

folglich verbraucht 2.12 pCt. Sauerstoff, während die Theorie 1.92 pCt. verlangt.

- 2) 0.2679 erforderten 6.1 Cbcm. derselben Lösung oder genau 1.92 pCt. Sauerstoff.

Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, wurde schön krystallisirtes Tetrachlorid auf dieselbe Weise analysirt:

2.203 erforderten 110.7 Cbcm. derselben Permanganatlösung oder 4.24 pCt. Sauerstoff anstatt der berechneten Menge von 4.18 pCt.

Erhitzt man Uranpentachlorid für sich oder in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Chlor, so zerfällt es in Tetrachlorid und freies Chlor. Diese Dissociation beginnt in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 120° und ist vollständig bei 235°; denn die Analyse des Rückstandes zeigt, dass genau ein Fünftel des Chlors entwichen war. Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung flüchtig.

Wenn man das Pentachlorid in einem Strome von trockenem Ammoniak erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Nitrit, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

329. A. Ladenburg: Ueber das Mesitylen.

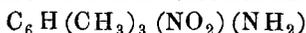
(Eingegangen am 5. August.)

Ziemlich allgemein ist die Ansicht verbreitet, Mesitylen sei symmetrisches Trimethylbenzol. Diese bildet sogar bei vielen Chemikern eine Grundlage für die Ortsbestimmung in aromatischen Verbindungen. Bekanntlich stützt sich diese Annahme auf Betrachtungen, welche Baeyer über die Condensation des Acetons angestellt hat und welche auf so einfachen, anschaulichen Vorstellungen beruhen, dass dieselben ohne weitere Bedenken als bewiesen betrachtet wurden, namentlich auch deshalb, weil durch die eingehenden und schönen Untersuchungen Fittig's über diesen Kohlenwasserstoff keine, gegen die Baeyer'sche Hypothese sprechende Thatsache gefunden wurde. Nichtsdestoweniger habe ich kürzlich, als ich für das Benzol die Prismenformel gegenüber der Sechseckformel vertheidigte, für das Mesitylen eine andere, unsymmetrische Formel vorgeschlagen, die allerdings ebensowenig bewiesen wurde, wie die frühere, welche aber nach den bis dahin bekannten Thatsachen ebensowenig für unzulässig erklärt werden konnte. Doch habe ich geglaubt, da ich mit Aufstellung dieser Hypothese den Ansichten der meisten Chemiker gegenübertrat, neues thatsächliches Material in dieser Beziehung beibringen zu sollen.

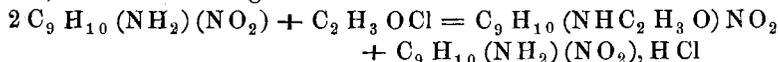
Jetzt habe ich diese Frage vollständig gelöst und zwar habe ich nachgewiesen, dass die 3 dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens symmetrisch liegen.

Die Entscheidung wurde durch die Translocirung einer den Wasserstoff substituierenden Gruppe gegeben, welche Methode ich schon früher bei Erörterung eines ähnlichen Falls mitgetheilt habe. Die Verschiebung eines substituierenden Elements von einem Platz an einen zweiten ist schon häufig vorgenommen worden, hier aber lag die Schwierigkeit vor, diese Substitution auch auf einen dritten Wasserstoff auszudehnen, und das so entstehende Produkt mit den beiden anderen zu vergleichen event. zu identificiren. Es ist mir gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden, wie sich aus den folgenden Thatsachen ergibt.

Dinitromesitylen, welches sich sehr leicht und in grosser Menge aus Mesitylen darstellen lässt, wurde mit Hülfe von Schwefelammonium in das von Maule entdeckte Nitromesidin



verwandelt. Leider habe ich diese Reaction nicht mit der Leichtigkeit ausführen können, wie es Maule angiebt. Bei Anwendung von 100 Grm. Dinitromesitylen habe ich in einem Falle 8, in dem anderen fast 14 Tage gebraucht, um die Reduction zu vollenden. — Das Nitromesidin schmilzt bei 72—73°, man erhält es in grossen, dicken und glänzenden gelben Prismen, wenn man die geschmolzene Verbindung langsam erkalten lässt. Mit Hülfe von Chloracetyl lässt sich daraus das Nitroacetylmesidin $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2$ gewinnen, welches kaum gefärbte, seideglänzende Nadeln bildet, die bei 188° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Die Verbindung ist in warmem, selbst verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. Bemerkenswerth ist, dass sich bei der Einwirkung von Chloracetyl Salzsäure entwickelt und dass das Produkt weit mehr Nitroacetylmesidin enthält, als der Gleichung:



entspricht. Allerdings wird salzsaures Nitromesidin gebildet, aber verhältnissmässig wenig, und dieses wird dem Rohprodukt durch warmes Wasser entzogen.

Das Nitroacetylmesidin lässt sich durch rauchende Salpetersäure oder besser durch ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in Dinitroacetylmesidin



verwandeln; man braucht nur die erhaltene Lösung in Wasser zu giessen und das ausgeschiedene Produkt aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Man erhält es dann in glänzenden, blendend weissen Nadeln, die bei 275° schmelzen und sich bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur bräunen.

Das Dinitroacetylmesidin wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf etwa 160° zersetzt. Nach dem Erkalten findet man farblose Krystallblätter, die durch Zusatz von Wasser rasch in gelbe Na-

deln zerlegt werden. Letztere wurden aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen dann bei $190-192^{\circ}$, sie sind offenbar identisch mit dem von Fittig aus Trinitromesitylen gewonnenen Dinitromesitylen, für welches er den Schmelzpunkt $193-194^{\circ}$ angiebt.

Dasselbe erwärmt sich stark beim Uebergiessen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so dass man diesen nur allmählig zusetzen darf und die Reaction durch Kühlung mässigt. Es entweicht viel Stickstoff und sehr bald ist Alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten krystallisirt das entstandene Dinitromesitylen aus. Es wird zweckmässig mit Wasser destillirt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann fast farblose glänzende Nadeln, die bei 86° schmelzen und daher mit dem bekannten, von Hofmann entdeckten Dinitromesitylen identisch sind. Ich habe diese Identität noch dadurch weiter verfolgt, dass ich daraus durch Schwefelammonium Nitromesidin darstellte, dessen Schmelzpunkt zu $70-72^{\circ}$ gefunden wurde.

Zur Gewinnung grösserer Mengen von Mononitromesitylen habe ich viele Methoden versucht, da ich nach den von Fittig angegebenen nur ungenügende Ausbeute erhalten und meistens das Produkt mit Mesitylen oder Dinitromesitylen verunreinigt gefunden habe. Nicht unbeträchtliche Mengen des Körpers gewinnt man bei Darstellung von Dinitromesitylen. Beim Umkrystallisiren des aus Mesitylen mit rauchender Salpetersäure erhaltenen Produkts bleibt in den letzten Mutterlaugen nach Verdunstung des Alkohols ein Oel, das bei der Destillation mit Wasser nahezu reines Nitromesitylen liefert und zwar etwa 10 pCt. des angewandten Mesitylens. Die Hauptmenge aber des zur Verarbeitung gekommenen Nitromesitylens, war aus Dinitromesitylen dargestellt, indem dieses zunächst in Nitromesidin übergeführt und dann durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol die Amidogruppe entfernt wurde. Die letztere Reaction bot mir Anfangs einige Schwierigkeiten, indem die Ausbeute stets eine geringe war, schliesslich aber habe ich befriedigende Resultate, etwa 40 pCt. des verwandten Mesitylens erhalten. Es versteht sich von selbst, dass die 2 letzten Methoden combinirt und so etwa die Hälfte des zur Anwendung gekommenen Mesitylens in Nitromesitylen verwandelt werden können.

Die Identität des aus Dinitromesitylen gewonnenen und des direct aus Mesitylen dargestellten Nitromesitylens, war bei den hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindung nicht schwer nachzuweisen. Sie ist wohl die am schönsten krystallisirende von allen Mesitylenderivaten; ihren Schmelzpunkt fand ich zu 42° (Fittig und Storer: 41°), den Siedepunkt zu 255° (F. u. St.: $240-250^{\circ}$).

Das Nitromesitylen ward durch Zinn und Salzsäure in das von Fittig und Storer entdeckte Amidomesitylen verwandelt, ich fand dabei nöthig, aus dem Reductionsprodukt die Salzsäure zunächst zu

verdampfen, um aus der wässrigen Lösung des Rückstands, das Zinn durch H_2S vollständig entfernen zu können. Den schon bekannten Eigenschaften des Amidomesitylens habe ich folgende nachzutragen: der Siedepunkt der Base liegt bei $226-227^\circ$, sie erstarrt bei -15° noch nicht. In salzsaurer Lösung bildet sie mit Platinchlorid einen in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heisser conc. Salzsäure in hübschen Nadeln mit goldgelbem Schimmer gewonnen werden kann. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$.

Durch Chloracetyl, das mit ausserordentlicher Heftigkeit auf das Mesidin einwirkt, wird dasselbe in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Salz und Acetylmесidin verwandelt, welchem man durch Wasser den ersten Körper entziehen kann. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, breiten und dünnen Prismen, hat die Formel $C_6H_2(CH_3)_3NH \cdot C_2H_3O$, schmilzt bei $213-214^\circ$ und sublimirt ohne Zersetzung in schönen Nadeln. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Amidomesitylen mit Eisessig. Sie löst sich in Salpetersäure von 1.4 sp. G. und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Beim Eintragen in nicht zu concentrirte, rauchende Salpetersäure löst sie sich unter schwacher Bräunung die beim Schütteln verschwindet. Die Lösung wird durch Wasser nicht momentan gefällt, nach wenigen Augenblicken aber scheiden sich Flocken ab, welche sich nach und nach vermehren. Dieselben wurden, nach dem Waschen, aus Alkohol umkrystallisirt und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, die bei $186-188^\circ$ schmolzen, also identisch sind mit dem schon oben erwähnten, aus Nitromesidin durch Acetylirung gewonnenen Nitroacetylmесidin. Die Identität wird über jeden Zweifel erhoben durch die Thatsache, dass das aus Acetylmесidin durch Nitrirung gewonnene Nitroacetylmесidin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° salzsaures Nitromesidin erzeugt, aus dem das Nitromesidin mit allen charakteristischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt 74° abgeschieden werden konnte.

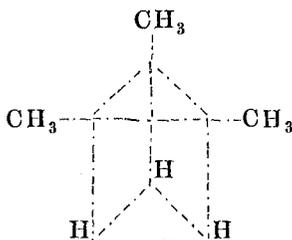
Diese Thatsachen genügen, den oben geforderten Beweis zu führen: Seien a und b die zwei durch NO_2 vertretenen H-Atome in dem direct dargestellten Dinitromesitylen, werde die in b stehende NO_2 -Gruppe bei Behandlung mit H_2S reducirt, so enthält das daraus gewonnene Dinitroamido- und Dinitromesitylen die 2 NO_2 -Gruppen bei a und c . Die Identität der zwei Nitromesitylene beweist die Gleichwerthigkeit der H-Atome b und c .

In der aus Dinitromesitylen dargestellten Mononitroverbindung steht demnach die NO_2 -Gruppe bei a , würde sie in dem direct dargestellten bei b oder c stehen, so würde schon die oben nachgewiesene Identität beider Körper die Gleichheit der H-Atome a mit b resp. a mit c feststellen. Steht nun aber auch in dem direct gewonnenen Nitro-

mesitylen das NO_2 bei a , so wird das daraus gewonnene Nitromesidin die Amidogruppe in a , die Nitrogruppe in b oder c enthalten müssen. Da aber dieses Nitromesidin $b a$ resp. ca identisch mit dem aus Dinittromesitylen gewonnenen ab , so folgt daraus die symmetrische Lage der H-Atome b resp. c mit a .

Es sind also die 3 dem Benzolkern angehörigen H-Atome des Mesitylens gleichwerthig.

Dadurch wird die kürzlich von mir für das Mesitylen vorgeschlagene Formel unmöglich und von der Prismenformel des Benzols ausgehend, könnte nur die nachstehende Figur:



als Symbol dem Mesitylen beigelegt werden. Dann aber würde Isophtalsäure 1, 2 und da Terephtalsäure unabhängig von jeder Benzolformel von mir als 1, 4 erkannt worden ist, so würde Phtalsäure, also auch Naphtalin 1, 3. Eine dem entsprechende Naphtalinformel ist allerdings möglich, aber nicht anschaulich und deshalb als symbolische Darstellung kaum brauchbar. Darin finde ich nun ein ernstes Bedenken gegen die Prismaformel.

Kekulé's Sechseck wird dadurch an Terrain gewinnen, wenn auch der Vorwurf, dass diese Formel mehr als 3 isomere Bisubstitutionsderivate zulasse, noch immer bestehen bleibt. Ich glaube, dass sie jetzt, wenn eine symbolische Darstellung des Benzols gegeben werden soll, in erster Linie zu nennen ist. Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass Baeyer's Hypothese über die Condensation des Acetons und die Annahme, die Metaderivate des Benzols seien 1, 3, mit dieser Benzolformel eng verknüpft sind und daher noch immer nicht als bewiesen betrachtet werden können.

Kiel, im Juli 1874.

330. Victor Meyer und J. Locher: Ueber eine neue Bildungs-der Aethylnitrolsäure.

(Eingegangen am 5. August).

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über die Nitrolsäuren haben wir eine Reaction aufgefunden, welche auf die Constitution dieser Körperklasse ein neues Licht wirft. Zu den bezüglichen