

geschüttelt werden. Die ätherische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und dann bis zur Trockne eingedampft. Das rückständige salzsaure Amin wurde in wenig Wasser gelöst und das Amin mit Alkali abgeschieden. Es wurde mit Kalihydrat und dann mit metallischem Natrium entwässert. Es siedete constant bei 116° , das Thermometer war fast ganz im Dampf. Das Hexylamin ist eine farblose Flüssigkeit von ammoniakartigem Geruch und 0.7638 spec. Gew.

Das Hexylammoniumchlorid ist ein in schönen Blättchen krystallisiertes Salz, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Platinchlorid liefert es eine in schönen, goldgelben Blättchen krystallisierende Verbindung, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Mittelst einer Platin-Bestimmung in diesem Doppelsalze, so wie einer Stickstoff-Bestimmung im Amin selbst, wurde die Reinheit des Hexylamins erwiesen.

Das Doppelsalz gab 32.05 pCt. Platin, die Theorie verlangt 32.13 pCt.

Die Stickstoff-Bestimmung lieferte 13.41 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 13.86 pCt. Aus dem Amin wurde das sehr schön krystallisirte Monohexyltrimethylammoniumjodid erhalten.

16. Rud. Biedermann und A. Ledoux: Ueber Mesitol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXV.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1874 von R. Biedermann.)

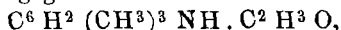
Es war unsere Absicht, mittelst der schon öfter benutzten Reaction — Behandlung von Nitraminen mit concentrirter Natronlauge — vom Nitromesidin ausgehend, die Nitroverbindung des noch nicht dargestellten Oxymesitylens, des Mesitols, zu erhalten. Zugleich versprach diese Arbeit Schlüsse auf die Constitution des Mesitylens.

Zunächst wurde Mesitylen in die Mononitroverbindung übergeführt. Nach dem von den HH. Fittig und Storer¹⁾ angegebenen Verfahren — Erwärmen des Mesitylens mit concentrirter Salpetersäure im Wasserbad — arbeitend, erhielten wir kein sehr befriedigendes Resultat. Die Ausbeute wird vergrößert, wenn man das mit etwa dem gleichen Volum Eisessig gemischte Mesitylen in kleinen Portionen in ebenfalls mit dem gleichen Volum Essigsäure gemischte rauchende Salpetersäure einführt. Indessen auch auf diese Weise haben wir nie mehr als 30 pCt. des angewendeten Mesitylens an Nitromesitylen erhalten. Den Schmelzpunkt des ausserordentlich schön krystallisirenden Nitromesitylens fanden wir stets bei 44° (Fittig und Storer

¹⁾ Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1.

41⁰; Ladenburg¹⁾ 42⁰). Sonst ist der von Fittig und Storer gegebenen Beschreibung des Körpers nichts hinzuzufügen.

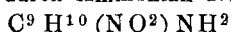
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde das Mesidin, eine flüssige Base von 227⁰ Sdpt., dargestellt. Beim Abscheiden derselben aus der Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natronlauge bleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge der Base in Lösung, aus der sie durch Schütteln mit Aether leicht zu gewinnen ist. Durch zwölfstündiges Kochen der Base mit Eisessig am aufrechten Kühler wird sie in die Acetylverbindung übergeführt, welche durch Wasser aus der essigsauren Lösung gefällt wird. Das Acetmesidid,



bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, seidglänzende Nadeln vom Schmelzp. 216⁰ (Ladenburg 213—214⁰).

Durch rauchende Salpetersäure wird der in Essigsäure gelöste Körper nitriert. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering. Das durch Wasser gefällte Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, sowie aus heissem Wasser gereinigt. Das Nitroacetmesidid, $\text{C}^9 \text{H}^{10}, \text{NO}^2, \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}$, bildet feine, weisse Nadeln, die bei 182⁰ schmelzen (Ladenburg, 186—188⁰; zwei Analysen überzeugten uns von der Reinheit unseres Produktes).

Durch Kochen mit Alkali wird der Körper nicht verändert; besonders ist keine Ammoniakentwicklung wahrzunehmen. Auch alkoholisches Ammoniak vermag bei 150⁰ die Acetylgruppe nicht herauszunehmen. Dies gelingt durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure oder durch Digeriren mit dieser Säure bei 150⁰. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak Nitromesidin



gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 74⁰. Es stimmt in seinen äusseren Eigenschaften mit dem von Hrn. Maule²⁾ aus Dinitromesitylen durch Reduction erhaltenen Körper, von dem übrigens kein Schmelzpunkt angegeben ist, überein³⁾.

Zur Bestätigung der Identität unseres Nitromesidins mit dem aus Dinitromesitylen zu erhaltenden haben wir auch das letztere dargestellt, und können eine vollständige Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften constatiren. Da Hr. Ladenburg⁴⁾ bereits diese Thatsachen erörtert hat und zum Ausgangspunkt eine Schlussfolgerung über die symmetrische Stellung der Methylgruppen im Mesitylen gemacht hat,

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte VII, 1133.

²⁾ Maule, Ann. Chem. Pharm. 71, 137.

³⁾ Bei Ausführung dieser Versuche war uns die Arbeit des Hrn. Ladenburg, in welcher diese Körper mit nahezu denselben Eigenschaften beschrieben werden, noch nicht zu Gesicht gekommen.

⁴⁾ Ladenburg, a. a. O.

so beschränken wir uns auf die Erwähnung dieser Versuche, welche die des Hrn. Ladenburg vollständig bestätigen. Wir fügen nur noch hinzu, dass die Reduction des Dinitromesitylens mittelst Schwefelwasserstoff nicht entfernt mit der Leichtigkeit vor sich geht, wie es bei der Lectüre des Maule'schen Aufsatzes scheinen mag. Selbst beim Digeriren des Dinitromesitylens mit Schwefelammonium in zugeschmolzenen Röhren bei hohen Wärmegraden findet die Reduction nur sehr theilweise statt. Am besten gelingt sie, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung des Dinitromesitylens, welches nicht bedeutend löslich in Alkohol ist, anwendet; indess muss man tagelang wochenlang Schwefelwasserstoff durch die mit Ammoniak versetzte Lösung leiten.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Nitromesidin giebt nun unter keinen Umständen beim Kochen mit concentrirter Natronlauge Ammoniak aus; es bleibt unverändert. Auf diese Weise ist also ein Nitromesitol nicht zu erhalten. Es scheint, dass die unmittelbare Umgebung der NH^2 -Gruppe durch die Methylgruppen von bestimmendem Einfluss auf ihre Stabilität ist.

Da uns daran lag, das Mesitol in die Hände zu bekommen, so haben wir zu seiner Darstellung den Weg über die Diazoverbindung des Mesitylens eingeschlagen. Durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Mesitylensäure mit Kalihydrat entstehen, wie die HH. Fittig und Hoogewerff¹⁾ gezeigt haben, Oxymesitylsäure und Xylenol. Wir bereiteten uns daher salpetersaures Mesidin, ein ausserordentlich schön in langen Prismen krystallisirendes Salz, dessen Löslichkeit in Wasser nicht sehr erheblich ist. Wird es mit Wasser übergossen und salpetrige Säure durchgeleitet, so tritt alsbald Lösung ein. Aus dieser Lösung wird durch Aether-Alkohol die salpetrige Diazoverbindung nicht gefällt. Natronhydrat fällt eine orange gelbe Substanz. Wir haben uns mit der Isolirung des Zwischenprodukts nicht weiter befasst, sondern die Lösung gleich zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Gasentwicklung geht mit den Wasserdämpfen ein Körper fort, der sich theils im Kühlrohr schon als feste, weisse Krystallmasse, theils in der Vorlage als leichtes, in der Kälte fest werdendes Oel abscheidet. Die Ausbeute ist nicht immer gut; besonders wenn man zu lange salpetrige Säure durchgeleitet hat, bleiben bei der Destillation theerartige Massen zurück, wie es scheint Nitroprodukte des Phenols. Der Körper riecht stark phenolartig. Er ist in Alkohol, Benzol, Aether mit der grössten Leichtigkeit löslich. Er schwimmt auf Wasser und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Er löst sich leicht in den fixen Alkalien und wird durch Salzsäure aus der Lö-

¹⁾ Fittig und Hoogewerff, Ann. Chem. Pharm. 150, 523.

sung krystallisirt gefällt; unlöslich ist er in Ammoniak und Alkalicarbonaten. Er schmilzt bei 68—69° und siedet bei 215—220°.

Die Analysen des Körpers ergaben Zahlen¹⁾, welche zwischen den von dem Mesitol und Xylenol geforderten liegen. Dieser Umstand, sowie die Aehnlichkeit mit dem Phenol, welches von Wurtz²⁾ aus dem Xylol, und dem Xylenol, welches von Fittig und Hoogewerff³⁾ aus der Mesitylensäure dargestellt worden ist, liessen uns zögern, unsern Körper als Mesitol zu bezeichnen.

	Mesitol.	Wurtz.	Fittig u. Hoogewerff.
		Xylenol.	
Siedepunkt:	219°	213°	216—217°
Schmelzpunkt:	68—69°	75°	70—73°

Wir suchten deshalb Derivate darzustellen. Es gelingt nicht durch Nitriren ein wohlcharakterisirtes Nitroprodukt zu erhalten. Es entstehen dickflüssige Substanzen, welche sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, durch Fällen mit Säure, Lösen in Alkohol u. s. w., indess nicht in analysirbarem Zustande erhalten wurden.

Besser gelingt die Darstellung einer Bromverbindung, welche beim Zusammenbringen der Substanzen in essigsaurer Lösung entsteht. Wasser fällt daraus eine weisse, flockige Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadeln bildet, welche aber von einer geringen Beimischung einer röthlichen Substanz nicht zu trennen waren. Die Brombestimmung liess auf Monobrommesitol, $C^9 H^{10} Br.OH$, schliessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°. Fittig und Hoogewerff erhielten beim Bromiren des von ihnen erhaltenen Xylenols eine Dibromverbindung vom Schmelzpt. 176°. Da wir den grösseren Theil des uns zu Gebote stehenden Materials zur Darstellung des Methylaethers verwendet haben, so sind wir vorläufig nicht in der Lage, genauere analytische Resultate zu bringen.

Der Mesitol-Methylaether, $C^9 H^{11} O.CH^3$, entsteht leicht, wenn man Mesitolkalium mit Jodmethyl bei 100° digerirt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 200—203° siedet. Sie besitzt einen ganz eigenthümlichen, piquanten Geruch, der mit dem des Anisols keine Aehnlichkeit hat. Die Procentzahlen für C und H liegen für den Methylaether dieser und der um 1 C niedrigeren Reihe so nahe bei einander, dass unsere Analysen des Aethers uns nicht entscheidend dafür sind, dass wir es wirklich mit einem Mesitol- und nicht mit einem Xylenolabkömmling zu thun haben.

1)	Theorie für Mesitol.	Versuch.		Theorie für Xylenol.
C	79.41	78.59	79.05	78.52
H	8.82	8.73	9.02	8.2

²⁾ Wurtz, Compt. rend. 66, 1086; Ann. Chem. Pharm. 147, 372.

³⁾ Fittig und Hoogewerff, a. a. O.

Ein grosses Interesse würden die Oxydationsprodukte des Mesitols gewähren, da man möglicherweise zu einer isomeren Oxymesitylensäure gelangen könnte. Es ist uns bis jetzt indess nicht möglich gewesen, weder durch Behandeln mit Salpetersäure, noch mit Chromsäure gut charakterisirte Säuren zu erhalten.

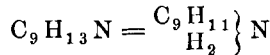
Trotz der Verschiedenheit im Verhalten unseres Phenols und des Xylenols von Fittig und Hoogewerff gegen Brom scheint uns, dass die Verschiedenheit dieser beiden Körper noch einer eingehenderen Kritik zu unterwerfen sei, und wir schliessen diese vorläufige Mittheilung mit dem Bemerkten, dass weitere Versuche zur Vergleichung des Xylenols und Mesitols im Gange sind.

17. A. W. Hofmann; Notiz über Mesidin.

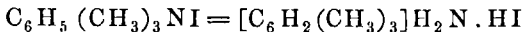
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVI.)

Die Darstellung grösserer Mengen von Mesidin im hiesigen Laboratorium hat mich in den Stand gesetzt, eine Frage zu lösen, welche frühere Versuche aufgeworfen hatten.

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit über Synthesen aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul¹⁾ habe ich unter dem Namen Cumidin eine Base von der Zusammensetzung



beschrieben, welche sich in nicht unerheblicher Menge bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid



bildet.

Ich sprach schon damals die Meinung aus, dass sich dieser Körper mit dem durch Nitrirung und Amidirung von Mesitylen dargestellten primären Monamin als identisch erweisen würde. Damals hatte man diese Base nur in minimaler Menge zur Verfügung gehabt, so dass die Siedepunktbestimmung unterblieben war. Diese ist seitdem von Hrn. Ladenburg einerseits (226-227), von den HH. Ledoux und Biedermann andererseits (227) ausgeführt worden, und es hat sich ergeben, dass der Siedepunkt des Mesidins mit demjenigen der früher von mir unter dem Namen Cumidin untersuchten Base (225—226°) übereinstimmt. Der charakteristische Geruch der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen, lässt ebenfalls über die Identität derselben keinen Zweifel.

Ich will hier ferner noch anführen, dass das Mesidin gerade

¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, S. 704.