.); sein spec. Gewicht bei 16° C. beträgt 0.8731; es kann auf —17° C. abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	89.79	89.84	90 pCt.
H	10.17	10.15	10 »

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 4 Theile Wasser) entsteht neben Nitroprodukten leicht Orthotoluylsäure; auch beim Oxydiren mit verdünnterer Salpetersäure (1 Theil Säure vom spec. Gewicht 1.4 und 6 Theile Wasser) werden, wenn auch in geringerer Menge, stets nitrirte Nebenprodukte erhalten.

Die in üblicher Weise gereinigte Säure, vollkommen weiss, zeigte den constanten Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.) und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C	70.52	70.62	C 70.58 pCt.
H	5.99	6.08	H 5.88 »

Von Chromsäure wird der Kohlenwasserstoff leicht unter lebhafter Kohlensäureentwicklung oxydirt; aber eine vollständige Oxydation zu Kohlensäure, wie sie gewöhnlich für derartige, in der Orthostellung alkylirte Benzolderivate angegeben wird, tritt nicht ein. Beweisen das einmal die von uns ausgeführten quantitativen

<sup>1)</sup> Danach dürfte sich wohl für den gewöhnlich zu 161—162° C. angegebenen Siedepunkt des Paraäthyltoluols eine Correctur erwarten lassen.

Bestimmungen der erzeugten Kohlensäure, die stets beträchtlich unter der Berechnung ausfielen, so konnten andererseits auch in der Reaktionsmasse als Oxydationsprodukte organische Säuren nachgewiesen werden; freilich bei den geringen, von uns zur Oxydation gebrachten Mengen unseres Kohlenwasserstoffes waren die Ausbeuten an letzteren zu klein, um ihre nähere Definition zu gestatten — nur Spuren von Terephtalsäure konnten mit voller Sicherheit constatirt werden.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das Ortho-Aethyltoluol in Phtalsäure überzuführen, wie das die Analogie mit Orthoxylol wohl erwarten liess, ist uns nicht gelungen. Die Einwirkung einer 3—4 procentigen Permanganatlösung stellt sich erst beim Erwärmen auf 60—70° C. ein, geht dann aber unter lebhafter Kohlensäurebildung fort, einerlei ob man diese Temperatur einhält, oder zum Kochen erhitzt. Bei Anwendung von 2 g des Aethyltoluols konnten nach und nach — allemal nach eingetretener Entfärbung eine neue Portion — 25 g übermangansaures Kali zugegeben worden, ohne dass damit der Kohlenwasserstoff vollständig verschwunden gewesen wäre, während nach der Gleichung für glatte Oxydation zu Phtalsäure:



auf 2 g Aethyltoluol nur 14.6 g Permanganat erfordert werden. In den Oxydationsflüssigkeiten konnten stets geringe, aber immerhin bestimmbare Mengen von Terephtalsäure nachgewiesen werden.

Natürlich glaubten wir Anfangs, die Entstehung dieser Säure einer Verunreinigung unseres Orthoäthyltoluols durch etwas Paraverbindung zuschreiben zu müssen; allein als wir unsere Versuche mit neuem, unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln dargestelltem Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation mit Salpetersäure auch keine Spur von Paratoluylsäure lieferte, wiederholten, gelangten wir zu dem gleichen Resultat; und da es uns bei diesen wiederholten Versuchen gelang, nachzuweisen, dass aus demselben Ortho-Aethyltoluol bald mehr, bald weniger Terephtalsäure erhalten wird, je nachdem man in verdünnterer Lösung langsamer, bald in concentrirterer Lösung stürmischer oxydirt, so dürfte damit die Annahme, dass diese Säure ihre Entstehung bei unserer Reaktion einer Verunreinigung unserer Orthoverbindung zu verdanken habe, wohl als ausgeschlossen zu betrachten sein; und die Bildung der Terephtalsäure muss dann auf eine sekundäre Reaktion zurückgeführt werden, derart dass sich einzelne, bei der Oxydation des Aethyltoluols abgespaltene Carboxylreste an blosgelegte Benzolreste in Parastellung anlagern, in der nämlichen Weise, wie ja auch die Entstehung von Benzoëssäure und Terephtalsäure bei der forcirten Oxydation des Benzols erklärt werden muss.

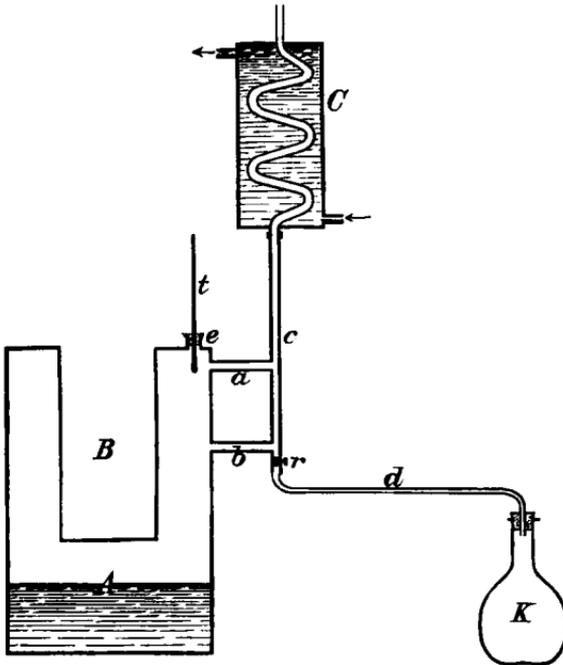
Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, scheint die Oxydationsregel für die in Orthostellung alkylirten conjugirten Kohlenwasserstoffe nicht so einfach zu sein, und ich beabsichtige diese Oxydationsvorgänge an homologen Verbindungen weiter zu verfolgen.

Freiburg, den 10. April 1885.

### 221. A. Fock: Ueber einen neuen Thermoregulator.

(Eingegangen am 10. April.)

Zur Herstellung hoher, sowohl beliebig constanter, als auch beliebig gleichmässig variabler Temperaturen dürfte sich für manche experimentellen Aufgaben ein Apparat empfehlen, der in Nachfolgendem dem Principe nach beschrieben werden soll.



A (s. d. Fig.) ist ein cylindrisches Blechgefäss, in das ein anderes B fest eingelöthet ist, so dass der Raum zwischen denselben allseitig abgeschlossen wird und nur durch die kurzen Rohrstücke a und b mit