Somit war das Product dieser Reduction, welches in einiger Menge auftrat, die Aethyldiglycolamidsäure. Die Gleichung, welche diese Reduction ausdrückt, ist :

Halle. den 25. März 1668.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Vierte Abhandlung.

Ueber die Oxydationsproducte des Mesitylens;

von *Rudolph Fittig* und *E. v. Furtenbach*.

In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) hat der Eine von uns gezeigt, daß das erste Oxydationsproduct des Mesitylens, die Mesitylensäure, bei weiterer Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure leicht in die dreibasische Trimesinsäure übergeht. Diese Säure, die einzige bis jetzt bekannte dreibasische Säure der aromatischen Gruppe, hatte für uns noch ein erhöhtes Interesse, weil wir durch sie vollständigen Aufschluß über die Constitution des Mesitylens zu erhalten hofften, und wir beschlossen deshalb, sie in größerer Quantität darzustellen, um ihre Verbindungen und Zersetzungsproducte einem exacteren Studium zu unterwerfen.

Die Darstellung der Trimesinsäure auf die früher beschriebene Weise aus reiner Mesitylensäure gelingt ausgezeichnet gut, da sich außer etwas Essigsäure keine Neben-

*) Diese Annalen CXLI, 129.

producte bilden und dieselbe daher sofort rein erhalten wird. Aber die Bereitung größerer Quantitäten von chemisch reiner Mesitylensäure wird durch die erforderliche Destillation der Säure mit den Wasserdämpfen zu einer sehr zeitraubenden Arbeit. Für unsere Zwecke, bei denen es auf eine absolute Reinheit der Mesitylensäure nicht ankam, hielten wir diese Destillation nicht für erforderlich, sondern erhitzten direct das mit verdünnter Salpetersäure erhaltene und mit Wasser gewaschene Säuregemisch zur Entfernung der Nitromesitylensäure, mehrere Stunden mit Zinn und concentrirter Salzsäure und filtrirten nach dem Erkalten die ungelöste Säure ab. Sie wurde ausgewaschen, in kohlsaurem Natrium gelöst und aus der heiss filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Die so gewonnene Säure war rein weiss und löste sich auch in den Alkalien ganz farblos auf, ein Beweis, dass alle Nitrosäure entfernt war; aber als wir sie genau in der früher angegebenen Weise in kleinen Portionen (jedesmal 2 bis 4 Grm.) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure behandelten, zeigte sie doch ein von der reinen Mesitylensäure abweichendes Verhalten. Die reine Mesitylensäure oxydirt sich nämlich sehr rasch und ist nach 2 bis 3 Stunden vollständig von der Oberfläche verschwunden. Unsere Säure dagegen wurde viel langsamer angegriffen und selbst nach sechsständigem Erhitzen war sie noch nicht vollständig gelöst. Wir unterbrachen trotzdem jetzt die Operation, weil die früheren Versuche des Einen von uns gelehrt haben, dass die Ausbeute an Trimesinsäure durch längeres Kochen wesentlich vermindert wird und große Mengen von Essigsäure entstehen. Nach längerem Stehen der mit Wasser verdünnten Masse wurde die abgeschiedene Säure abfiltrirt und ausgewaschen, aus dem Filtrate der gelöst gebliebene Theil, wie früher beschrieben, durch Schütteln mit Aether gewonnen und mit dem abfiltrirten Theil ver-

einigt. Da die so erhaltene Trimesinsäure augenscheinlich noch mit einer anderen Säure verunreinigt war, mußs das in der ersten Abhandlung schon empfohlene Reinigungsverfahren mittelst des Baryumsalzes eingeschlagen werden. Die rohe Säure wurde in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak gelöst, zu dieser Lösung Chlorbaryum gesetzt und das nach längerem Stehen abfiltrirte Salz, welches reines trimesinsaures Baryum war, mit heifser Salzsäure zersetzt.

Das Filtrat vom trimesinsauren Baryum schied auf Zusatz von Salzsäure eine ansehnliche Menge einer in Wasser fast unlöslichen Säure ab, welche im Aeufseren grofse Aehnlichkeit mit der aus ihren Salzlösungen gefällten Mesitylensäure zeigte, aber sich von dieser namentlich dadurch scharf unterschied, dafs sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Diese Eigenschaft ermöglicht es, sie von jeder Spur etwa beigemengter Mesitylensäure vollständig zu trennen.

Die nähere Untersuchung dieser Säure ergab, dafs sie das zwischen der Mesitylensäure und der Trimesinsäure in der Mitte stehende zweibasische Oxydationsproduct des Mesitylens ist :

C^9H^{12}	$C^9H^{10}O^2$	$C^9H^8O^4$	$C^9H^6O^6$
Mesitylen	Mesitylensäure	Neue Säure	Trimesinsäure

In einer vorläufigen Mittheilung über diese Arbeit *) gaben wir der neuen Säure den Namen „*Mesidinsäure*“; wir machten aber damals schon darauf aufmerksam, dafs sie fast in jeder Hinsicht die Eigenschaften der von Finckh **) aus der Brenztraubensäure durch Kochen mit Barythydrat erhaltenen, gleich zusammengesetzten *Uvitinsäure* besitze und dafs deshalb die Identität beider Säuren aufserordentlich wahrscheinlich sei. Von einer vergleichenden Untersuchung

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 1.

**) Diese Annalen CXXII, 182.

beider Säuren abstrahirten wir, weil wir aus einem kurzen Referat im Tageblatt der Frankfurter Naturforscher-Versammlung ersehen hatten, daß Baeyer mit der Untersuchung der Uritinsäure beschäftigt war *). Wir theilten deshalb Baeyer die von uns erhaltenen Resultate mit, und dieser hatte die Gefälligkeit, mit der Uvitinsäure einige den unserigen parallel laufende Versuche auszuführen **), welche, wie wir glauben, keinen Zweifel mehr lassen, daß die Mesidinsäure in jeder Hinsicht identisch mit der Uvitinsäure ist. Aus diesem Grunde lassen wir den Namen Mesidinsäure fallen und bezeichnen im folgenden unsere Säure mit dem älteren Namen

Uvitinsäure.

Die Uvitinsäure kann sich bei dem oben beschriebenen Versuch erst aus der Mesitylensäure durch die Einwirkung der Chromsäure gebildet haben, sie kann aber auch schon bei der Behandlung des Mesitylens mit Salpetersäure entstanden und der zur Oxydation benutzten Mesitylensäure beigemischt gewesen sein. Gegen die erstere Annahme scheint der Umstand zu sprechen, daß der Eine von uns bei den früheren, mit chemisch reiner Mesitylensäure ausgeführten Versuchen das Auftreten dieser Säure nicht beobachtete; dagegen spricht für die letztere Annahme das von der Mesitylensäure abweichende Verhalten der nur mit Zinn und Salzsäure gereinigten Säure und noch eine andere Beobachtung,

*) Als Herr Dr. Graebe die betreffenden Mittheilungen machte, war ich leider nicht mehr in Frankfurt, und ich erfuhr daher das wichtigste Ergebniss der Baeyer'schen Untersuchung, daß nämlich die Uvitinsäure beim Erhitzen mit Kalk Toluol liefere, erst, als die vorliegende Arbeit vollständig abgeschlossen war. Im Tageblatt ist dieses Resultates auffälliger Weise mit keinem Worte erwähnt.

Fittig.

**) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 119.

auf welche wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen werden. Wir haben uns aber auch durch einen directen Versuch überzeugt, daß die Uvitinsäure aus dem Mesitylen beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entsteht und leicht auf diese Weise rein erhalten werden kann.

Zu ihrer Darstellung verfährt man am Besten auf folgende Weise : Mesitylen wird in der früher (diese Annalen CXLI, 144) beschriebenen Weise mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Nach dem Erkalten filtrirt man das Säuregemisch ab, reinigt es von unangegriffenem Mesitylen und gebildetem Nitromesitylen durch Lösen in kohlensaurem Natrium und scheidet es mit Salzsäure wieder ab. Darauf wird zunächst die Nitromesitylensäure durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure gelöst. Diese Operation muß wegen des starken Schäumens der Masse in einem sehr geräumigen Kolben vorgenommen und das Erhitzen unter häufigem Durchschütteln wenigstens eine Stunde lang fortgesetzt werden. Nach dem Erkalten filtrirt man das ungelöst gebliebene Säuregemisch ab, wäscht es mit etwas Wasser, löst es in kohlensaurem Natrium und scheidet es aus der heifs filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder ab. Der weisse Niederschlag ist ein Gemenge von Mesitylensäure und Uvitinsäure, die abfiltrirt und durch Destillation mit Wasser von einander getrennt werden. Die Destillation wird so lange, unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers, fortgesetzt, bis sich im Kühlrohr keine Spur von Mesitylensäure mehr abscheidet und das Destillat nicht mehr sauer reagirt. In der Regel wird dieses nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 tägiger Destillation erreicht. Die rückständige Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die Uvitinsäure ab, welche höchstens noch eine Spur von Mesitylensäure enthält und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein ist. Im Destillate ist nur Mesitylensäure, aber keine Spur von Uvitinsäure enthalten.

Die reine Uvitinsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die zu verästelten Büscheln verwachsen sind; aus Alkohol scheidet sie sich in undeutlichen farblosen Krystallgruppen aus. Auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung bildeten sich keine gut ausgebildeten Krystallindividuen. Wird die heisse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, so scheidet sich die Säure als ein weißes krystallinisches Pulver ab. Sie ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht, aber doch weniger leicht löslich, als die Mesitylensäure. Sie schmilzt zwischen 287° und 288° , erstarrt bei 286° wieder krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur, ohne sich zu schwärzen.

Finckh beschreibt die aus der Brenztraubensäure erhaltene Uvitinsäure als „ein weißes krystallinisches Pulver, welches sich sowohl in kaltem, als in heißem Wasser nur wenig löst, demselben jedoch eine saure Reaction ertheilt. In Aether und Weingeist ist sie in reichlicher Menge löslich und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in weißen sternförmigen Krystallen ab. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt schmilzt sie ohne sich zu schwärzen und sublimirt dabei unzersetzt, wenn sie nicht zu stark erhitzt wurde, in der Benzoëssäure ähnlichen Blättchen. — Ihr Schmelzpunkt wurde zu 287° bestimmt, sie erstarrt nur wenige Grade darunter, bei 285° (uncorrigirt).“

Man sieht, dafs eine vollständigere Uebereinstimmung kaum möglich ist.

Die Analyse unserer Säure ergab die Formel $C^9H^8O^4$.

0,2475 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5475 CO^2
 $= 0,1493 C$ und 0,1045 $H^2O = 0,0116 H$.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹	108	60,00	60,32
H ³	8	4,44	4,68
O ⁴	64	35,56	—
	180	100,00.	

Uvitinsaures Baryum, Ba, C⁹H⁶O⁴ + H²O, wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in weissen blumenkohlartigen Massen und ist in Wasser leicht löslich.

0,9926 Grm. des 48 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0535 H²O und gaben 0,6995 BaSO⁴ = 0,4113 Ba.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹ H ⁶ O ⁴	178	53,41	—
Ba	137	41,14	41,44
H ² O	18	5,45	5,34
	333	100,00.	

Uvitinsaures Calcium, Ca, C⁹H⁶O⁴ + H²O, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver erhalten. Es scheidet sich aus der heißen Lösung beim Erkalten in hübschen kleinen silberglänzenden Krystallen ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter löslich sind.

0,103 Grm. des durch 48stündiges Stehen neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 180° 0,0075 H²O und gaben 0,024 CaO = 0,01714 Ca.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹ H ⁶ O ⁴	178	75,43	—
Ca	40	16,95	16,64
H ² O	18	7,62	7,28
	236	100,00.	

Die Salze der Uvitinsäure sind von Finckh nicht genauer studirt worden. Ueber das Baryum- und Calciumsalz giebt er nur an, dafs sie in Wasser leicht lösliche, aber nur schwierig krystallisirende Verbindungen sind.

Uvitinsaures Kalium, $K^2, C^9H^6O^4$, wurde durch Wechselsersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Abdampfen der Lösung dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in hübschen, glänzenden und durchsichtigen Krystallen. In Wasser löst es sich sehr leicht, in Alkohol schwieriger.

0,2775 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben $0,19 K^2SO^4 = 0,08519 K$.

Berechnet			Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	69,48	—
K^2	78,2	30,52	30,68
	256,2	100,00.	

Uvitinsaures Silber, $Ag^2, C^9H^6O^4$. — Fügt man zu der wässerigen Lösung eines uvitinsauren Salzes salpetersaures Silber, so scheidet sich ein rein weißer, flockiger, voluminöser Niederschlag ab, der sich am Lichte und beim Kochen mit Wasser kaum färbt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in farblosen verästelten Krystallgruppen. Beim Glühen hinterläßt es ein sehr compactes Silber.

I. 0,279 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben $0,278 CO^2 = 0,07582 C$ und $0,049 H^2O = 0,00544 H$.

II. 0,295 Grm. gaben $0,295 CO^2 = 0,08045 C$ und $0,05 H^2O = 0,00555 H$.

III. 0,2765 Grm. gaben $0,151 Ag$.

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
C^9	108	27,41	7,18	27,27	—
H^6	6	1,52	1,95	1,88	—
Ag^2	216	54,82	—	—	54,61
O^4	64	16,25	—	—	—
	394	100,00.			

Das Silbersalz ist das einzige von Finckh näher untersuchte und analysirte Salz der Uvitinsäure aus Brenztrauben-

säure. Er beschreibt es als in kaltem Wasser nur schwierig löslich, leichter in kochendem und schwärzt sich dem Licht ausgesetzt nur langsam. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.“

Diese Beschreibung stimmt, wie man sieht, mit unseren Beobachtungen vollständig überein.

Uvitinsaures Kupfer, $\text{Cu, C}^9\text{H}^6\text{O}^4$. — Die neutrale Lösung der Uvitinsäure in Ammoniak giebt auf Zusatz von Kupfervitriollösung einen hellblauen voluminösen, auch in siedendem Wasser fast vollständig unlöslichen Niederschlag.

I. 0,317 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,518 CO^2
 $= 0,14127 \text{ C}$ und $0,079 \text{ H}^2\text{O} = 0,00877 \text{ H}$.

II. 0,3075 Grm. gaben 0,102 $\text{CuO} = 0,08145 \text{ Cu}$.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C^9	108	44,74	44,56	—
H^6	6	2,49	2,76	—
Cu	63,4	26,26	—	26,48
O^4	64	26,51	—	—
	241,4	100,00.		

Uvitinsaures Blei. — Salpetersaures Blei erzeugt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen voluminösen weißen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in feinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Uvitinsaures Eisen. — Voluminöser hellbrauner, in kaltem und heißem Wasser unlöslicher Niederschlag, den Eisenchlorid in der Lösung eines uvitinsauren Salzes erzeugt.

Uvitinsaures Zink. — Zinkvitriol giebt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen voluminösen, weißen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Nach Finckh wird die Lösung des uvitinsäuren Ammoniums durch Zinkvitriol nicht gefällt. Da in allen anderen Punkten vollständige Uebereinstimmung von Finckh's Säure mit der unserigen stattfindet, so halten wir es für wahrscheinlich, daß diese Angabe von Finckh auf einem Irrthum beruht. Vielleicht war die von ihm benutzte Lösung des Ammoniumsalzes sehr verdünnt und enthielt etwas überschüssiges Ammoniak.

Uvitinsäure - Aethyläther, $(C^2H^6)^2C^9H^6O^4$. — Die Lösung der Uvitinsäure in absolutem Alkohol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und darauf am aufwärts gerichteten Kühler ungefähr eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich auf Wasserzusatz der Aether in schwach gelb gefärbten Oeltropfen ab, die während des Abfiltrirens erstarrten. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium wurde er in wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten ein dickes, fast farbloses Oel, welches erst nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte.

0,3585 Grm. gaben 0,8565 $CO^2 = 0,23359 C$ und 0,2193 $H^2O = 0,02431 H$.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	156	66,10	66,07
H^{16}	16	6,78	6,89
O^4	64	27,12	—
	236	100,00.	

Der reine Uvitinsäureäther bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß lösliche Krystalle, die bei 35° schmelzen und sehr grofse Neigung haben, flüssig zu bleiben.

Verhalten der Uvitinsäure bei der Oxydation. — Durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 2 Theilen

saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wird die Uvitinsäure zu Trimesinsäure oxydirt, die leicht auf die früher angegebene Weise isolirt werden kann. Wir haben eine ansehnliche Menge von Trimesinsäure auf diese Weise aus der reinen Uvitinsäure dargestellt. Zur vollständigen Oxydation der Uvitinsäure ist jedoch längeres Kochen erforderlich, als zur Umwandlung der gleichen Quantität Mesitylsäure in Trimesinsäure. Diese etwas auffällige Thatsache hat augenscheinlich ihren Grund in der geringeren Löslichkeit der Uvitinsäure in dem siedenden Oxydationsgemisch.

Die Uvitinsäure aus der Brenztraubensäure geht nach den Versuchen von Baeyer bei gleicher Behandlung ebenfalls in Trimesinsäure über.

Die Identität unserer Säure mit der Uvitinsäure hat übrigens wenig Auffälliges, ja sie erscheint sogar als sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie außerordentlich ähnlich die Constitution der Muttersubstanzen beider Säuren ist. Nach den Versuchen von Wichelhaus *) ist die Brenztraubensäure eine einatomige Säure; sie enthält kein alkoholisches Hydroxyl und man muß sie als nach der Formel $\text{CH}^3\text{-CO-CO.HO}$ constituirt betrachten. Sie ist demnach nichts Anderes als Aceton, dessen eines Methylatom in Carboxyl verwandelt ist :

Bei der Bildung der Uvitinsäure aus beiden Substanzen findet unter Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff Ver-

*) Diese Annalen CXLIII, 13.

dreifachung des Moleculs statt. Bei der Brenztraubensäure ist ein Oxydationsproceß nicht weiter erforderlich, weil das eine Methylatom vom Aceton darin schon oxydirt enthalten ist, beim Aceton dagegen geschieht die Umwandlung des Methyls in Carboxyl erst nach der Verdreifachung des Moleculs.

Trotzdem aber ist die Entstehung der zweibasischen Uvitinsäure aus der Brenztraubensäure etwas schwer zu verstehen. Es müssen sich nothwendig, wie auch Finckh beobachtete, dabei Nebenproducte bilden, denn man hat :

Wenn die Zersetzung der Brenztraubensäure in derselben Weise, wie die des Acetons bei der Bildung des Mesitylens verlief, so hätte sich die dreibasische Trimesinsäure bilden müssen :

Nach einem genaueren Studium der Abhandlung von Finckh halten wir es übrigens für möglich, daß die Hauptzersetzung nach der letzteren Gleichung stattfindet, und daß die Uvitinsäure, von der Finckh nur eine sehr kleine Menge erhielt, ein secundäres Zersetzungsproduct ist. Finckh sagt nämlich S. 184 der citirten Abhandlung : „Kocht man diesen basisch - brenztraubensauren Baryt mit überschüssigem Barythydrat u. s. w., so sieht man deutlich, daß eine Zersetzung vor sich gegangen ist, ohne daß flüchtige Producte dabei auftraten; denn an der Stelle des amorphen Niederschlags hat sich ein krystallinischer gebildet, der aus oxalsaurem

Baryt bestand.“ Dieser Niederschlag von „oxalsaurem Baryt“ scheint indess nicht analysirt zu sein, und es ist in der ganzen Abhandlung auf diesen Niederschlag nicht weiter Rücksicht genommen. Bedenkt man nun, daß das trimesinsaure Baryum die größte Aehnlichkeit mit dem oxalsauren zeigt, und daß auch die freie Trimesinsäure bei oberflächlicher Prüfung, namentlich wenn man nur kleine Quantitäten unter Händen hat, leicht mit der Oxalsäure verwechselt werden kann, so drängt sich von selbst die Vermuthung auf, daß das, was Finckh für oxalsaures Baryum hielt, im Wesentlichen trimesinsaures Baryum gewesen sei.

Da Baeyer das Studium der Uvitinsäure und der Vorgänge bei ihrer Bildung jetzt wieder aufgenommen hat, so wird es sich bald herausstellen, ob und in wie weit diese Vermuthung richtig ist.

Trimesinsäure.

In Betreff der Darstellung, der Reinigung und der Eigenschaften dieser Säure haben wir den früheren Mittheilungen des Einen von uns Nichts hinzuzufügen. Sie gehört zu den durch ihre Eigenschaften am Besten characterisirten organischen Säuren, und namentlich machen die Eigenschaften mehrerer ihrer Salze es möglich, noch Spuren der Säure mit großer Schärfe zu erkennen und nachzuweisen.

Neutrales trimesinsaures Natrium, $\text{Na}^3, \text{C}^3\text{H}^3\text{O}^6$. — Wurde durch genaues Neutralisiren der heißen wässerigen Lösung von Trimesinsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst aus der sehr weit concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen Massen ab. In Alkohol ist es fast ganz unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung in voluminösen farblosen Flocken gefällt.

0,3435 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2635 Na^2SO^4
 = 0,08535 Na.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^6$	207	75,00	—
Na ³	69	25,00	24,91
	276	100,00.	

Saures trimesinsaures Natrium, Na. $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^6$. — Sehr charakteristisches Salz. Versetzt man eine ziemlich verdünnte warme Lösung von Trimesinsäure nach und nach in sehr kleinen Mengen mit kohlen saurem Natrium, so erfüllt sich bald die ganze Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen von diesem Salz, die sich auf Zusatz von mehr kohlen saurem Natrium leicht wieder lösen. In reinem Zustande erhält man das Salz sehr leicht, wenn man in einer warmen Lösung von Trimesinsäure die theoretisch erforderliche Menge von wasserfreiem kohlen saurem Natrium auflöst. Wenn die Lösung nicht gar zu verdünnt war, scheidet sich beim Erkalten der bei weitem grösste Theil der Säure in Form dieses Salzes aus. Es krystallisirt in prachtvollen glänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, aber, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, doch noch weniger leicht, als die freie Trimesinsäure, löslich.

0,2785 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,088 Na^2SO^4
 = 0,0269 Na.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^6$	209	90,09	—
Na	23	9,91	9,69
	232	100,00.	

Saures trimesinsaures Kalium, K. $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^6$, wurde wie das vorige Salz dargestellt. Es krystallisirt in prachtvoll glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, und ist wie das saure Natriumsalz in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

0,25 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,079 K²SO⁴
= 0,05915 K.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹ H ⁵ O ⁶	209	84,25	—
K	39,1	15,75	15,62
	248,1	100,00.	

Das *neutrale Kaliumsalz* ist in Wasser leicht löslich.

Neutrales trimesinsaures Baryum ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden.

Saures trimesinsaures Baryum, Ba 2(C⁹H⁵O⁶) + 4 H²O, ist ebenfalls ein die Trimesinsäure sehr schön characterisirendes Salz. Es scheidet sich in haarfeinen langen glänzenden Nadeln ab, wenn man eine verdünnte heisse Lösung von freier Trimesinsäure mit Chlorbaryum versetzt und erkalten läßt. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich.

I. 0,1605 Grm. des durch 48stündiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 180° 0,018 H²O.

	Berechnet		Gefunden
Ba 2(C ⁹ H ⁵ O ⁶)	555	88,52	—
4 H ² O	72	11,48	11,21
	627	100,00.	

II. 0,1435 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,0595 BaSO⁴ = 0,0350 Ba.

	Berechnet		Gefunden
2(C ⁹ H ⁵ O ⁶)	418	75,32	—
Ba	137	24,68	24,39
	555	100,00.	

Neutrales trimesinsaures Calcium, Ca³(C⁹H³O⁶)² + H²O.
— Wurde durch Kochen der Trimesinsäurelösung mit Kalkspathpulver bis zur neutralen Reaction erhalten. Das Filtrat lieferte erst, wenn es ziemlich weit concentrirt war, beim Erkalten farblose warzige Krystallaggregate des Calciumsalzes.

Einmal abgeschieden löst sich das Salz in kaltem Wasser nur schwierig wieder auf, in heißem Wasser aber ist es ziemlich leicht löslich. Chlorcalcium giebt in der mäßsig concentrirten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes keinen Niederschlag.

0,1945 Grm. des durch zweitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0065 Wasser und gaben 0,141 $\text{CaSO}_4 = 0,0415 \text{ Ca}$.

Berechnet			Gefunden
$2 (\text{C}^9\text{H}^3\text{O}^6)$	414	75,00	—
Ca^3	120	21,74	21,34
$11\text{H}^2\text{O}$	18	3,26	3,34
	552	100,00.	

Trimesinsaures Zink, $\text{Zn}^3(\text{C}^9\text{H}^3\text{O}^6)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Fügt man zu einer nicht zu concentrirten heißen Lösung des neutralen trimesinsauren Natriums eine Lösung von schwefelsaurem Zink, so tritt nur eine geringe Trübung ein; nach einiger Zeit aber scheidet sich das Zinksalz in harten, prachtvoll glänzenden, durchsichtigen dicken Prismen ab, die in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in heißem sehr schwer löslich sind.

I. 0,339 Grm. des zwei Tage neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 190° 0,021 H^2O und gaben 0,1304 $\text{ZnO} = 0,1047 \text{ Zn}$.

Berechnet			Gefunden
$2 (\text{C}^9\text{H}^3\text{O}^6)$	414	64,13	—
Zn^3	195,6	30,30	30,88
$2 \text{H}^2\text{O}$	36	5,57	6,19
	645,6	100,00.	

II. 0,257 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,338 $\text{CO}^2 = 0,09218 \text{ C}$ und 0,0225 $\text{H}^2\text{O} = 0,0025 \text{ H}$.

Berechnet			Gefunden
C^{18}	216	35,43	35,86
H^6	6	0,98	0,97
Zn^3	195,6	32,09	—
O^{12}	192	31,50	—
	609,6	100,00.	

Trimesinsaures Eisen ist ein amorpher hellbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, den Eisenchlorid in der Lösung des neutralen Natriumsalzes erzeugt.

Trimesinsaures Nickel. — Versetzt man eine verdünnte Lösung des neutralen Natriumsalzes mit schwefelsaurem Nickel, so bleibt sie anfänglich ganz klar, nach längerem Stehen aber krystallisirt daraus das Nickelsalz in hübschen, büschelförmig vereinigten grünen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich.

Trimesinsaures Kupfer, $\text{Cu}^2(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^6)^2$. — Hellblauer voluminöser Niederschlag, den Kupfervitriollösung in der verdünnten Lösung des neutralen Natriumsalzes erzeugt. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem etwas löslich.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 1 Mol. H^2O .

I. 0,292 Grm. gaben 0,1115 CuO = 0,08903 Cu .

II. 0,451 Grm. verloren bei 160° 0,014 H^2O .

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^6)$	414	66,54	—
Cu^2	190,2	30,57	30,49
H^2O	18	2,89	3,10
	622,2	100,00.	

III. 0,2 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,2625 CO^2 = 0,07159 C und 0,0145 H^2O = 0,00161 H .

IV. 0,352 Grm. gaben 0,456 CO^2 = 0,1245 C und 0,0325 H^2O = 0,00361 H .

	Berechnet		Gefunden	
			III.	IV.
C^{12}	216	35,75	35,79	35,39
H^1	6	0,99	0,80	1,02
Cu^2	190,2	31,48	—	—
O^{16}	192	31,78	—	—
	604,2	100,00.		

Trimesinsaures Blei. — Auf Zusatz von salpetersaurem Blei zu der Lösung des neutralen Natriumsalzes scheidet sich ein weißer voluminöser, in kaltem Wasser unlöslicher, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag ab.

Durch schwefelsaures Magnesium und schwefelsaures Mangan wird die Lösung des neutralen Natriumsalzes auch nach längerem Stehen nicht getrübt.

Trimesinsäure-Aethyläther, $(C^2H^5)^3C^3H^3O^6$. — Die Lösung der Trimesinsäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und darauf einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten und namentlich auf Zusatz von Wasser schied sich der Aether in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er gereinigt.

I. 0,2035 Grm. gaben 0,458 $CO^2 = 0,1249$ C und 0,117 $H^2O = 0,013$ H.

II. 0,2195 Grm. gaben 0,4895 $CO^2 = 0,1335$ C und 0,182 $H^2O = 0,0146$ H.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C^{16}	180	61,22	61,37	60,82
H^{16}	18	6,12	6,39	6,65
O^6	96	32,66	—	—
	294	100,00.		

Der Trimesinsäureäther krystallisirt aus Alkohol in zolllangen seidenglänzenden Prismen, die bei 129^0 schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether weniger löslich.

Zersetzung der Trimesinsäure beim Erhitzen mit Kalk. Ein inniges Gemenge von 1 Theil Trimesinsäure und 5 Thl. gebranntem Kalk wurde aus einer Kochflasche der Destillation unterworfen. Erst bei sehr hoher Temperatur machte sich eine Zersetzung bemerkbar. Es destillirte ein schwach gelblich gefärbtes Oel über und im Hals der Kochflasche

setzten sich lange voluminöse Nadeln ab. Diese waren ein Gemenge mehrerer organischer Säuren, zu deren Trennung die geringe Quantität nicht ausreichte. Das flüssige Destillat wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Natrium geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und darauf über etwas Natrium rectificirt. Es begann bei etwas unter 80° zu sieden und war bei 85° vollständig überdestillirt. Das Destillat war vollkommen farblos und besaß den charakteristischen angenehmen Geruch des reinen Benzols; aber es gelang uns nicht, dasselbe durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen. Wir haben uns jedoch auf eine andere Weise überzeugt, daß dieses Destillat nahezu reines Benzol ist, und daß das Erstarren desselben nur durch das Vorhandensein einer kleinen Menge einer niedriger siedenden Flüssigkeit verhindert wird. Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Benzols ist die, daß es, tropfenweise in eine Mischung von sehr concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen, schon in der Kälte vollständig in das prachtvoll krystallisirende Dinitrobenzol übergeht. Das Zersetzungsproduct der Trimesinsäure verhielt sich in dieser Hinsicht ganz genau wie reines Benzol. Es löste sich unter vorübergehender Dunkelfärbung leicht und vollständig in dem Säuregemisch auf, und als diese Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich ein fast farbloser Krystallbrei ab. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und darauf analysirt.

0,1505 Grm. gaben $0,236 \text{ CO}^2 = 0,06437 \text{ C}$ und $0,0345 \text{ H}^2\text{O} = 0,00383 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C ⁶	72	42,85	42,77
H ⁴	4	2,38	2,54
2 (NO ²)	92	54,77	—
	168	100,00.	

Die Verbindung besafs demnach genau die Zusammensetzung des Dinitrobenzols, und diesem glich sie auch in allen ihren Eigenschaften vollständig. Wir haben sie mit reinem, auf dieselbe Weise aus gewöhnlichem Benzol bereiteten Dinitrobenzol sehr sorgfältig verglichen, konnten aber keine Verschiedenheiten wahrnehmen. Beide Verbindungen krystallisirten aus Alkohol in denselben langen nadelförmigen Krystallen, und schmolzen, in Haarröhrchen neben einander an demselben Thermometer befestigt, völlig gleichzeitig bei 85 bis 86°.

Die beträchtliche Ausbeute an Dinitrobenzol und der Umstand, dafs dieses sofort in chemisch reinem Zustande erhalten wurde, machen es unzweifelhaft, dafs das flüssige Zersetzungsproduct der Trimesinsäure aus nahezu reinem Benzol besteht, und dafs demnach diese Zersetzung nach der Gleichung

verläuft.

Diese Zersetzung aber ist von erhöhtem wissenschaftlichem Interesse. Einerseits ist sie nämlich der Schlufsstein zu der Brücke, auf welcher man von den einfachsten Verbindungen der Fettkörpergruppe zu den Verbindungen der aromatischen Gruppe gelangen kann, denn das Benzol ist die Muttersubstanz für die letztere Gruppe und aus ihm lassen sich fast alle einzelnen Glieder derselben durch glatte Synthesen darstellen. Das Benzol aus der Trimesinsäure aber ist ein Derivat des Acetons, und alle Operationen, mittelst derer man vom Aceton bis zum Benzol gelangt, sind wirkliche, mit Gleichungen zu verfolgende und zum gröfsten Theil glatt verlaufende chemische Reactionen.

Andererseits aber wird durch diese Zersetzung die Constitution des *Mesitylens* und seiner Abkömmlinge in das hellste Licht gestellt. Die Trimesinsäure mufs danach ein wirkliches

Benzolderivat und zwar ein Benzol sein, in welchem drei Wasserstoffatome durch 3 Atome Carboxyl $\text{CO} \cdot \text{HO}$ ersetzt sind. Daraus aber folgt wieder, daß das Mesitylen ein wirkliches Trimethylbenzol ist, und daß den Hauptgliedern der Mesitylenreihe die folgenden Constitutionformeln zukommen:

Die Thatsache, daß alle diese Verbindungen von dem gleich zusammengesetzten Pseudocumol (dem im Steinkohlentheer enthaltenen und durch Synthese darstellbaren Trimethylbenzol) und dessen Abkömmlingen verschieden sind, läßt sich, wie schon Baeyer und Kekulé ausführlich dargelegt haben, durch eine ungleiche relative Stellung der einzelnen, den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atomcomplexe erklären.

Göttingen, März 1868.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Zürich.

VI. Ueber die Nitroprussidverbindungen;

von Dr. W. Weith, Privatdocent.

Die erste Notiz über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Ferrocyanverbindungen verdanken wir Gmelin. Er beobachtete, daß die dabei resultirende kaffeebraune Flüssigkeit mit alkalischen Schwefelmetallen zusammengebracht eine intensiv purpurrothe Färbung erzeuge. Es war indeß den