

Ueber die Constitution des Mesitylens;

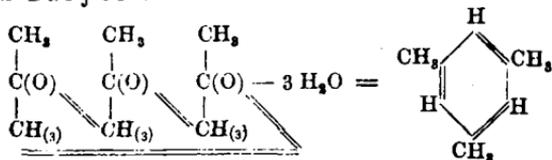
von A. Ladenburg.

(Eingelaufen den 25. August 1875.)

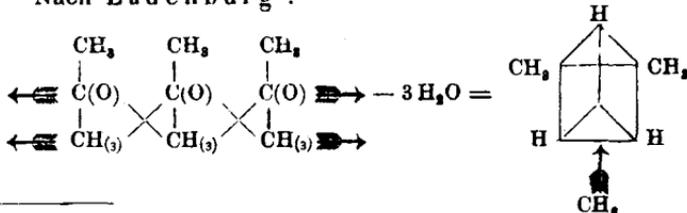
In einer früheren Abhandlung, die Constitution des Benzols betreffend *), habe ich versucht, Kekulé gegenüber die sogenannte Prismenformel für diesen Kohlenwasserstoff zu vertheidigen. Ich bin dabei zu einer besonderen Auffassung der Acetoncondensation gelangt, von der ich allerdings zugeben mußte, daß sie weniger elegant erschien, wie die frühere Hypothese Baeyer's, deren Zulässigkeit aber nach den damals vorliegenden Thatsachen nicht angreifbar war. Diese Auffassung führte allerdings auch zu einem symmetrischen Trimethylbenzol; allein die Symmetrie war nicht so streng gewahrt, wie in dem Baeyer'schen Symbol und ich glaubte daher durch das Experiment die Entscheidung darüber erlangen zu können, welcher dieser beiden Annahmen der Wirklichkeit mehr entsprechend sei.

Um meinen Gedankengang besser auseinander setzen zu können, ist es wohl zweckmäßig, die beiden Hypothesen über die Mesitylenbildung hier symbolisch darzustellen.

Nach Baeyer :



Nach Ladenburg :



*) Diese Annalen **172**, 331.

In dem einen Fall entsteht ein Kohlenwasserstoff, dessen drei dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatome vollkommen gleichwerthig sind, während dies im zweiten Fall nicht stattfindet, sondern hiernach im Mesitylen verschiedene Monosubstitutionsderivate vorherzusehen sind, selbst wenn die Vertretung ausschliesslich innerhalb des Benzolkerns stattfindet, indem von den noch bleibenden drei Wasserstoffatomen des Benzols nur zwei untereinander gleich gestellt sind, während das dritte eine von den zwei anderen verschiedene Bindungsweise erfährt. Wenn es also gelang, durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Benzolkern oder durch Veränderung einer CH_3 gruppe verschiedene Mesitylenderivate zu erhalten, so verdiente die zweite Hypothese vor der ersten den Vorzug; war es dagegen möglich nachzuweisen, dafs bei Eintritt derselben Atomgruppe immer dieselbe Verbindung entstand, gleichgültig welches von den drei Wasserstoffatomen vertreten wurde, so mußte die zweite Hypothese aufgegeben werden.

Die experimentelle Lösung der Frage habe ich durch vergleichendes Studium der verschiedenen Nitroderivate des Mesitylens erreicht. Und zwar habe ich zunächst nachgewiesen, dafs das gewöhnliche von Hofmann entdeckte Dinitromesitylen identisch ist mit einem Dinitromesitylen, bei welchem die eine NO_2 gruppe ein vorher unvertretenes Wasserstoffatom substituirt. Dann aber habe ich weiter gezeigt, dafs das von Fittig direct dargestellte Mononitromesitylen identisch ist mit einem Mononitromesitylen, welches sich durch Eliminirung einer Nitrogruppe aus dem Dinitromesitylen gewinnen läfst und dafs dasselbe durch Reduction und weitere Einführung einer NO_2 gruppe in ein Nitromesidin übergeht, dessen Eigenschaften mit denen des Maulé'schen Nitromesidins übereinstimmen. Diese Thatsachen genügen, um die Gleichwerthigkeit der drei Benzolwasserstoffe im Mesitylen

nachzuweisen, wie ich weiter unten zeigen werde, nachdem ich hier zunächst das Thatsächliche näher erörtert haben werde.

Dinitromesitylen, $C_9H_{10}(NO_2)_2$. Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung verweise ich auf Fittig's Angaben *), denen ich nur hinzufügen will, dafs es mir niemals gelungen ist, die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in die Dinitroverbindung überzuführen, stets fanden sich in der alkoholischen Mutterlauge kleine Mengen von Mononitromesitylen. Davon wird weiter unten noch die Rede sein.

Nitromesidin, $C_9H_{10}(NO_2)NH_2$. Dasselbe wurde aus der vorigen Verbindung durch Reduction mittelst Schwefelammonium erhalten. Maulé **), der den Körper zuerst gewann und zwar mittelst derselben Reaction, giebt keine näheren Details der Darstellung, obgleich dieselbe durchaus nicht immer mit der Leichtigkeit verläuft, wie er angiebt. Anfangs hatte ich sogar Schwierigkeiten, gröfsere Mengen (100 Grm. etwa) auf einmal umzuwandeln, namentlich bedurfte ich dazu einer längeren Zeit (1 bis 2 Wochen). Als ich aber in sehr verdünnte, schwach erwärmte alkoholische Lösungen von Dinitromesitylen abwechselnd NH_3 und H_2S einleitete, glückte es mir schliesslich, innerhalb 40 bis 50 Stunden etwa 100 Grm. Dinitromesitylen zu reduciren. Die Reaction wird unterbrochen, sobald die alkoholische Lösung durch HCl nur Schwefel abscheidet, es wird dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak das Nitromesidin ausgefällt, welches zur Reinigung noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet prächtige goldgelbe Prismen von grossem Glanz, namentlich wird es in hervorragender Schönheit gewonnen, wenn man

*) Diese Annalen 111, 132.

**) Dasselbst 111, 37.

größere Mengen davon schmilzt und dann langsam erstarren läßt. Die Verbindung schmilzt bei 73° und lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate :

- I. 0,1296 Grm. Substanz gaben 0,2853 CO_2 und 0,0836 H_2O .
 II. 0,1599 Grm. Substanz gaben 0,3527 CO_2 und 0,1009 H_2O .

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$
	I.	II.	
C	60,03	60,15	60,00
H	7,16	7,01	6,66.

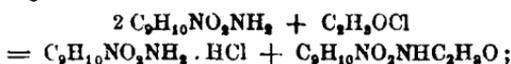
Chloracetyl wirkt mit Heftigkeit auf diesen Körper ein und ich liefs es daher tropfenweise zu gepulvertem Nitromesidin treten, welches sich in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Gefäße befand. Nach einiger Zeit beginnt die Salzsäureentwicklung und die gelbe Farbe der ursprünglichen Verbindung verschwindet. Sobald die berechnete Menge von Chloracetyl zugetreten ist (1 Mol. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{NO}_2$ auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$) wird im Wasserbad bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Das erhaltene Product wird mehrfach mit heifser verdünnter Salzsäure behandelt zur Entziehung des Nitromesidins und der Rückstand mehrfach aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so seideglänzende, fast farblose Nadeln, oder auch bei langsamer Krystallisation kleine glänzende Prismen, welche die Zusammensetzung von Nitroacetylamidomesitylen besitzen :

- I. 0,1292 Grm. Substanz gaben 0,2827 CO_2 und 0,0778 H_2O .
 II. 0,1415 Grm. Substanz gaben 15,8 $^{\circ}\text{C}$. Stickstoff bei $15,5^{\circ}$ und 763,5 MM. Quecksilberdruck (feucht gemessen).

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
C	59,68	59,45
H	6,68	6,80
N	13,11	12,61.

Das Nitroacetylamidomesitylen schmilzt bei 191° , es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder aus-

krystallisirt. Auch in rauchender Salzsäure löst es sich beim Erwärmen auf- und fällt daraus weder beim Erkalten noch bei Zusatz von Wasser aus, wird dagegen durch Ammoniak niedergeschlagen. Der Körper ist also eine schwache Base. Was seine Bildungsweise betrifft, so läßt sie sich allerdings durch die Gleichung ausdrücken :



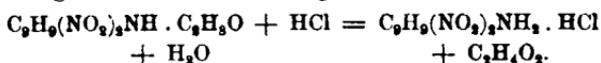
allein in Wirklichkeit wird mehr Nitroacetylmesidin gebildet, als dieser Gleichung entspricht. Aus 29 Grm. Nitromesidin wurden z. B. 20 Grm. reines Nitroacetylmesidin und 5 Grm. Nitromesidin gewonnen, so dafs offenbar ein Theil des salzsauren Nitromesidins wieder in seine Componenten gespalten wird und das regenerirte Nitromesidin abermals auf Acetylchlorid einwirkt.

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure geht das Nitroacetmesidin in Dinitroacetmesidin über. Zur vollständigen Nitrirung ist jedoch ein Gemisch aus 1 Vol. rauchender Salpetersäure und $1\frac{1}{2}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure geeigneter. Das Nitroacetmesidin wird in dasselbe eingetragen und löst sich darin auf. Man läßt die Lösung einige Zeit stehen und gießt sie dann in Wasser, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus und krystallisirt ihn mehrfach aus heifsem Alkohol um. Man erhält so das Dinitroacetmesidin oder Dinitroacetamidomesitylen.

- I. 0,1781 Grm. Substanz gaben 0,3257 CO_2 und 0,0754 H_2O .
 II. 0,1599 Grm. Substanz gaben 0,2891 CO_2 und 0,0742 H_2O .
 III. 0,1228 Grm. Substanz gaben 16,9 CC. N bei $23,5^\circ$ und 759,6 MM. Quecksilberdruck (feucht gemessen).
 IV. 0,1201 Grm. Substanz gaben 16,4 CC. N bei $17,2^\circ$ und 767,5 MM. Quecksilberdruck (feucht gemessen).

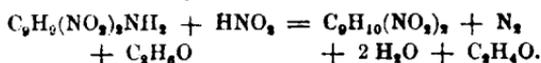
	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$
C	49,87	49,30	—	—	49,44
H	4,71	5,15	—	—	4,87
N	—	—	15,45	15,99	15,78.

Das Dinitroacetmesidin bildet glänzende blendend weisse Nadeln, die bei 275° schmelzen und bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur gebräunt werden. Es ist in Wasser unlöslich und selbst in heissem Alkohol schwer löslich. (1 Theil bedarf nach einer Schätzung etwa 20 Theile siedenden Alkohols zur Lösung.) Der Körper wird durch rauchende Salzsäure beim Erhitzen damit auf 160° im zugeschmolzenen Rohr zerlegt nach der Gleichung :



Im Rohr finden sich nach dem Erkalten farblose Krystallblätter, die bei Zusatz von Wasser sofort in gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln zerfallen. Diese werden abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So werden sie in glänzenden gelben Nadeln erhalten, die bei 193 bis 195° schmelzen und also offenbar identisch sind mit dem von Fittig *) aus Trinitromesitylen durch Schwefelammonium gewonnenen Dinitroamidomesitylen. Bei der nahen Uebereinstimmung in allen Eigenschaften glaubte ich von einer Analyse absehen zu dürfen.

Das Dinitromesidin läßt sich mit Hülfe der Grieffs'schen Reaction in Dinitromesitylen verwandeln. Man hat



Zur Ausführung der Reaction setzt man nach und nach und unter steter Kühlung zu fein vertheiltem Dinitromesidin eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol. Es findet sehr heftige Stickstoff- und Wärmeentwicklung statt und bald ist Alles in Lösung gegangen. Schliesslich wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt Dinitromesitylen aus, das zur Reinigung mit den

*) Diese Annalen 141, 138.

Wasserdämpfen destillirt und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurde so in schönen glänzenden, fast farblosen Prismen erhalten, welche bei 86° schmelzen und auch in Bezug auf Löslichkeit mit dem direct aus Mesitylen gewonnenen Dinitromesitylen übereinstimmen. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate :

0,1298 Grm. gaben 15,6 CC. N bei 762 MM. Quecksilberdruck und 22,5° C. (feucht gemessen).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$
N	13,67	13,84.

Zur weiteren Feststellung der Identität dieses Dinitromesitylens mit dem von Hofmann entdeckten Körper ward ein Theil der so gewonnenen Substanz durch Schwefelammonium (s. oben) in Nitromesidin verwandelt, welches nach gehöriger Reinigung in gelben Nadeln erhalten wurde, die bei 70 bis 72° schmolzen, während der Schmelzpunkt dieses Körpers aus gewöhnlichem Dinitromesitylen dargestellt bei 73° gefunden ward. Ein Zweifel über die Identität dieser Verbindungen kann demnach nicht bestehen.

Zur Darstellung von Mononitromesitylen habe ich zunächst die von Fittig und Storer angegebenen Methoden versucht *). Diese haben den Körper entweder als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure gewonnen, wo er mit den ersten Antheilen dieser Säure bei der Destillation mit Wasserdampf übergeht, oder sie haben ihn erhalten, als sie Mesitylen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 auf dem Wasserbad erwärmten, das Product in Wasser gossen und das so erhaltene Oel trocken destillirten. Der zwischen 220 und 250° übergehende Theil erstarrte vollständig und

*) Diese Annalen 114, 1.

ward durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Beide Methoden gaben nur geringe Ausbeute und meist ein mit Mesitylen oder Dinitromesitylen gemengtes Product. Ich habe daher nach anderen Methoden zur Darstellung gesucht.

Schon oben wurde erwähnt, daß Nitromesitylen als Nebenproduct bei der Gewinnung von Dinitromesitylen entsteht und daß es in den letzten Mutterlaugen der Krystallisationen des ebenerwähnten Körpers bleibt. Wird das nach Abdunstung des Alkohols bleibende Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so erhält man nahezu reines krystallisirtes Mononitromesitylen, das nach einer Krystallisation aus Alkohol ganz rein ist. Auf diese Weise werden etwa 10 pC. des angewandten Mesitylens an Nitroverbindung erhalten. Die Hauptmenge aber des zur Verarbeitung gekommenen Nitromesitylens war aus der Dinitroverbindung gewonnen, indem diese zunächst, wie oben beschrieben, in Nitromesidin verwandelt und aus diesem die NH_2 gruppe durch HNO_2 und Alkohol entfernt wurde. Was diese letztere Reaction betrifft, so machte sie mir Anfangs Schwierigkeiten, schließlich habe ich durch Modification des Verfahrens ziemlich gute Ausbeute erhalten. Am zweckmäßigsten scheint es, das Nitromesidin in kaltem Alkohol gelöst mit einer gesättigten Lösung von N_2O_3 in Alkohol langsam zu übergießen, so daß Erhitzung möglichst vermieden wird. Die Flüssigkeit färbt sich roth und man fährt mit dem Zusatz von Salpétrigsäureäther fort, bis ein Ueberschuß davon vorhanden ist. Dann wird bis zur Beendigung der N-gasentwicklung erwärmt und nach dem Erkalten die Masse in Wasser gegossen und damit destillirt, wo krystallisirtes schwach gefärbtes Nitromesitylen übergeht. Nehezu eben so gute Ausbeute erhält man beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von Nitromesidin in Alkohol. Nach einiger Zeit fällt ein gelbgefärbter Körper aus und man fährt mit dem Einleiten fort,

bis das Ganze zu einem Brei erstarrt ist und deutlich nach Salpetrigsäureäther riecht. Man erwärmt dann auf dem Wasserbad, wo sich der ausgeschiedene Körper unter Stickgasentwicklung löst und reinigt das entsandene Nitromesitylen wie oben. Bemerkenswerth ist, dafs in beiden Fällen kein Nitromesidin wieder gefunden wurde, so dafs die Umwandlung in einen Diazoamidokörper kaum annehmbar ist.

Die Identität des aus Dinitromesitylen gewonnenen Nitromesitylens mit dem direct dargestellten war bei den hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindung nicht schwer nachzuweisen. Der Schmelzpunkt wurde bei beiden Präparaten zu 42° gefunden, während Fittig und Storer 41° angeben. Der Siedepunkt liegt bei 255° , nach Fittig und Storer bei 240 bis 250. Krystalle von regelmäßiger charakteristischer Form habe ich nicht erhalten, dagegen von außerordentlicher Gröfse. --- Die Ausbeute des aus Dinitromesitylen gewonnenen Nitromesitylens beträgt etwa 40 pC. des zur Darstellung benutzten Mesitylens, so dafs man im Ganzen etwa die Hälfte des verbrauchten Mesitylens an Nitroproduct gewinnt.

Fittig und Storer haben bereits das Nitromesitylen durch Zinn und Salzsäure reducirt. Ihren Angaben über die Gewinnung des so entstehenden Mesidins mufs ich hinzufügen, dafs selbst aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung das Zinn nicht vollständig durch H_2S fällbar ist und dafs man, um das zunächst gebildete Zinndoppelsalz vollständig zu zerlegen, die Lösung zur Verjagung der Salzsäure zur Trockne dampfen mufs, um dann in reinem Wasser zu lösen und mit H_2S zu fällen. Nach Filtration wird eingedampft und aus der concentrirten Lösung die Base durch NH_3 gefällt und unter Zusatz von etwas Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und getrocknet. Fittig und Storer haben über die freie Base keine näheren Angaben gemacht, was ich hiermit thun will.

Das Mesidin ist eine bei 229 bis 230° siedende *), stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch. Es erstarrt bei -15° noch nicht. Die Reinheit meines Präparats wird durch die folgende Analyse festgestellt :

0,1123 Grm. gaben 0,3293 CO₂ und 0,1014 H₂O.

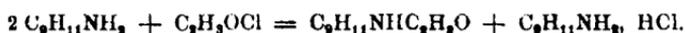
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ N
C	79,97	80,00
H	10,03	9,63.

Das salzsaure Salz dieser Base liefert mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser kaum löslich ist, sich aber aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystallisiren läßt und dann in hübschen Nadeln von gelber Farbe und starkem Glanz erhalten wird. Eine Platinbestimmung ergab folgende Resultate :

0,2947 Grm. des Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0839 Platin.

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₁₁ N, HCl),PtCl ₄
Pt	28,48	28,92.

Das Mesidin wurde sowohl durch Eisessig als durch Chloracetyl in Acetmesidin übergeführt, doch ist die letztere Methode vorzuziehen. Will man danach arbeiten, so läßt man zu gut gekühltem Mesidin, das sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Gefässe befindet, langsam Chloracetyl tropfen. Die Einwirkung findet unter lebhafter Wärmeentwicklung statt, während fast keine Salzsäure entweicht und die Masse sehr bald fest wird. Offenbar findet also die Reaction nach der Gleichung statt :



*) In einer kurzen Darlegung der Resultate dieser Arbeit, welche ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1134 veröffentlicht habe, sind einige Temperaturangaben, so auch diese 3° niedriger notirt. Dieselben waren nämlich mit einem Geißler'schen Thermometer gemacht, das als Siedepunkt meines Anilins 185° zeigte, so daß ich der Meinung war, das Thermometer gebe 3° zu hoch an. Ich habe mich seitdem überzeugt, daß dem nicht so ist.

Ist die nach dieser Gleichung berechnete Menge von Chloracetyl zugegeben, so erwärmt man noch gelinde und zieht dann die vorher pulverisirte Masse zur Entfernung des salzsauren Mesidins mit warmem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugeben, aus. Der Rückstand wird mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, während die wässrige Lösung auf Mesidin verarbeitet wird. Aus Eisessig und Mesidin erhält man nach der gewöhnlichen Methode Acetmesidin: man erhitzt am aufsteigenden Kühler, destillirt dann ab und fängt das sofort krystallinisch erstarrende, zum Theil sublimirende Acetmesidin gesondert auf und krystallisirt es aus Alkohol um.

Das Acetylmesidin krystallisirt bei langsamer Verdunstung des Alkohols in blendend weissen glänzenden dicken Prismen, aus heissem Alkohol erhält man es in breiten dünnen Krystallen. Es sublimirt unzersetzt in Nadeln. In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem dagegen wenig löslich und fast unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 216 bis 217°. Die Analyse bestätigt die Formel $C_9H_{11}NH.C_2H_3O$.

- I. 0,1380 Grm. Substanz gaben 0,3791 CO_2 und 0,1028 H_2O .
 II. 0,1395 Grm. Substanz gaben 0,3843 CO_2 und 0,1041 H_2O .
 III. 0,1444 Grm. Substanz gaben 11,00 CC. Ngas bei 759,5 MM. Quecksilberdruck und 26,8° C.

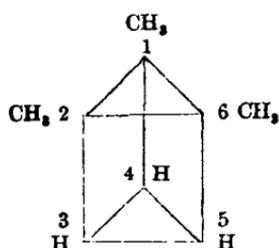
	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	
C	74,91	75,10	—	74,57
H	8,27	8,29	—	8,47
N	—	—	8,35	7,91.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst das Acetmesidin ohne Veränderung, bei Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. Beim Eintragen von Acetmesidin in rauchende Salpetersäure entsteht dagegen ein Nitroproduct. Zur Gewinnung desselben wendet man zweckmäfsig eine mit etwas gewöhnlicher Salpetersäure verdünnte rauchende Säure an und trägt unter Abkühlung das Acetmesidin langsam ein. Es tritt jedesmal eine Bräunung ein, die aber beim Umschütteln wieder

verschwindet. Die erhaltene Lösung wird in Wasser gegossen, wo sich erst nach einiger Zeit weisse Flocken abscheiden, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält sie so in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 191°. Auch in allen übrigen Eigenschaften, namentlich im Verhalten gegen rauchende Salzsäure, unterscheidet sich der Körper nicht von dem oben durch Acetylirung aus Nitromesidin gewonnenen Nitroacetmesidin. Den Nachweis der vollständigen Identität beider Körper habe ich dadurch geführt, dafs ich die durch Nitrirung gewonnene Verbindung in Nitromesidin verwandelte. Diefs wird erreicht, wenn man Nitroacetmesidin mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt. Der etwas gefärbte Röhreninhalt wird nach Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak gefällt. Es entsteht ein gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure gelöst wird und dann abermals durch NH_3 zersetzt und dann aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so die charakteristischen gelben Nadeln des Nitromesidins, deren Schmelzpunkt bei 74° gefunden wurde.

Durch Zusammenfassung der im Obigen angeführten That- sachen gelangt man zu dem Beweis der Gleichwerthigkeit der drei Benzolwasserstoffe im Mesitylen. Nennen wir dieselben a, b, c und bezeichnen mit a und b die zwei durch NO_2 vertretenen Wasserstoffatome in dem direct dargestellten Dinitromesitylen, werde bei der Reduction durch H_2S die in b stehende Gruppe in NH_2 verwandelt, so enthält das aus dem Nitromesidin gewonnene Dinitromesidin und Dinitromesitylen die 2 NO_2 gruppen als Vertreter der Wasserstoffatome a und c. Aus der oben bewiesenen Identität beider Dinitroverbindungen folgt die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome b und c. — Weiter wurde oben gezeigt, dafs aus Nitromesidin durch

salpetrige Säure Mononitromesitylen, identisch mit dem direct gewonnenen erhalten werden kann. Da nun nach dem Obigen die Nitrogruppe in ersterem bei a steht, so muß dasselbe auch in dem direct dargestellten Nitromesitylen der Fall sein, es würde sonst die Gleichwerthigkeit des Wasserstoffatoms a mit b und c daraus folgen. Dann aber wird im Mesidin auch der Wasserstoff a durch das NH_2 vertreten sein und in dem daraus dargestellten Nitromesidin wird die Nitrogruppe bei b oder c stehen müssen. Aus der oben bewiesenen Identität dieses Nitromesidins b a oder c a mit dem gewöhnlichen a b folgt die symmetrische Lage der Wasserstoffatome a und b und daraus schliesslich die *Gleichwerthigkeit der drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens*.



Damit ist aber die oben für das Mesitylen aufgestellte Formel unverträglich und von der Prismaformel für das Benzol ausgehend könnte jetzt nur noch die nebenstehende Figur als Symbol dem Mesitylen beigelegt werden. Dann aber würde Isophtalsäure die beiden Carboxylgruppen benachbart enthalten und da die Terephtalsäure und zwar unabhängig von jeder Benzolformel von mir als ein sog. 1,4 Derivat des Benzols erkannt wurde *), so müßten in der Phtalsäure die Carboxylgruppen von den Kohlenstoffatomen 1 und 3 gebunden sein. Das wäre dann auch bestimmend für das Naphtalin. Eine dem entsprechende Figur für das Naphtalin wäre zwar möglich, aber nicht anschaulich und deshalb als symbolische Darstellung kaum brauchbar, und darin finde ich nun ein ernstes Bedenken gegen die Prismaformel für das Benzol. Natürlich werden

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 140.

hierdurch die Mängel, die ich an der Sechseckformel gefunden habe *), nicht verringert und ich bin daher der Ansicht, daß wir einstweilen keine symbolische Darstellung für das Benzol besitzen, die allen Anforderungen genügt.

Anschließend an diese Untersuchung möchte ich noch einige andere Versuche über Mesitylenderivate mittheilen, welche aber mit der Lösung der oben gestellten theoretischen Frage nichts zu thun haben.

1) Von den Reductionsproducten des Trinitromesitylens sind bereits von Fittig zwei beschrieben **), das Dinitromesidin und das Nitromesitylendiamin. Ich habe nun versucht das Triamidomesitylen darzustellen. Zu diesem Zweck wurde Trinitromesitylen in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, die erhaltene Lösung mit Wasser stark verdünnt und das Zinn durch H_2S ausgefällt. Die vom Schwefelzinn filtrirte Lösung wurde zur Krystallisation verdampft und die gewonnenen Krystalle aus heifser concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Dieses salzsaure Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,2825 Grm. Substanz gaben 0,3659 AgCl.
 II. 0,1311 Grm. Substanz gaben 0,2312 CO_2 und 0,0935 H_2O .
 III. 0,1255 Grm. Substanz gaben 13,5 CC. Ngas bei der Temperatur von 13,5° und 760 MM. Druck (feucht gemessen).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}N_2, 2HCl$
C	48,10	48,43
H	7,93	7,19
Cl	32,05	31,83
N	12,69	12,85
	100,77	100,00

Diese Zahlen stimmen, wie ersichtlich, ziemlich genau auf salzsaures Diamidomesitylen und das war es auch. Denn als die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit Kali über-

*) Diese Annalen **172**, 331.

) Dasselbst **141, 138.

sättigt und dann mit Aether geschüttelt wurde, hinterließ der letztere beim Verdunsten eine Krystallmasse, die aus heißem Benzol umkrystallisirt schöne weiße Nadeln gab, deren Schmelzpunkt zu 89 bis 90° gefunden wurde, während Fittig den Schmelzpunkt des reinen Diamidomesitylens zu 90° angiebt.

Trinitromesitylen liefert also bei vollständiger Reduction nicht das erwartete Triamidomesitylen, sondern Diamidomesitylen. Derartige Abspaltungen von Ammoniak sind übrigens gerade bei Trinitroverbindungen schon öfter beobachtet.

2) *Darstellung von Diacetamidomesitylen.* — Wird Mesitylendiamin aus Dinitromesitylen dargestellt, mit Eisessig mehrere Stunden gekocht und das Product der Destillation unterworfen, so geht, nachdem die Essigsäure entfernt, zunächst ein sofort in weißen Nadeln krystallisirender Körper über, später aber erhält man eine braune, nicht mehr erstarrende Masse. Aus dem Destillat gelingt es nicht mehr oder wenigstens nur sehr schwierig einen wohl charakterisirten Körper abzuscheiden. Bei einer zweiten Darstellung wurde daher der nach dem Kochen von Eisessig mit Mesitylendiamin und der Destillation der Essigsäure bleibende, beim Erkalten erstarrende Rückstand mehrfach aus heißem Alkohol umkrystallisirt, wodurch eine in weißen Nadeln krystallisirende Verbindung gewonnen wurde. Diese gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1145 Grm. Substanz gaben 12,2 CC. Stickgas bei 20° C. und
760 MM. Quecksilberdruck (feucht gemessen).

Berechnet für		
	$C_9H_{10} \cdot (C_2H_3O)_2N_2H_2$	Gefunden
N	11,97	12,19.

Das Diacetamidomesitylen ist in Wasser so gut wie unlöslich, auch in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt über 300°, in kleinen Mengen läßt es sich unzersetzt in wolligen Nadeln sublimiren. Mit Säuren scheint es sich nicht verbinden zu können.