ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Zusammensetzung des Mesitilols und einiger davon abstammender Verbindungen; von Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der Chemical Society of London).

Wir verdanken Kane *) die Untersuchung einer interessanten Klasse von Verbindungen, die aus der Zersetzung des Acetons hervorgehen. Als allgemeines Resultat dieser Forschungen tritt uns eine bemerkenswerthe Analogie dieses Körpers mit der Gruppe der Alkohole entgegen.

Die ursprüngliche, von Dumas und Liebig aufgestellte Formel für das Aceton war :

d. i. ein Aequivalent wasserfreie Essigsäure weniger einem Aequivalent Kohlensäure. Diese Formel wurde später, als Dumas die Dichtigkeit des Dampfes dieser Flüssigkeit bestimmt hatte, auf die Annahme hin, daß ein Aequivalent 4 Volumen Dampf entspräche, verdoppelt. Das Studium der Zersetzungsproducte des Acetons lieferte eine weitere Stütze für die Formel :

*) On a Series of combinations derived from Pyroacetic Spirit, Dublin 1838.

welche uns nach den Ansichten Kane's das Oxydhydrat eines zusammengesetzten, dem Methyl, Aethyl und Amyl ähnlichen Radicals, des Mesityls, repräsentirt :

In der That gelang es Kane, das Oxyd dieses Radicals für sich und in Verbindung mit Schwefelsäure und Phosphorsäure, wie auch das demselben entsprechende Chlorid und Jodid (?) darzustellen. Er erhielt außerdem einen flüssigen Kohlenwasserstoff, den er unter dem Namen *Mesitilen* (Mesitilol) beschreibt und den er in seiner neuen Reihe als den Repräsentanten des ölbildenden Gases der gewöhnlichen Alkoholfamilie betrachtet.

So weit ist die Analogie vollständig; wir können selbst hinzufügen, daß seit jener Zeit in der Mesitylreihe eine Säure entdeckt worden ist, die ihrer Zusammensetzung nach den Säuren der andern Alkohole entspricht. Wir wissen, daß alle wahren Alkohole durch Ausscheiden von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine Klasse von Säuren übergehen, von welchen die Ameisensäure, Essigsäure und die Valeriansäure allgemein bekannte Glieder sind. Nun steht die Acrylsäure (Acronsäure, Berz.), welche Redtenbacher unter den Abkömmlingen des Glycerins entdeckte, zu dem Aceton in der nämlichen Beziehung, welche zwischen dem Alkohol und der Essigsäure besteht.

Die Acrylsäure ist bis jetzt aus dem Aceton selbst noch nicht dargestellt worden. Dieser Körper verwandelt sich unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln in Essigsäure und Ameisensäure, allein wenn wir erwägen, mit welcher Leichtigkeit nach Redtenbacher's Versuchen die Acrylsäure ebenfalls in diese

beiden Säuren übergeführt wird, so dürfen wir immer noch hoffen, durch eine angemessene Wahl des Oxydationsmittels diese Säure auch aus dem Aceton zu erhalten.

Diese Betrachtungen zeigen hinlänglich, daß das Aceton in vieler Hinsicht die Charaktere eines Alkohols darbietet, allein nichtsdestoweniger sind unsere Ansichten über die Natur dieser Verbindung noch keineswegs abgeschlossen. Wirklich haben die Fortschritte der Wissenschaft eine Reihe von Einwürfen gegen die Ansicht hervorgerufen, welche zur Zeit von Kane's Versuchen als die wahrscheinlichste erschien.

Die außerordentliche Unbeständigkeit der Mesitylverbindungen unterscheidet diese Gruppe sogleich von den Gliedern der eigentlichen Alkoholreihen, von denen sie außerdem in dem Verhältniß der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente abweicht. Die Unmöglichkeit, das Aceton aus den davon abgeleiteten Verbindungen wieder darzustellen und der Unterschied in der Constitution der Mesityl- und Aetherschwefelsäure schienen ebenfalls Thatsachen, welche sich der Aufnahme des Acetons in die Reihe der bestimmt charakterisirten Alkohole entgegenstellten. Der eine dieser Einwürfe hat etwas von seinem Gewicht verloren, seit wir in den Cyaniden der Alkoholradikale eine Klasse von Alkoholsubstanzen kennen gelernt haben, die gleichfalls nicht wieder auf die ursprüngliche Stammverbindung zurückgeführt werden können, während der andere vielleicht durch eine genauere Untersuchung der Mesitylschwefelsäure und ihrer Salze beseitigt werden dürfte. Dem sei indessen, wie ihm wolle, der Stand unserer Kenntnisse über die Abkömmlinge des Acetons zeigt klar genug, daß dieses Feld noch nicht hinlänglich erforscht ist.

Die folgenden Blätter enthalten einen kleinen Beitrag zu der Geschichte des Mesitylols, welches vielleicht die interessanteste, jedenfalls aber die am schärfsten charakterisirte unter den aus dem Aceton hervorgegangenen Verbindungen ist.

Um die Parallele zwischen Aceton und Alkohol weiter zu verfolgen, mußte Kane seine Aufmerksamkeit natürlich auf die Wirkung lenken, welche Entwässerungsmittel auf das erstere ausüben. Er fand, daß Schwefelsäure das Aceton leicht zersetzt, indem sich eine Menge von Producten bildet, unter denen eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit, das Mesityloxyd, nach Kane der Aether der Reihe, und ein öliger Kohlenwasserstoff (Mesitilol), der Repräsentant des ölbildenden Gases, aufgezählt werden.

Ich habe diesen Versuch mit genau dem nämlichen Erfolge wiederholt. Destillirt man eine Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Destillat erhalten, bestehend aus einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, auf deren Oberfläche eine ölige Flüssigkeit schwimmt, während ein dunkelbrauner Rückstand in der Retorte bleibt. Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, nachdem sie mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet worden ist, einer neuen Destillation, so zeigt sich sogleich, daß sie von sehr complicirter Zusammensetzung ist, indem sie schon bei etwa 100° C. anfängt zu sieden, der Siedepunkt aber allmähig bis über 250° steigt. Da meine Aufmerksamkeit besonders auf den *Kohlenwasserstoff* gerichtet war, welcher nach Kane bei 135° siedet, so sammelte ich die Flüssigkeit, welche zwischen 120° und 160° überging, besonders. Bei mehrmals wiederholter Rectification dieses Destillats fand ich indessen bald, daß der Siedepunkt des gesuchten Körpers viel höher als bei 135° liegt, wodurch ich genöthigt war, die ganze Quantität, die in der ersten Destillation zwischen 120° und 200° übergegangen war, zu fractioniren. Nach sehr zahlreichen Rectificationen erhielt ich eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt ziemlich constant zwischen 155° und 160° lag, und welche außer diesem Siedepunktunterschied alle Eigenschaften besaß, die Kane für das Mesitilol angegeben hat.

Die Analyse des Mesityls hatte gleich Anfangs in Betreff des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu dem Verhältniß

geführt, aber sowohl die Bildung des neuen Körpers, seine Abstammung von dem Aceton, als auch die Producte, in welche er unter dem Einfluß verschiedener Agentien verwandelt wird, zeigte sogleich, daß das Aequivalent des Mesityls ein höheres sei. In der That fand sich Kane durch die Analyse eines schönen krystallinischen Körpers, welcher durch die Wirkung von Chlor auf Mesityl entsteht und den Namen Pteylchlorid erhalten hat, bewogen, die obige Formel zu verdoppeln, nämlich:

wodurch die Umwandlung des Acetons der Metamorphose des Alkohols unter denselben Umständen vollkommen entsprechend wurde :

Diese Formel des Mesityls schien durch die Zusammensetzung der entsprechenden Brom- und Nitroverbindungen, welche später von Cahours entdeckt wurden, bestätigt zu werden.

Die Dichtigkeitsbestimmungen des Mesityldampfes indessen, welche Cahours in der Hoffnung, fernere Stützen für diese Formel zu erhalten, anstellte, gaben Resultate, die einige Chemiker bewogen die Formel des Mesityls abermals zu verdoppeln.

Nach Cahours' Bestimmung nämlich würde ein Aequivalent dieses Körpers nur zwei Volumen Dampf entsprechen, während alle andern Kohlenwasserstoffe, deren Aequivalentgewichte durch das Studium ihrer Metamorphosen controlirt wurden, in diesen Gewichten stets vier Volume Dampf enthalten. Wir kennen in der That bis jetzt keine Ausnahme von dieser Regel. Oelbildendes Gas, Faraday's Gas, Amilen, Ceten, Benzol, Toluol, Naphthalin etc., lauter Substanzen, deren Aequivalente wir sowohl aus ihrer Bildungsweise, als auch aus den von denselben abgeleiteten Stoffen als über jeden Zweifel festgestellt betrachten können, enthalten unveränderlich vier Volume Dampf in einem Aequivalent. Diese Betrachtungen haben ziemlich allgemein zu der Annahme folgender Formeln für die Mesitylreihe geführt :

Alle Beobachtungen, welche wir über diese Gruppe besitzen, scheinen durch die Annahme der zuletzt angegebenen Formeln eine genügende Erklärung zu finden, nur eine Eigenschaft des Mesityls stimmt nicht gut mit derselben überein, nämlich der Siedpunkt dieser Flüssigkeit. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in Bezug auf die Siedpunkte von Flüssigkeiten mußte die Entfernung des beobachteten Siedpunktes des Mesityls von der Temperatur, bei welcher wir das Sieden einer durch den Ausdruck

repräsentirten Flüssigkeit erwarten durften, nothwendig einigen Zweifel in Betreff der Genauigkeit dieser Formel erregen. Wenn wir uns erinnern, daß die scharfen Versuche der Hrn.

Mansfield *) und Dr. Kopp **) den Siedepunkt des Benzols auf 80° C. festgestellt haben, so muß es uns überraschen, die Siedetemperatur einer Flüssigkeit von so ähnlicher Constitution, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und selbst eine noch größere von Wasserstoffäquivalenten enthalten, um so viel höher zu finden. Leopold Gmelin ***), dem dieser Umstand nicht entging, hat diese Frage in seinem Handbuch berührt. Er schreibt indessen die Abweichungen der Versuchsergebnisse von der theoretischen Zahl der Anwesenheit von Substanzen mit höherer Siedetemperatur in dem rohen Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton zu, indem er annimmt, daß der Siedepunkt von Kane (135° C.) zu hoch beobachtet worden sei. Er erwähnt ferner, daß dieser eher einer Substanz von der Formel

entsprechen würde.

Wir werden sogleich sehen, daß die Zusammensetzung des Mesitolols in der That durch diese Formel repräsentirt wird.

Die Reinigung des Mesitolols ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, und obgleich ich in ziemlich großem Maßstabe arbeitete, konnte ich doch diesen Körper nicht von vollkommen constanter Siedetemperatur erhalten; zahlreiche Versuche jedoch, die sowohl von Hrn. Maule, als von mir selbst angestellt wurden, zeigen, daß der Siedepunkt zwischen 155° C. und 160° C. liegen muß.

Diese Temperatur, die sogar noch höher ist als die von Kane beobachtete, veranlaßte mich einige Versuche mit diesem Körper anzustellen, um weitere Anhaltspunkte für die Ermittlung seiner Constitution zu erhalten. Es schien nicht unmöglich, daß sich bei gemäßigter Einwirkung von Zersetzungsmitteln

*) Chem. Soc. J. I, 244.

**) Pogg. Ann. LXXII, 1 und 223.

***) Handbuch IV, 794.

Substanzen würden darstellen lassen, deren Zusammensetzung verschieden von derjenigen der bis jetzt erhaltenen, einen Schlüssel zur Lösung der Frage abgeben könnten.

Einwirkung des Broms auf das Mesitolol.

Die geringere Verwandtschaft zum Wasserstoff, welche das Brom von dem Chlor unterscheidet, lenkte meine Aufmerksamkeit zuerst auf diesen immer noch mächtigen Salzbilder. Das Brom wurde dem Mesitolol tropfenweise und mit der Vorsicht zugesetzt, daß jedesmal gewartet wurde, bis die hervorgerufene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen war und daß der Kohlenwasserstoff immer im Ueberschuß blieb. Das Mesitolol wird auf diese Weise in eine weiße krystallinische Verbindung übergeführt, die durch Waschen mit Wasser, worin sie vollkommen unlöslich ist, leicht von der Bromwasserstoffsäure befreit werden kann. Zwei- oder dreimaliges Krystallisiren aus der heißen Alkohollösung ist hinreichend, um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten. Sie bildet weiße Nadeln, welche ohne Zersetzung flüchtig sind und durch Kochen mit Kali oder Ammoniak nicht angegriffen werden.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,3595 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4048 Kohlen-
säure und 0,0905 Wasser.

II. 0,223 Grm. der Bromverbindung gaben 0,3540 Bromsilber.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	30,70	„
Wasserstoff	2,79	„
Brom	„	66,68.

Diese Zahlen führen genau zu der Zusammensetzung von Cahours' Bromverbindung, welche durch die Formel :

ausgedrückt wird.

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohlenstoff	72,00	30,70	30,70
6 „ Wasserstoff	6,00	2,56	2,79
2 „ Brom	78,86	66,74	66,68
1 „ Bromverbindung	156,26	100,00	100,17.

Auch die Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem von Cahours erhaltenen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Mesitolol.

Cahours hat auch die Wirkung der Salpetersäure auf diesen Kohlenwasserstoff studirt. Bei der Behandlung des Mesitolols mit concentrirter Salpetersäure fand er, daß sich ein dunkelgelbes Oel bildete, welches für die Analyse nicht hinlänglich charakterisirt war. Bei der Anwendung einer Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure hingegen erhielt er eine schön krystallisirte Verbindung, welche durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol, oder auch durch Sublimation gereinigt, in hohem Grade den Glanz von metallischem Silber zeigte. Aus der Analyse ergab sich, daß die Zusammensetzung dieser Verbindung den Formeln :

entspreche.

Meine Versuche führten mich zu demselben Resultat. Ich erhielt diese Verbindung, bei Anwendung der Schwefel-Salpetersäuremischung oder von rauchender Salpetersäure allein, mit allen von Cahours derselben zugeschriebenen Eigenschaften. Ich brauche seiner Beschreibung bloß hinzuzufügen, daß sich diese Substanz nur mit großer Schwierigkeit in siedendem Alkohol und Aether löst, daß sich dieselbe aber bequem reinigen läßt, indem man sie aus Aceton krystallisirt, worin sie, wie Hr. Maule gefunden hat, leicht löslich ist.

130 Hofmann, über die Zusammensetzung des Mesitilols

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2210 Grm. Substanz gaben 0,3415 Kohlensäure und 0,0770

Wasser,

entsprechend der Formel :

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohlenstoff	72	42,35	42,14
6 „ Wasserstoff	6	3,53	3,87
2 „ Stickstoff	28	16,48	„
8 „ Sauerstoff	32	37,64	„
1 „ Nitroverbindung	138	100,00.	

Bis hierhin war meinen Bemühungen nur geringer Erfolg geworden. Als ich dagegen jetzt schwächere Salpetersäure anwandte, wurde sogleich ein verschiedenes Resultat erhalten.

Wenn man das Mesitilol mit verdünnter Salpetersäure kocht, so wird es nur sehr langsam angegriffen : es nimmt eine gelbe Farbe an und wird weniger flüssig. Nach wiederholten Destillationen hat man es in ein gelbes Oel umgewandelt, welches grofse Neigung zum Krystallisiren zeigt. Dieses Oel ist offenbar ein Gemenge, allein da mir nur eine verhältnismäfsig kleine Menge zu Gebote stand, so vermochte ich nicht eine Trennung zu bewerkstelligen. Als ich indessen an die Stelle der verdünnten Salpetersäure eine mäfsig concentrirte treten liefs, so war nach wenigen Destillationen alles Mesitilol in die krystallinische Verbindung verwandelt, welche in sehr feinen, bisweilen mehrere Zoll langen Nadeln erhalten wurde. Diese Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt : die Leichtigkeit, mit welcher sie sich in dieser Flüssigkeit lösten, zeigte mir sogleich, dafs ich eine von der vorhergehenden Nitroverbindung ganz verschiedene Substanz vor mir hatte, obgleich sie derselben in anderer Beziehung,

besonders in ihrer äußeren Erscheinung und ihrer Sublimirbarkeit, ähnlich war.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,2915 Grm. Substanz gaben 0,5445 Kohlensäure und 0,1310 Wasser.
- II. 0,2050 Grm. Subst. gaben 0,3840 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.
- III. 0,2280 Grm. Subst. gaben 0,4280 Kohlensäure und 0,1030 Wasser.

Procente :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,94	51,08	51,15
Wasserstoff	4,95	4,95	5,01.

Diese Werthe entsprechen der Formel :

die man verdoppeln muß zu :

da der Ausdruck :

mit den Formeln der übrigen von dem Mesitolol abgeleiteten Verbindungen nicht zu vereinigen ist.

	Theorie		Versuch
18 Aeq. Kohlenstoff	108	51,42	51,07
10 „ Wasserstoff	10	4,76	4,98
2 „ Stickstoff	28	13,35	„
8 „ Sauerstoff	64	30,47	„
1 „ Nitroverbindung	210	100,00.	

Die Verwandlung dieser Verbindung in Nitromesidin, welches Hr. Maule sogleich weiter unten beschreiben wird, machte es unnöthig, den Stickstoff derselben zu bestimmen.

Die Existenz eines Körpers von dieser Zusammensetzung muß jeden Zweifel über die wahre Formel des Mesitolols ver-

bannen. Es ist einleuchtend, daß eine solche Verbindung nur von einem Kohlenwasserstoff von der Formel :

welche ich als den richtigen Ausdruck für das Aequivalent des Mesitilols betrachte, abgeleitet werden kann.

Durch diese Formel wird das Mesitilol in seiner Zusammensetzung identisch mit einem andern Kohlenwasserstoff, der sich unter den von der Cuminsäure abgeleiteten Verbindungen findet, nämlich mit dem Cumol. Die beiden Stoffe haben indessen in ihrem übrigen chemischen Verhalten nur wenig Aehnlichkeit. Man braucht nur den Geruch beider Flüssigkeiten und ihr Verhalten gegen Reagentien zu vergleichen, um jeden Zweifel über ihre Verschiedenheit in dieser Beziehung zu entfernen, allein in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen sie, wie zu erwarten stand, eine bemerkenswerthe Analogie, indem ihre Siedepunkte so nahe bei einander liegen, daß ich die Hoffnung nicht aufgebe, dieselben wirklich gleich zu finden. Der Siedepunkt des Mesitilols liegt, wie ich erwähnte, zwischen 155 und 160° C.; für die Siedetemperatur des Cumols besitzen wir drei verschiedene Angaben, und zwar ist derselbe nach Gerhardt und Cahours *) 144°, nach Abel **) 148°, nach einer späteren Angabe Gerhardt's indessen ***) 153° C. — Es ist nicht unmöglich, daß diese beiden Flüssigkeiten wirklich bei derselben Temperatur sieden. Auch die Verbindungen, die wir durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Cumol erhalten, bieten eine gewisse Analogie, obgleich wir auch hier auf Verschiedenheiten stoßen. Wir kennen ein Nitrocumol und ein Dinitro-

*) Ann. Ch. Phys. [3] I, 60.

**) Chem. Soc. Mem. III, 144.

***) Ann. Ch. Phys. [3] XIV, 111.

cumol, allein eine dreifach nitrirte Verbindung, wie die des Mesitolols, denn als solche müssen wir die zuerst beschriebene Nitroverbindung desselben betrachten, hat man bis jetzt mit dem Cumol noch nicht dargestellt, obgleich Cahours beide Kohlenwasserstoffe genau auf die nämliche Weise behandelte.

Bei der Annahme der neuen Mesitololformel gerathen wir mit den früheren Resultaten keineswegs in Widerspruch. Die Formeln nehmen nur eine etwas veränderte Gestalt an. Nur eine Beobachtung läßt sich, wenigstens nach ziemlich allgemein angenommenen Principien, mit der atomistischen Zusammensetzung unserer Verbindung nicht länger in Einklang bringen. Es ist dieß die Bestimmung der Dichtigkeit des Mesitololdampfes, welche wir Cahours verdanken. Wenn diese Bestimmung richtig ist — und wir haben kaum eine bessere Autorität in Versuchen dieser Art, als Cahours, — so würde ein Aequivalent Mesitolol nicht weniger als 6 Volumen Dampf entsprechen, eine Zahl, welche in ähnlichen Fällen noch nie beobachtet worden ist. Alle genau untersuchten Kohlenwasserstoffe haben bis jetzt unwandelbar nur 4 Volume Dampf gegeben. Es ist denkbar, daß das specifische Gewicht des Mesitololdampfes in ähnlicher Weise bei gewissen Temperaturen schwankt, wie die Dichtigkeit des Essigsäure-, Buttersäure- und Valeriansäuredampfes; möglich auch, daß ein Aequivalent Mesitolol wirklich durch 6 Volume Dampf repräsentirt wird und daß vielleicht gerade in dieser abweichenden Dichtigkeit eine Erklärung zu suchen ist für den Unterschied in der Constitution dieses Körpers und des Cumols, welches, wie andere Kohlenwasserstoffe, nur 4 Volume Dampf giebt. Sey dem aber, wie ihm wolle, der Gegenstand erfordert jedenfalls weitere Untersuchung. Ich selbst konnte bis jetzt die Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht wiederholen, da mein Kohlenwasserstoff keinen vollkommen constanten Siedepunkt zeigte.

Die Verschiedenheit zwischen der theoretischen und beobachteten Dichtigkeit des Mesitolols, wenn wir dasselbe durch die Formel :

darstellen, bewog mich, weitere Anhaltspunkte für diese Formel in anderen Thatsachen aufzusuchen. Die Behandlung des Oels mit Schwefelsäure versprach einige Aufschlüsse in Bezug auf diese Frage zu geben.

*Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Mesitolol.
Mesitolol-Schwefelsäure.*

Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure wirkt nur sehr langsam auf Mesitolol; rauchende Säure löst es schneller; es bildet sich eine röthlich braune Flüssigkeit, die, der Luft ausgesetzt, nach und nach krystallinisch wird. Man darf die Flüssigkeit bei diesem Vorgang nicht erwärmen, indem sonst die Verbindung unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Selbst in der Kälte kann die Erzeugung einer kleinen Menge schwefliger Säure nicht verhütet werden.

Wird die braune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so entfärbt sie sich und liefert, mit einem Ueberschufs von kohlen-saurem Bleioxyd behandelt, ein lösliches Bleisalz, indem die freie Schwefelsäure als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt. Das Bleisalz löst sich sowohl in Wasser, als in Alkohol außerordentlich leicht, wodurch die Reinigung desselben erschwert wird. Behandelt man es indessen mit Thierkohle und läßt die Flüssigkeit dann allmähig verdampfen, so erhält man das Salz in schönen weißen Nadeln von vollkommener Reinheit. Die Analyse dieser Verbindungen gab folgende Resultate :

- I. 0,3180 Grm. des Bleisalzes gaben 0,1580 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,2853 Grm. Bleisalz gaben 0,1426 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,3043 Grm. Bleisalz gaben 0,3979 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Grm. Wasser.

Procente :

	I.	II.	III.
Blei . .	33,95	34,15	"
Kohlenstoff	"	"	35,66
Wasserstoff	"	"	3,81

entsprechend der Formel :

		Theorie		Versuch
1 Aeq. Blei		103,56	34,22	34,05
18 " Kohlenstoff		108,00	35,69	35,66
11 " Wasserstoff		11,00	3,63	3,81
2 " Schwefel		32,00	10,58	"
6 " Sauerstoff		48,00	15,88	"
1 " Mesitol-schwefels.Bleioxyd		302,56	100,00.	

Die Analyse dieses Bleisalzes zeigt, daß bei der Behandlung des Mesitolols mit Schwefelsäure eine neue Säure gebildet wird, die der Benzol- (Unter-) Schwefelsäure und der Cumol- (Unter-) Schwefelsäure vollkommen analog, und mit letzterer überdiess isomer ist.

Da der Zweck dieser Versuche nur der war, für die neue Formel des Mesitolols eine fernere Bestätigung zu erhalten, so verfolgte ich die Salze dieser Säure nicht weiter. Es mag nur noch erwähnt werden, daß sie ein krystallisirbares Silbersalz bildet, welches ebenfalls in Wasser sehr löslich ist, und sich leicht schwärzt, wenn es dem Licht ausgesetzt wird.

Die Formel :

welche ich für das Mesitilol vorschlage, und die in dem Studium des Nitromesidins, eines schönen Alkaloids, das Hr. Maule entdeckt hat, eine weitere Bestätigung findet, entfernt diesen Körper einigermaßen von dem Standpunkt, den ihm Kane ursprünglich angewiesen hatte. Wir können ihn nicht länger als den Repräsentanten des ölbildenden Gases in der Mesitylreihe betrachten; er entspricht viel eher den flüssigen, bei höherer Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffen, welche sich immer bilden, wenn man dem Wein- oder Amylalkohol das Hydratwasser entzieht, die aber bis zu diesem Augenblick noch nicht hinlänglich untersucht sind, indem kaum etwas mehr als ihre Isomerie mit dem ölbildenden Gas festgestellt ist.

Ich kann hier nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, daß das Mesitilol ein neues Beispiel der, gewissen einfachen Körpersystemen eigenthümlichen, Neigung bietet, sich zu höheren Verbindungen von dreifachem Atomgewicht zu ordnen. Aehnliche Fälle haben wir in dem Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure, in dem Festwerden des Chlorcyans und in der Umwandlung des Cyanäthyls zu Kyanethin etc. kennen gelernt. Das einfachste Product, welches wir bei der Entziehung des Hydratwassers aus dem Aceton erwarten sollten, wäre ein Körper von der Formel :

und es ist nicht unmöglich, daß diese Verbindung wirklich in einem gewissen Stadium des Processes gebildet, und erst später unter dem Einfluß eines so mächtigen Agens, wie die Schwefelsäure, in die höhere Verbindung umgesetzt wird.

Endlich bietet die Correction der Mesitilolformel einen neuen unzweideutigen Beweis der großen Wichtigkeit von genauen Siedepunktsbestimmungen. Weiter ausgreifende Forschungen in diesem Felde, welches uns H. Kopp's Untersuchungen zuerst aufgeschlossen haben, werden sicherlich zu höchst wichtigen Anhaltspunkten für die richtige Formulirung eines Körpers führen.

Die folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Mesitilolreihe.

Mesitilol	C_{18}	H_{12}
Trichlormesitilol . . .	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_9 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$
Tribrommesitilol . . .	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_9 \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$
Nitromesitilol	C_{14}	$\left. \begin{matrix} H_{11} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} (?)$
Dinitromesitilol . . .	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_{10} \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\}$
Trinitromesitilol . . .	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_9 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\}$
Mesitilolschwefels. HSO_4	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_{11} \\ SO_2 \end{matrix} \right\}$
Nitromesidin (Maule)	C_{18}	$\left. \begin{matrix} H_{11} \\ NH_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\}$

Ueber das Nitromesidin, eine neue organische Base;

von *Georg Maule*,

Schüler des Royal College of Chemistry.

Die neuen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Mesitilols, welche die merkwürdige Isomerie dieses Körpers mit dem Cumol, dem Kohlenwasserstoff der Cuminsäurereihe, darthun, machten es wünschenswerth, einige weitere von ihm abgeleitete Verbindungen näher kennen zu lernen, um fernere Gewisheit über die Richtigkeit dieser neuen Formel zu erhalten.

Es schien zu diesem Zweck nichts geeigneter zu seyn, als das Verhalten seiner Nitroverbindungen gegen Reduc-